

Computersimulation und theoretische Modellierung
der Protonendynamik von Modellporen einer
Polymer-Elektrolyt-Membran

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Peter Commer

aus Bonn

Forschungszentrum Jülich, Jülich

2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Alexej Kornyshev

Korreferent: Prof. Christos N. Likos

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2003

Computer Simulations and Theoretical Modelling of Proton Dynamics of Model Pores of a Polymer Electrolyte Membran

Abstract

The proton transport in pore models of a polymer electrolyte membrane (PEM) is investigated by molecular dynamics (MD) computer simulations and continuum theory in order to understand the effects of molecular properties of the membrane on proton mobility. These investigations aim at making structural proposals for membrane design with the goal to achieve better performance of the membrane, specifically better proton conductivity and less permeation of other molecules, such as methanol and water. The proton diffusion is studied in a single pore, using a slab-like or cylindrical model. The models focus on the perfluorinated sulfonic acid ionomers, which are at present the material of choice in polymer electrolyte fuel cells (PEFC). The ionomers consist of a perfluorinated polymeric backbone with SO_3H -terminated side chains. The sulfonic acid dissociates upon sufficient water uptake into SO_3^- -groups on the polymer chain and protons in the aqueous subphase. The polymer subphase in the MD simulations is simplified as an excluded volume for water, in which pores of fixed slab-shaped or cylinder-shaped geometries are considered. The side chains are described as point charges, single SO_3^- -groups or realistic Nafion side chains or simplifications of it. The simulation of the proton transport in the aqueous phase utilizes a recently developed simplified version of an empirical valence bond (EVB) model, which describes the structural diffusion during proton transfer (Grotthuss mechanism) in a multiproton environment. The simulations were performed either at constant volume, or for small pores, at constant pressure.

The MD-simulations at constant volume with different models of the side chain showed the following trends for proton mobility: Proton mobility increases with increasing delocalization of the countercharge, which is distributed on the SO_3^- -group. Point-charges, which can be viewed as models for a weak acid, resulted in a proton mobility close to zero. Therefore side chains should contain strong acids (like SO_3H). Additionally, higher proton mobility follows with increasing delocalization of the negative charge into the side chain itself as well as increased head group or side chain motion.

With the simplified models, it is possible to achieve sufficiently long simulation times for a large number of simulations with different parameters, so that a profound knowledge of the dependence of proton mobility on water content can be investigated. The water content dependence shows a qualitative accordance with experimental trends. Moreover it can be concluded, that a membrane with low equivalent weight (EW) performs better (regarding conductivity).

One specific goal of the studies is to understand the possible molecular origin of the effect of water content on the activation energy (AE) and pre-exponential factor of proton conductivity, in comparison with experimental observations reported for Nafion, where a decrease of AE with increasing water content has been reported. It is found, that although the average proton diffusion coefficient is several times smaller in a narrow pore than in a wide water-rich pore, its AE (or temperature dependence) is almost unaffected by the pore width. This contradicts an earlier proposed conjecture that the sizable Coulomb potential energy barriers near the lattice of immobile point-like SO_3^- head groups increase the AE in a narrow pore. By a refinement of an existing mean field theory it is shown that such barriers become smeared out by thermal motion of the head groups and by the spatial charge distribution over their atoms. This effect strongly diminishes the variation of the AE with pore width, which is also found in the MD simulations. The pre-exponential factor for the diffusion process, however, decreases, indicating a limited number of pathways for proton transfer and the freezing out of degrees of freedom that contribute to the effective frequency of transfer. An insignificant increase of AE can be observed in simulations, where the thermal motion of the head groups freezes out with pore size. The slab-simulations at constant pressure show a slight trend towards higher AE for smaller pores, which is due to the proton being trapped between the negative charges of adjacent pore walls, thus giving a higher Coulomb barrier. With higher temperature (increasing pore size) this trap becomes less tight. This effect is not large enough to reproduce the experimentally observed AE-differences. It may thus be speculated, that there is at least another consecutive process, which can have, at low water content, a higher AE than proton motion and therefore becomes rate-determining. This process, which is not included in the model, is most likely related to the dynamics of the polymer and can involve the dynamic opening and closing of connections (bridges) between aqueous domains in the membrane at low water content.

The simulations at constant pressure with simplified Nafion-like side chains show that an increased size of the side chain results in an increased proton concentration in the bulk-like region (center) of the pore, where the mobility is found to be higher. At the same time, the concentration of methanol molecules in the pore, whose parasitic transport through the membrane is still one of the main drawbacks in direct methanol fuel cells (DMFC), shifts from the pore center into the CF_2 -meshwork of the sidechains, which represents a steric barrier for diffusion of methanol. A decreased permeation of methanol through the membrane is the consequence.

Abkürzungen

AE	Aktivierungsenergie
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EW	Equivalent Weight (Äquivalentgewicht, in g trockenes Polymer pro Mole von Ionenaustauschplätzen)
LJ	Lennard-Jones
M	Mol/Liter
MeOH	Methanol
MD	Molekulardynamik
MPB	modifizierte Poisson-Boltzmann ...
PB	Poisson-Boltzmann
PEFC	Polymer-Elektrolyte-Fuel-Cell
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PFSI	perfluorierte, schwefelsaure Ionomere
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC)	5
2.1	Brennstoffzelle als Energiewandler	5
2.2	Die Polymermembran	7
2.2.1	Membranmaterialien der PEFC	9
2.2.2	Phasentrennung und Morphologie der PFSI	11
2.2.3	Wasseraufnahme der PEM	15
2.2.4	Diffusionskoeffizient, Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie	16
3	Methoden und Modelle	19
3.1	Statistische Mechanik	19
3.1.1	Mikrokanonisches Ensemble und Integrator	20
3.2	MD-Techniken	25
3.2.1	Propagation der Teilchen- und Geschwindigkeitskoordinaten	25
3.2.2	Periodische Randbedingungen	26
3.2.3	Potentiale	27
3.2.4	Thermostatisierung	31
3.3	Simulation bei konstantem Druck	32
3.3.1	Einleitung	32
3.3.2	Druck als Mittelwert	33
3.3.3	Herleitung von p_{ext} in periodischen Systemen	34
3.3.4	Bewegungsgleichung des Volumens	37

3.4	Molekülmodelle	39
3.4.1	Wassermodell	39
3.4.2	Hydronium-Ion	40
3.4.3	Nafion (Porenmodelle)	42
3.4.4	Methanol	46
3.5	Protonentransfermodell	46
3.5.1	Protonentransfer in Wasser	46
3.5.2	Protonentransfer-EVB-Modell von Walbran und Kornyshev	48
4	Simulationen im mikrokanonischen Ensemble	53
4.1	Schichtporen	53
4.1.1	Modellierung chemischer Eigenschaften der Seitenkette	53
4.1.2	Verteilung von Protonenzuständen	55
4.1.3	Dichteprofile	58
4.1.4	Ladungsdichten	60
4.1.5	Protonenmobilität	63
4.2	Schichtporen unterschiedlichen Wassergehalts	64
4.2.1	Protonendiffusion D und Porenleitfähigkeit Σ_p	65
4.2.2	Aktivierungsenergien	70
4.3	Zylinderporen	74
4.3.1	Dichteprofile	75
4.3.2	Zundelkomplex	76
4.3.3	Protonendynamik	77
4.4	Zusammenfassung	78
5	Poisson-Boltzmann-Theorie	81
5.1	Einfache Poisson-Boltzmann-Gleichung	81
5.1.1	Einbindung eines Form- und Debye-Waller-Faktors in die PB- Gleichung	82
5.1.2	Einfluß der Faktoren auf den Potentialverlauf	84

5.1.3	Vergleich mit MD-Daten	86
5.1.4	Diskussion	88
5.2	Modifizierte Poisson-Boltzmann Gleichung	88
5.2.1	Gittergasmodell	89
5.2.2	Potentialverlauf in der Pore	91
5.2.3	Dichteprofile	92
5.3	Leitfähigkeit für Schichtporen	95
5.3.1	Aktivierungsenergien	97
5.4	Zusammenfassung	98
6	Simulationen im NPH-Ensemble	101
6.1	Schichtporen	101
6.1.1	Volumenausdehnung	102
6.1.2	Dichteverteilungen	102
6.1.3	Wasserstruktur	106
6.1.4	Orientierung des Zundelkomplexes und Verteilung der Zundelzustände	107
6.1.5	Aktivierungsenergien	110
6.1.6	Wasserdiffusion	112
6.1.7	Zusammenfassung	114
6.2	Methanolpermeation in Schichtporen	115
6.2.1	Dichteprofile	118
6.2.2	Dynamik	124
6.2.3	Zusammenfassung	126
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
A	Anhang	133
A.1	Beitrag der langreichweitigen Wechselwirkungen zum externen Druck . . .	133
A.2	Virialanteile aus der Ewaldsumme	135
B	Anhang	137

B.1	Lennard-Jones-Potential im Innern eines Zylinders	137
C	Anhang	139
C.1	Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung für Schichtporen	139
C.2	Modifizierte Poisson-Boltzmann Theorie	144
C.3	Approximative analytische Lösung	145
C.3.1	Ergebnisse	148
	Literaturverzeichnis	151

Einleitung und Aufgabenstellung

1

Die Polymerelektrolytmembran (PEM) ist eine Schlüsselkomponente in der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC, engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell) [10, 42]. Unter der Vielzahl von Brennstoffzellentypen [54] ist die PEFC eine vielversprechende Variante für den mobilen Einsatz, also etwa in emissionsfreien Fahrzeugen oder tragbaren Anwendungsgeräten. Die Membran in einer PEFC muss hohen Anforderungen genügen: Hohe Temperaturbeständigkeit (typische Betriebstemperaturen: 80°-150°) und mechanische Stabilität, hohe Leitfähigkeit (nicht unter 0.1 S cm⁻¹) sowie Undurchlässigkeit für den Brennstoff (Methanol, molekularer Wasserstoff). Trotz bestehender Mängel, insbesondere in der Brennstoff-Permeation, sind die zur Zeit vielversprechendsten Materialien für die Anwendung als PEM die perfluorierten, schwefelsauren Ionomere¹ (PFSI).

Um die dynamischen Vorgänge in einer protonenleitenden Membranpore auf atomarer Ebene zu verstehen, bietet sich die Methode der klassischen *Molekulardynamik*(MD)-Simulation an. MD-Simulationen sind ein statistisch-mechanisches Verfahren zur Generierung von Konfigurationen (Zuständen) im Phasenraum des betrachteten chemischen oder physikalischen Systems.² Diese rechnergestützte Methode erlaubt es, strukturelle und dynamische Eigenschaften von Materialien, welche experimentell oder durch Beschreibung einer Theorie nicht oder nur schwer zugänglich sind, anhand der Struktur und Dynamik eines mikroskopischen Modells zu untersuchen (simulieren).

Aufgrund der großen Bedeutung des *Protonentransports* in wässriger Umgebung wurden dazu unterschiedliche Modelle für die Untersuchung in Computersimulationen entwickelt. Im folgenden seien die im Kontext dieser Arbeit wesentlichen Ansätze kurz aufgeführt: Für Einzelstudien³ wurden vielfach quantenmechanische Verfahren angewendet, welche sich aber wegen ihres im Vergleich zur klassischen Molekulardynamik wesentlich höheren Aufwands nicht für eine Vielzahl vergleichender Untersuchungen eignen. Protonentransfer in flüssigem Wasser (genauer: solvatisiert in 32 Wassermolekülen unter periodischen

1. Ein Ionomer ist ein Polymer, in dem ionische Bindungen zwischen den Ketten und kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Elementen innerhalb der Kette herrschen.

2. Die Generierung von Zuständen unter physikalisch sinnvollen Bedingungen wird auch kurz als *sampling* bezeichnet.

3. hier: ein an wenigen Wassermolekülen hydratisiertes Proton

Randbedingungen) wurde von Marx, Parinello und Mitarbeitern mit Hilfe des rechenaufwendigen *Car-Parinello*⁴-Verfahrens studiert [60, 61, 97].

Das von Seifert und Mitarbeitern entwickelte stärker approximative Tight-Binding-Verfahren [33, 81] basiert ebenfalls auf der DFT, benötigt jedoch weniger Ressourcen als das Car-Parinello-Verfahren. Untersuchungen zum Protonentransport in Perowskiten [63] und Imidazolmolekülketten [64] wurden damit durchgeführt.

Mit Hilfe eines erweiterten EVB-Modells⁵ untersuchte Vuilleumier und Borgis die klassische Dynamik eines Überschussprotons, dargestellt als $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster, in Wasser [104]. Ebenfalls auf dem EVB-Ansatz aufbauend, entwickelten Schmitt und Voth ein Multistate-EVB-Modell [86], mit dem sie die Trajektorie eines Protons in einer Wasserumgebung [87] bzw. in schwach(stark)-konzentrierten Säuren in wässriger Lösung [19] untersuchten. Das Proton wird dabei als Eigenkomplex H_9O_4^+ dargestellt (siehe dazu auch Abschnitt 3.5.2). Paddison und Mitarbeiter optimierten mit ab initio Hartree-Fock- und Verfahren der DFT-theorie die chemische Struktur einer Nafionseitenkette bzw. ähnlicher Molekülen wie Trifluormethan-Sulfonsäure und Di-Trifluormethan-Ether-Fragmenten mit jeweils einem Wassermolekül [74, 75]. Um das Konformationsverhalten der Seitenkette zu studieren, wurden MD-Simulationen mit diesen optimierten Geometrien durchgeführt. In [73] untersuchten Paddison et al. den Protonentransfer in wassergefüllten, zylindrischen Poren mit Hilfe eines Nichtgleichgewichtsmodells der statistischen Mechanik, welches einen effektiven Reibungskoeffizienten für Hydroniumionen unter Berücksichtigung einer inhomogenen, anionischen Ladungsverteilung auf den Porenwänden angibt. Dabei sind Poren des Nafions [72] sowie Polyetherketone (PEEKK, PEEK) modelliert [76]. Eine Unzulässigkeit dieses Modells beinhaltet eine stark approximierte Näherung von Punktladungs-Dipol-Wechselwirkungen, was keinen wirklichen molekularen Einblick erlaubt.

Vishnyakov und Neimark untersuchten mit Hilfe der klassischen MD die Konformationseigenschaften von perfluorsulfonierten Oligomeren, welche Fragmente von Nafionmembranen repräsentieren. Kürzere Oligomere in Lösung mit Wasser oder Methanol [98] bzw. Mischungen [100] zeigten dabei jeweils verschieden ausgebildete Konformationen sowie chemische Bindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Methode der klassischen Molekulardynamik das Diffusionsverhalten der freien Ladungsträger (hier: Protonen) in ausgewählten Modellpo-

4. Bei dieser von R. Car und M. Parinello entwickelten MD-Methode werden die Wechselwirkungen zwischen Atomen “on-the-fly” auf Basis der quantenmechanischen Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet [13].

5. Der EVB-Ansatz wird in Abschnitt 3.5.2 erläutert.

ren einer PEM untersucht. Aus den Leiteigenschaften einer Einzelpore können Aussagen zum Leitverhalten der gesamten Membran getroffen werden. Eine Modellpore bezeichnet dabei eine wässrige Protonenlösung in einer Nafionumgebung. Dabei stand die Untersuchung der Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens von strukturellen und chemischen Details der Pore im Vordergrund, mit dem Ziel, molekulare Details angeben zu können, welche sich günstig auf die Leiteigenschaften auswirken. Die Simulation von Systemen, welche eine große Anzahl langkettiger Polymere beinhaltet, ist mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. In der vorliegenden Arbeit wurden solche Systeme jedoch nicht simuliert, da die Untersuchung der Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften der Pore von bestimmten ausgewählten Parametern im Vordergrund stand. Dies erforderte eine Vielzahl von Simulationsruns. Es wurden Porenmodelle verwendet, welche die Struktur der Polymermatrix nur vereinfacht wiedergeben (Die genaue Beschreibung der Porenmodelle ist in Abschnitt 3.4.3 gegeben). Aussagen zum Moleküldesign der PFSI zwecks Optimierung der Leiteigenschaften der Membran sind daher nur bedingt möglich und betreffen nur qualitative Eigenschaften. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erleichtert dies jedoch die Simulationen komplexerer Strukturen, die gegenwärtig im Rahmen einer Diplomarbeit im IWW-3 durchgeführt werden [88]. Neben den MD-Simulationen werden theoretische Aspekte zur Protonendynamik in Modellporen erarbeitet. Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Kapitel 2 zeigt kurz die Funktionsweise einer Brennstoffzelle auf. Die wichtigsten PEM-Materialien und ihre im Zusammenhang dieser Arbeit wichtigsten Eigenschaften werden ebenso erörtert. In **Kap. 3** werden zunächst die Grundlagen der Molekulardynamik-Methode vorgestellt. Ebenso wird das hier verwendete, auf dem EVB-Modell aufbauende Protonentransfermodell [105] erklärt, womit der Protonentransport in Multi-Protonen-Systemen simuliert werden kann. Im Gegensatz zu anderen Modellen [19, 87, 104] erlaubt dieses Protonenkonzentrationen, wie sie in Brennstoffzellen-Membranen üblicherweise vorkommen. Zusätzlich ist hier eine in dieser Arbeit verwendete Simulationsmethode bei konstantem Druck [108, 109] vorgestellt, welche sich im Laufe der MD-Untersuchungen insbesondere für kleine Poren als sinnvoll herausstellte. **Kapitel 4** beinhaltet die Simulationsergebnisse der Simulationen bei konstantem Volumen (mikrokanonisches Ensemble). Der Einfluß chemischer und physikalischer Eigenschaften der PFSI-Seitenketten auf die Protonenmobilität in Schicht- sowie Zylinderporen ist hier untersucht worden. Weitere systematische Untersuchungen befassen sich mit der Abhängigkeit des Protonendiffusionskoeffizienten vom Wassergehalt und der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit in Arrheniusdarstellung läßt Schlüsse auf die Aktivierungsenergie des Protonentransferprozesses in der Pore zu. Die in Kap. 4 beschriebenen Temperaturabhängigkeiten der Protonenmo-

bilität standen teilweise im Widerspruch mit den Resultaten, welche aus einer *Mean-Field*-Theorie [30] für diese Porengeometrie gefolgert werden können. Daher wurde in **Kap. 5** eine Verfeinerung der Mean-Field-Theorie für einfache Porengeometrien durchgeführt, um einen erneuten Vergleich anzustellen und eine theoretische Bestätigung der Simulationsergebnisse zu erhalten. Die Simulationsergebnisse der MD-Methode bei konstantem Druck sind in **Kap. 6** beschrieben. Analoge Simulationsstudien wie in Kap. 4 konnten damit auch für sehr viel kleinere Porendurchmesser in physikalisch sinnvoller Weise durchgeführt werden. Zu Kapitel 4 analoge Simulationsergebnisse sowie Ergebnisse zur *Methanolpermeation* in Schichtporen sind hier beschrieben. Eine abschließende Zusammenfassung mit Ausblick finden sich in **Kap. 7**.

Polymer-Elektrolyt- Brennstoffzellen (PEFC)

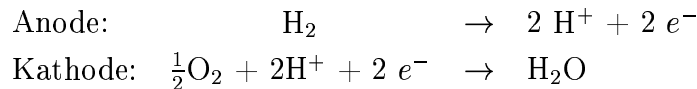
2

2.1 Brennstoffzelle als Energiewandler

Die Oxidation des Wasserstoff (H_2) wird durch die formale Gesamtreaktion



beschrieben, mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -286.9 \text{ kJ/mol}$ [5]. In einer Brennstoffzelle läuft diese stark exotherme Reaktion kontrolliert ab. Dies geschieht durch räumliche Trennung der beiden katalytischen Teilreaktionen



in der Membran und ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Ein elektrischer Widerstand im geschlossenen Stromkreislauf von Kathode und Anode kann einen Großteil der Reaktionsenergie in elektrische Arbeit umwandeln. Der theoretische Anteil elektrischer Energie entspricht der *freien Reaktionsenthalpie* ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (2.2)$$

Dabei bedeutet T die Temperatur. Die Entropieänderung ΔS ist bei der Reaktion (2.1) negativ, da die Zahl der translatorischen Freiheitsgrade von links nach rechts abnimmt. Die Gleichgewichtsspannung einer Zelle kann über

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{n_e F} \quad (2.3)$$

berechnet werden. Mit $\Delta G = -241 \text{ kJ/mol}$ [5] für (2.1) resultiert 1.23 V. Dabei ist n_e die Zahl der übertragenen Elektronen ($n_e = 2$ in Glg. 2.1) und $F = 96487 \text{ C/mol}$ die Faraday-Konstante. In der Realität ist das Zellenpotential jedoch während des Betriebs herabgesetzt durch ohmsche Verluste beim Protonentransport durch die ionenleitende Membran, Überspannungen an den Elektroden und durch Bildung eines Mischpotenti-

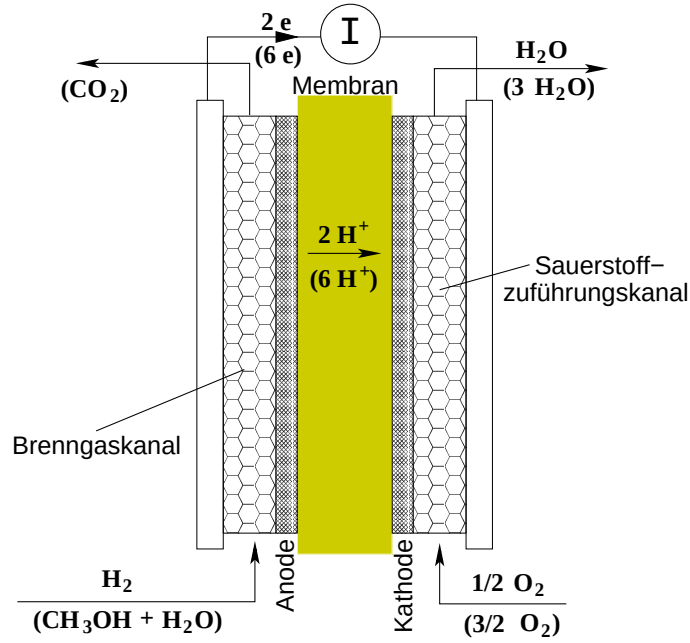


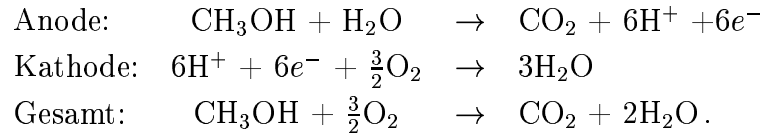
Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau und Gaszuführung einer PEFC (mit Methanol: DMFC). Die Katalysatoren sind durch ein Kohlenstoffgewebe elektrisch mit den stromleitenden Brennstoffkanälen verbunden. Am anodenseitigen Katalysator findet die Oxidation des molekularen Wasserstoffs (bzw. Methanols im Falle der DMFC) statt; an der davon durch die Membran räumlich getrennten Kathode die katalytische Reduktion des Sauerstoffs. Die Membran stellt für die positiv geladenen Wasserstoffionen einen Leiter dar, während sie für die kathodenseitig entstehenden negativen Ionen undurchlässig ist.

als an der Kathode [22]. Überspannungen entstehen durch eine ungleichmäßige (und im Betrieb unzureichende) Brennstoff- bzw. Sauerstoffversorgung an den Elektroden sowie durch endliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Bildung von Mischpotentialen hängt mit der Diffusion des Brennstoffs durch die Membran zusammen, was dazu führt, daß die anodenseitige katalytische Reaktion auch an der Katalysatorschicht der Kathode stattfindet und dort das negative Potential erhöht. Insgesamt sinkt also $|U_0|$. Der theoretische *reversible Wirkungsgrad* η_{rev} wird über die Gleichung

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-n_e F U_0}{-n_e F U_0 + T \Delta S} \quad (2.4)$$

berechnet und beträgt je nach äußeren Bedingungen wie Luftfeuchtigkeit, Druck und Temperatur 83-95%.

Statt reinem Wasserstoff kann auch *Methanol* als Brennstoff dienen:



Verbunden mit einer positiven Entropiezunahme ergibt sich $\Delta G = -700.5 \text{ kJ/mol}$ ($\Delta H = -726.5 \text{ kJ/mol}$) [5]. Mit $n_e = 6$ folgt $U_0 = 1.21 \text{ V}$. Ein derartiger Brennstoffzellentyp wird als DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) bezeichnet. Bei typischen Betriebstemperaturen von ca. 80°C bieten sich auch hier saure Polymerelektrolyte mit ihren guten ionischen Leitfähigkeiten als Membrankomponente an. Der Betrieb der DMFC kann entweder mit flüssigen Methanol/Wasser-Mischungen bei Temperaturen zwischen 60 und 90°C oder mit analogen dampfförmigen Gemischen bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C erfolgen. Dabei wird der Brennstoff in einem Kreislauf durch die Anodenkammer zirkuliert und das entstehende CO_2 abgetrennt. Der Kathode wird O_2 bzw. Luft überstöchiometrisch zugeführt.

2.2 Die Polymermembran

In einer PEFC (und DMFC) dienen Polymerfolien als Separator zwischen Anode und Kathode. Im befeuchteten Zustand sind diese protonenleitend. Brennstoffzellen mit Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) zeichnen sich durch folgende Vorzüge aus:

- Hohe Leistungsdichten ($0.5\text{-}1.0 \text{ W/cm}^2$), wodurch eine kompakte Bauweise und reduzierte Materialkosten (Katalysatoren, Elektroden) möglich sind. Die Edelmetallbelegung bei der PEFC konnte bereits auf 0.1 bis 0.3 mg/cm^2 reduziert werden¹ [45].
- Betriebstemperaturen unter 100°C , damit kurze Aufheizphase. Bei Raumtemperatur stehen bereits 50% der maximalen Leistung zur Verfügung. Die typische Betriebstemperatur beträgt etwa 80°C .
- Hohe Betriebsspannungen ohne Leck- und Kurzschlußströme möglich (Zellenspannung $\sim 0.5 \text{ kV}$).
- Modularer Aufbau. Durch Zusammenschluß wiederholbarer Zelleneinheiten zu einem *Stack* kann die Leistung angepasst werden. Dabei sind die Zellen in Rei-

1. In der DMFC betragen die Kat.belegungen 3 bis 4 mg/cm^2 , für hohe Leistungen bis zu 8 mg/cm^2 . Sie sind höher als bei der PEFC, da das flüssige Methanol leichter durch die Membran diffundiert als gasförmiger H_2 (Mischpotentiale größer) und letzterer eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Oxidation am Katalysator besitzt.

he geschaltet. Am Forschungszentrum Jülich konnte bereits ein Stack einer DMFC mit 2.5 kW Leistung (bestehend aus 135 Zellen) in der Größe einer gewöhnlichen Autobatterie realisiert werden [23, 24].

- Hohe Dynamik im Betrieb von 0 bis Vollast. Es besteht eine hohe Überlastfähigkeit. An- und Abfahren erfolgt einfach und schnell.

Die Schlüsselvariable für die Funktion einer PEM ist der *Wassergehalt*. Die ca. 0.1 mm dicke protonenleitende Elektrolytfolie hat im Betriebszustand einen Wassergehalt zwischen 20 und 40 % und eine spezifische Leitfähigkeit von etwa 0.1 S cm^{-1} . Voraussetzung für eine gute Leitfähigkeit ist ein ausreichender Wassergehalt. Nachteile der PEFC (und DMFC) zeigen sich vor allem bei folgenden Aspekten:

- *Komplizierte Drei-Phasen-Struktur* der Elektroden, bestehend aus dem Elektrodenmaterial (Pt-Kohle), dem Elektrolyt (Polymer) und den Gasporen. Die Komposition sowie Dimensionierung dieser Struktur ist eine technisch herausfordernde Aufgabe.
- Vermehrte *Katalysator-Kontamination* bei niedrigen Betriebstemperaturen. Beispielsweise können Verunreinigungen von 100 ppm Kohlenmonoxid im Brennstoff bereits zur Besetzung des Platins mit diesen Fremdmolekülen führen. Dies erfordert entweder eine hohe Reinheit des Brennstoffes oder dessen Vorbehandlung um Katalysatorgifte zu eliminieren.
- *Inhomogene Wasserverteilung* in der Membran. Aufgrund der Ionenbewegung in der Membran werden Wassermoleküle durch die Membran mitgeführt (*Drag*). Dieser *elektroosmotische Effekt* kann zu einer Wasserverarmung im Bereich der Anode führen, was die Leitfähigkeit herabgesetzt. Zusätzlich bewirkt der Drag eine Ansammlung von Wasser im Bereich der Kathode, so daß die poröse Struktur überflutet werden kann. Die Katalysatoraktivität und der Sauerstoffzufluß ist dadurch herabgesetzt, was das Zellenpotential verringert.
- Durch die Elektroosmose in der Membran findet eine Mitführung des Brennstoffs statt (Methanol- bzw. H_2 -permeation), dadurch Mischpotentialentstehung an der Kathode.

2.2.1 Membranmaterialien der PEFC

Die für Kationen durchlässigen Membranen müssen im Anwendungsbereich der PEFC folgenden Bedingungen genügen:

- Hohe protonische Leitfähigkeit für hohe Leistungsdichten.
- Elektrochemische sowie chemische Langzeitstabilität, insbesondere an den mit Reduktions- bzw. Oxidationsprozessen belasteten Grenzschichten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA, engl.: Membrane Electrode Assembly).
- Niedrige Permeation von undissoziierten Brennstoffgasen (Methanolpermeation).
- Mechanisch stabiles Verhalten, welches auch ein kontrollierbares Anschwellverhalten beim Befeuchten der Membran beinhaltet.
- Thermische Stabilität.

Die zur Zeit vielversprechendsten Materialien im Bereich der PEM sind die perfluorierten, schwefelsauren Ionomere² (PFSI). Sie bestehen aus einer Polytetrafluorethylen-Hauptkette, an welcher in regelmäßigen Abständen, mit Sulfonatgruppen terminierte Perfluorvinylether-Seitenketten angelagert sind. Im Bereich der Chlor-Alkali-Industrie werden PFSI sowie kohlenstoffsäure Ionomere aufgrund ihrer hohen ionischen Selektivität und ionischen Leitfähigkeit erfolgreich eingesetzt. Durch ihre gute Temperaturbeständigkeit sowie hohe mechanische Stabilität sind perfluorierte Kohlenwasserstoffe auch für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet, was den mit dem Einsatz der Fluorchemie verbundenen hohen Kostenaufwand im Syntheseprozess rechtfertigt [38]. Der Einsatz als Membran in einer PEFC ist jedoch mit einigen noch ungelösten Schwierigkeiten verbunden. Diese beinhalten vor allem die Durchlässigkeit für Methanol bzw. molekularen Wasserstoff. Bei der direkten Rekombination mit Sauerstoff an der Kathode senkt dies die Betriebsspannung und zusätzliches Wasser reichert sich im Bereich der kathodischen Katalysatorschicht an. Damit der Sauerstoffzufluß nicht blockiert wird, muss dieses schneller abgeführt werden. Zudem ist die chemische Langzeitstabilität an den Grenzflächen zum Katalysator aufgrund der dort auftretenden Reduktions- bzw. Oxidationsprozesse nicht bei allen eingesetzten Polymeren gewährleistet.

2. Ein Ionomer ist ein Polymer, in dem ionische Bindungen zwischen den Ketten und kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Elementen innerhalb der Kette herrschen

Name	n	m	Patentinhaber
Nafion	1	2	DuPont
Aciplex-S	1	3	ASAHI
DOW	0	2	Dow Chem.

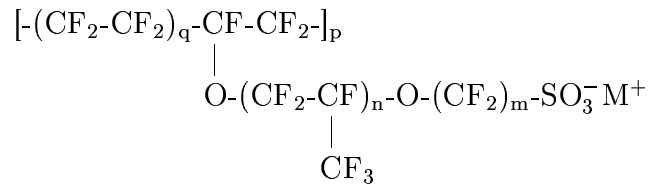


Tabelle 2.1: Strukturformeln der Polymere von perfluorierten, schwefelsauren Ionomeren (PFSI) und deren Hersteller.

Trotz all dieser Nachteile setzt das 1962 von DuPont de Nemours entwickelte PSFI Nafion® bis heute die Maßstäbe, an denen sich die Membran-Neuentwicklungen für die Brennstoffzellentechnik orientieren. Auch die in dieser Arbeit verwendeten MD-

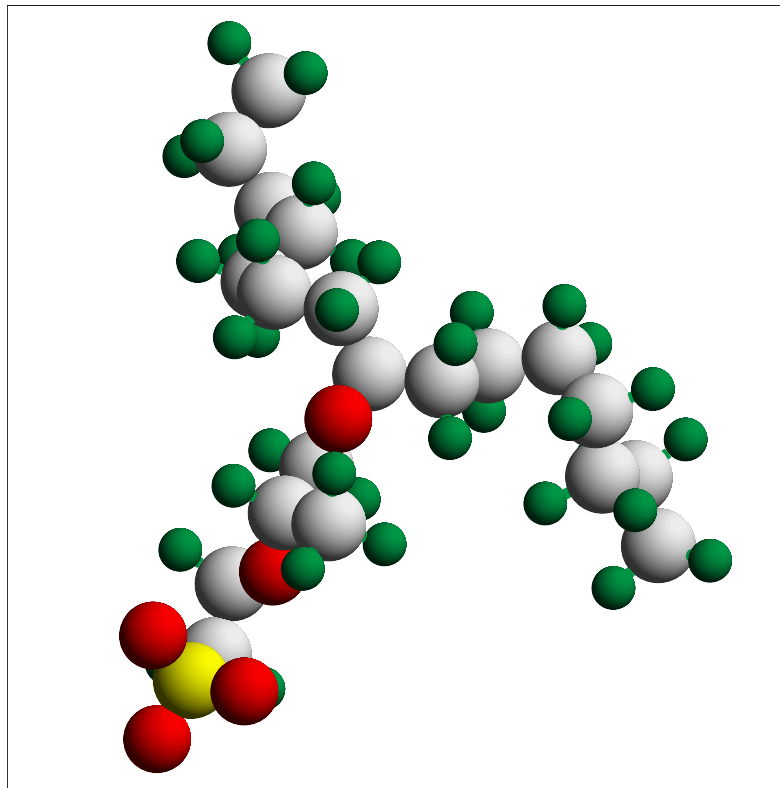
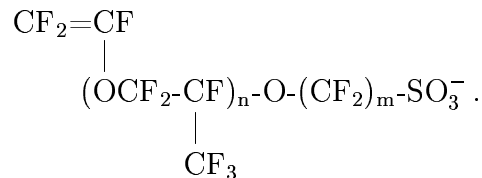
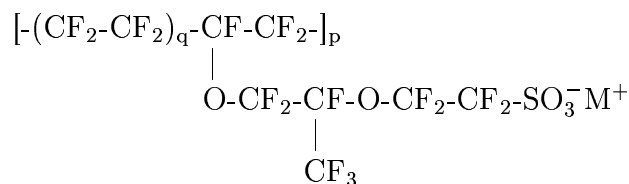


Abbildung 2.2: Die aus einer MD-Simulation erhaltene Struktur des Nafion 117-Monomers.

Strukturmodelle einer Membran basieren auf der chemischen Struktur des Nafions. Die Herstellung der Ionomere geschieht durch Copolymerisation von Tetrafluorethylen (TFE) $F_2C=CF_2$ und Perfluorvinyl-Ethern



Die Länge der Seitenkette bestimmt sich durch $n = 0 - 2$ und $m = 1 - 4$. Im Falle des synthetisierten Nafion-Polymers lautet die Strukturformel



mit der Gegenladung M^+ (H^+ , Li^+ , Na^+). Die Dichte ionischer Ladungen kann durch Angabe des Äquivalentgewichts³ (EW) abgeschätzt werden. Beispielsweise besitzen die Folien des häufig verwendeten Nafion 117 ein Äquivalentgewicht von 1100 g pro Mol ionischer Gruppen (dies entspricht $q=6.5$ in obiger Strukturformel). Zusätzlich ist in dieser Bezeichnung die Dicke des Polymerfilms mit 7 mil angegeben, was etwa $175 \mu m$ entspricht.⁴ Abbildung 2.2 zeigt das mit einer MD-Simulation in der Gasphase equilibrierte Monomer des Nafion 117. In Tabelle 2.1 sind weitere ähnliche Monomere aufgelistet, welche sich als erfolgversprechende Membranmaterialien herausstellten.

2.2.2 Phasentrennung und Morphologie der PFSI

Die besonderen Eigenschaften der schwefelsauren Polymerelektrolytmembran hängen mit ihrer komplexen Nanostruktur zusammen. Das Gemisch des Polymerelektrolyts mit Wasser oder anderen hydrophilen Lösungsmitteln ist ein nanophasensepariertes Material mit wässrigen und polymeren Bereichen [99]. Die Vernetzung der Polymerketten untereinander ist schwach ausgeprägt, was sich auch durch ein ausgeprägtes Schwellverhalten beim Befeuchten der Membran bemerkbar macht. Das Polymergerüst bildet die hydrophobe Phase, während sich die hydrophile Phase aus den an den Seitenketten fixierten

3. Das Äquivalentgewicht ist definiert als Molmasse des Polymers pro Mol ionischer Gruppen (SO_3^- -Gruppen für Nafion)

4. 1 mil = 1/1000 Zoll $\approx 25 \mu m$

SO_3^- -Gruppen, den mobilen kationischen Gegenladungen (hier: Protonen) und adsorbierten Wassermolekülen zusammensetzt. Voraussetzung für eine gute Protonenleitfähigkeit ist ein zusammenhängendes Netzwerk dieser Phase im gesamten Polymer (Perkolation⁵). Dabei können die Perkolationseigenschaften dynamischer Natur sein. Die schlechte Leitfähigkeit trockener Poren wird auf eine unregelmäßige Wasserverteilung zurückgeführt, d.h. sich in trockenen Membranen bildende isolierte Wassercluster sind durch hydrophobe Bereiche voneinander getrennt.

Die komplexe Struktur der Nanophasen erschweren experimentelle Untersuchungen zur Morphologie der sich ausbildenden Mikrophasen. Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimenten (“Small Angle X-ray Scattering” (SAXS)) [37,40] und Neutronenstreuexperimenten (SANS) [25,41,82] deuten auf zylinder-ähnliche Wasserkanäle innerhalb der Membranstruktur hin. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Membranstruktur gewöhnlich nicht im Gleichgewicht ist, sondern einer Hysterese im Hydrierungs-Dehydrierungszyklus unterliegt. Das heißt, Messergebnisse hängen stark von Präparationsbedingungen ab.

5. Für ein Modell der Perkolationstheorie mit Bezug auf Poren und Kanäle in PEMs siehe auch [29]

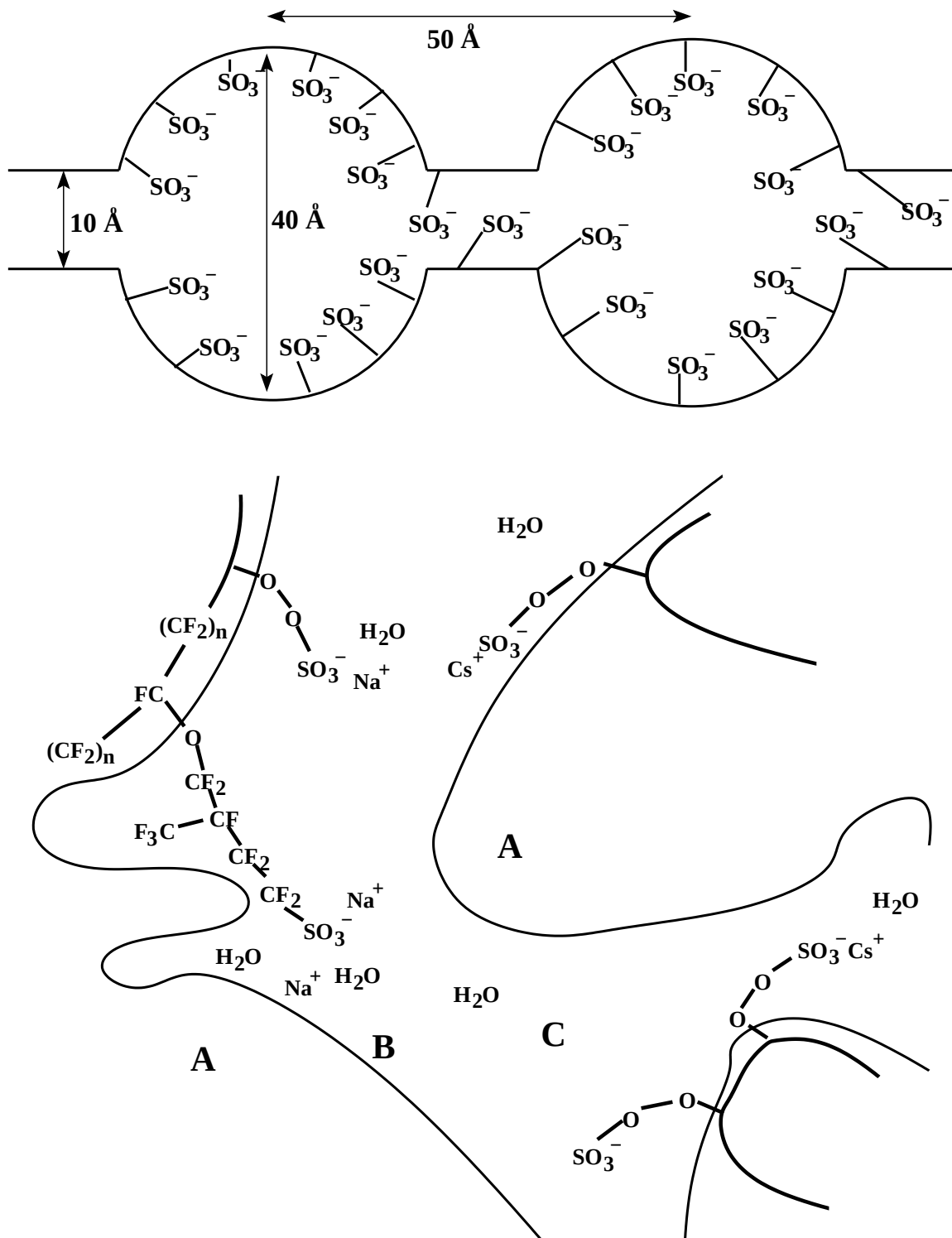


Abbildung 2.3: Zwei die Struktur der Mikrophasen in einer Nafionmembran beschreibenden Modelle.

Oben: Das von Gierke et al. vorgeschlagene Modell invertierter Mizellen, welche durch wasserführende, zylindrische Kanäle miteinander verbunden sind [40].

Unten: Modell von Yeager et al., welches drei Regionen A, B und C im Ionomer-Wasser-Gemisch ohne eindeutige Geometrie beschreibt [110].

Zwei die Morphologie beschreibende Modelle haben sich herauskristallisiert: Das erste wurde 1981 von Gierke et al. [40] vorgeschlagen und nennt wassergefüllte, sphärische Mizellen als Einheiten der Membranstruktur (Abb. 2.3 oben), welche in die hydrophobe Matrix des Polymers eingebettet sind. Die Mizellen sind untereinander durch etwa 10 Å weite zylindrische Kanäle verbunden und haben je nach Wassergehalt einen Durchmesser von 25 bis 40 Å.

Ein weiteres von Yeager und Steck [110] vorgeschlagenes Modell löst sich von einer mehr oder weniger definierten Geometrie und definiert drei Regionen im Polymer, welche die Transporteigenschaften der Membran bestimmen (Abb. 2.3 unten). Die Fluorkohlenstoffketten des Polymers definieren dabei Region A. Region C setzt sich aus den Sulfonatgruppen, absorbiertem Wasser und eventuellen ionischen Gegenladungen zusammen. Die Seitenketten, ein geringer Teil absorbierten Wassers, einige Sulfonatgruppen, welche nicht Bestandteil eines Clusters sind, sowie ein Anteil an Gegenladungen bilden Region B. Aus der Selbstdiffusion von Wasser, Natrium- und Cäsiumionen als Funktion der Temperatur und des Wassergehalts der Membran, sowie spektroskopischen Untersuchungen schloß man, daß die Regionen B und C die bevorzugten Aufenthaltsbereiche der Kationen sind, während die Polytetrafluorethylen-Matrix (PTFE-Matrix) den für Ionenaustausch inaktiven Bereich darstellt. Mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten konnten in letzterem sogar kristalline Bereiche ausgemacht werden [82].

Die Untersuchung der Morphologie eines Nafion-Wasser-Phasengemischs mit Hilfe molekuldynamischer Simulationen wurde in dieser Arbeit nur ansatzweise durchgeführt. Nach langen Equilibrierungszeiten entstehen miteinander verbundene Wassercluster. Eine sphärische bis zylindrische Geometrie der hydrophilen Phase mit der oben beschriebenen Mizellenstruktur konnte beobachtet werden. Detailliertere Ergebnisse dazu finden sich in [88].

2.2.3 Wasseraufnahme der PEM

Die guten Leiteigenschaften einer Nafionmembran ergeben sich aus der Fähigkeit, eine große Menge von Wasser in die Polymermatrix einzubinden. Zur Beschreibung des Wassergehalts dient der Wert

$$\lambda = \frac{\text{Zahl der Wassermoleküle}}{\text{Zahl der ionischen Gegenladungen}}. \quad (2.5)$$

Bei kleinen λ -Werten ($\lambda \sim 0 \dots 5$) hydratisiert das in die Membran absorbierte Wasser zunächst die SO_3^- -Gruppen. Durch die Nähe zu den hydrophoben PTFE-Hauptketten ist die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül im Vergleich zu *freiem Bulk-Wasser* herabgesetzt. Die höhere Polarisierung der H_2O -Moleküle verursacht hier jedoch stärker ausgebildete H-Brücken. Die Hydratisierung der Membran findet schon nach dem Herstellungsprozess mit dem in der Luft vorhandenen Wasserdampf statt. Bei weiterer Zugabe von Wasser beginnt die Membran anzuschwellen, wobei sich die Mobilität der Wassermoleküle derjenigen in Bulkwasser annähert [101].

Abbildung 2.4 enthält die von Zawodzinski et al. experimentell bestimmten Wasser-Selbstdiffusionskoeffizienten (links) sowie die Membranleitfähigkeit (rechts) einer Nafionmembran als Funktion des Wassergehalts [112]. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Wassermolekülen in Wasser ($2.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 25° C) wird selbst bei einer maximalen Befeuchtung von $\lambda = 22$ nicht erreicht. Dies ist auf die Tortuosität des Diffusionspfades

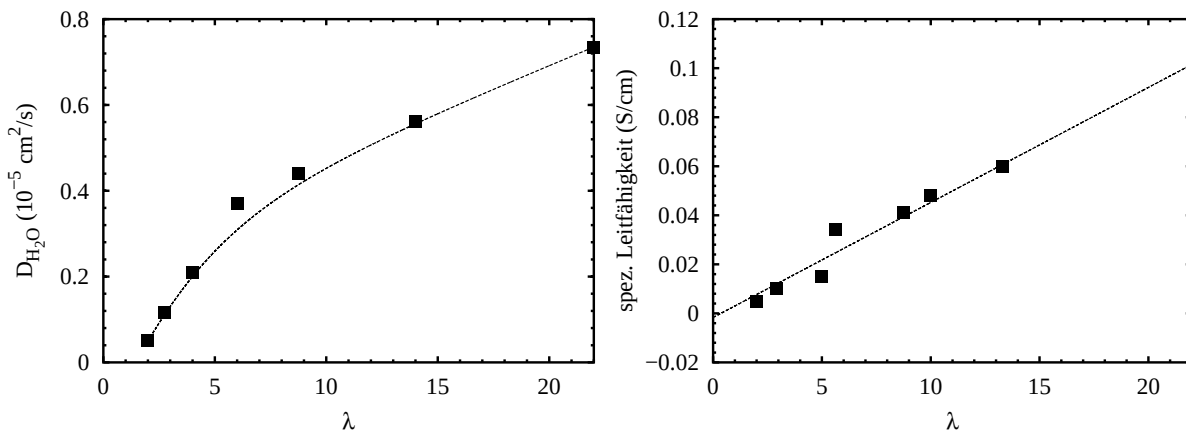


Abbildung 2.4: Experimentell bestimmte Wasser-Selbstdiffusionskoeffizienten (links) und Membranleitfähigkeit (rechts) als Funktion der Hydratisierung λ . Verwendet wurde Nafion 117 bei 30° C [112].

in der Membran zurückzuführen. Ebenso begrenzen die in den Ionenpfad hineinragenden Seitenketten sowie die hydrophobe PTFE-Matrix die H₂O-Diffusion.

2.2.4 Diffusionskoeffizient, Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie

Der für eine Ladungsträgerart aus der mittleren quadratischen Abweichung berechnete *Selbstdiffusionskoeffizient*

$$\bar{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2ft} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.6)$$

gibt die Mobilität der freien Ladungsträgern innerhalb einer Pore an, wobei f die Dimensionalität des Raumes ist, in dem die Diffusion stattfindet (*Einstein-Relation*). Die Mittelung geschieht über die sich nach der Zeit t ergebenden quadratischen Weglängendifferenzen aller Ladungsträger i der betrachteten Ladungsträgerart. Unter der Voraussetzung, daß nur eine Sorte von mobilen Ladungsträgern der Konzentration ρ^+ ohne gegenseitige Kopplung betrachtet wird, ist der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D und *spezifischer Leitfähigkeit* κ durch die *Nernst-Einstein-Gleichung*

$$\kappa = \frac{\rho^+ e D}{k_B T} = \mu \rho^+, \quad [\kappa] = \text{S cm}^{-1} \quad (2.7)$$

gegeben. μ bezeichnet die Mobilität, k_B die Boltzmann-Konstante und e die positive Elementarladung. Die mittlere *Leitfähigkeit* Σ_p einer Pore des Porenquerschnitts A und der Länge L_p ist

$$\Sigma_p = \frac{1}{L_p} \int_A \mu \rho^+ dA, \quad [\Sigma_p] = \text{S}. \quad (2.8)$$

Die Mobilität der Protonen in der PEM ist kleiner als in Wasser. Bedingt durch die hohe Konzentration der an die hydrophile Phase abgegebenen Protonen, welche vergleichbar mit der Protonenkonzentration einer konzentrierten Säure ist, ergeben sich jedoch gute Leitfähigkeiten.

Abbildung 2.4 rechts zeigt die auf die Protonenbeweglichkeit in der Membran zurückzuführende spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt [112]. Die Eigenschaft, eine große Menge von Wasser in die PTFE-Matrix einzubinden, erweist sich als vorteilhaft für die Membranleitfähigkeit. Zu erkennen ist ein linearer Anstieg mit dem Wassergehalt. Aus der logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeiten (Diffusivitäten) gegen die inverse Temperatur (*Arrhenius-Plot*) lassen sich Rückschlüsse auf die *Aktivierungsenergie* E_a des Protonentransferprozesses ziehen. Der aktivierte Prozess des Protonentransfers wird da-

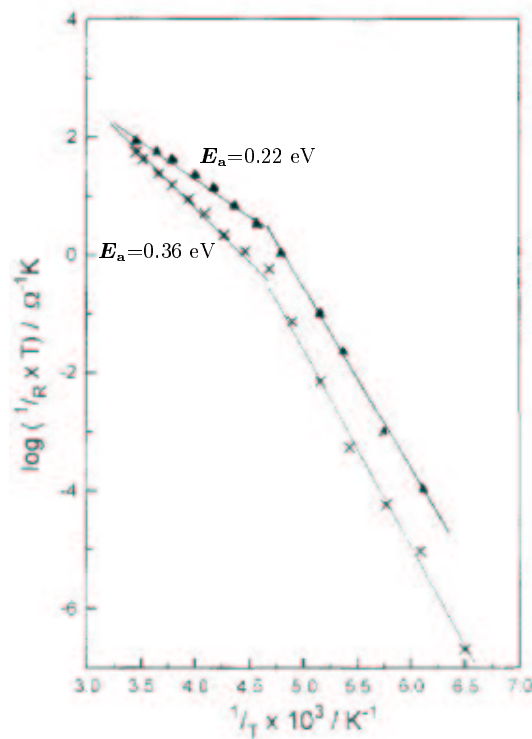


Abbildung 2.5: Arrhenius-Plots von Proben einer Nafionmembran bei unterschiedlichem Wassergehalt [11]. Die eingezeichneten Aktivierungsenergien beziehen sich auf den Temperaturbereich 210-330 K.

bei als der Übergang von einem H_3O^+ - (oder H_5O_2^+ - oder größeren $(\text{H}^+ - n\text{H}_2\text{O})$ -) Komplex zu einem benachbarten Komplex betrachtet [1, 39, 90] (s. Abschnitt 3.5). Aus der Theorie folgt für den Zusammenhang zwischen Mobilität μ und Temperatur

$$\mu \sim \exp(-E_a/k_B T), \quad (2.9)$$

welcher sich auch empirisch aus Experimenten ermitteln läßt. Die Aktivierungsenergie (AE) ergibt sich als Steigung der Geraden in der logarithmischen Darstellung. Im Bulkwasser beträgt sie 0.107 eV [51]. An der Phasengrenze zwischen hydrophober und hydrophiler Phase (Region B in Abb. 2.3 unten) ist aufgrund der von den ionischen Ladungen herrührenden Coulombanziehung ein höherer Wert zu erwarten. Der aus Experimenten oder Molekulardynamiksimulationen erhaltene Wert der AE stellt einen über die unterschiedlich aktivierbaren Bereiche der Poren gemittelten Wert für die gesamte Membran dar.

Cappadonia et al. [11, 12] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von Nafionmembranen mit variierendem Wassergehalt mit Hilfe von Impedanz-

Spektroskopie⁶-Messungen an einer Au-Membran-Au-Zelle. Die Arrhenius-Darstellung der Daten in Abb. 2.5 zeigt zwei verschiedene Steigungen für unterschiedliche Temperaturbereiche: Die hohe AE von $E_a \approx 0.428$ eV unterhalb von etwa $T = 230$ K wird auf eine gefrorene wässrige Phase zurückgeführt und ist unabhängig vom Wassergehalt. Dieser Temperaturbereich ist für die weitere Diskussion irrelevant. Im Temperaturbereich darüber ist jedoch ein Anstieg in der AE mit abnehmendem Wassergehalt zu erkennen: für wasserreiche PEMs erreicht $E_a = 0.10 - 0.13$ eV, für “trockene” ergeben sich Werte von 0.22 bis 0.36 eV. Es gab Vorschläge, diesen Sachverhalt direkt auf die höhere AE im Oberflächenbereich einer Pore, verursacht durch dort wirkende Coulombanziehungskräfte, zurückzuführen [30], da in einer trockenen Pore hauptsächlich dieser Bereich für den Protonentransferprozeß verbleibt. Die in dieser Arbeit enthaltenen MD-Simulationsergebnisse sowie die Verbesserung eines bestehenden theoretischen Modells (Abschnitt 5) bestätigten diese Annahme jedoch nicht. Es müssen also andere, von der Temperatur abhängige, dynamische Eigenschaften des Polymers in Frage kommen. Beispielsweise könnte das Öffnen und Schließen der Verbindungen der Wassercluster untereinander die Rate des Transferprozesses entscheidend bestimmen. Diese Vermutung wurde auch von Vishnyakov und Neimark auf Basis von MD-Simulationsergebnissen des Nafion 1200 mit Wasser und Kaliumionen angestellt [99]. Auf diesen Punkt wird in späteren Kapiteln noch vertieft eingegangen.

6. zum Verfahren der Impedanz-Spektroskopie siehe z.B. [83]

Methoden und Modelle

3.1 Statistische Mechanik

Die Ergebnisse von Molekulardynamiksimulationen liefern Informationen über Systemeigenschaften auf mikroskopischer Skala. Die Umrechnung in makroskopische Größen ist Aufgabengebiet der statistischen Mechanik. Hier ist die exakte Bestimmung einer makroskopischen Beobachtungsgröße f für ein N -Teilchensystem gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int d^{3N}q d^{3N}p f(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) \\ &= \int d\Gamma f(\Gamma) \rho(\Gamma), \end{aligned} \quad (3.1)$$

wobei jedes Γ einem Mikrozustand im $6N$ -dimensionalen Phasenraum entspricht. Die generalisierten Koordinaten q_ν und Impulse p_ν werden in der Regel mit den kartesischen Analoga r_i und p_i identifiziert (griechische Indizes laufen von 1 bis $3N$, römische von 1 bis N). Jeder Mikrozustand Γ trägt entsprechend seinem Gewicht $\rho(\Gamma)$ bei. Das in (3.1) gebildete Mittel heißt *Ensemblemittel* und gilt für einen fest gewählten Zeitpunkt, d.h. in dieser Art der Mittelung ist die Kenntnis der Phasenraumtrajektorie $(q_\nu(t), p_\nu(t))$ über einen längeren Zeitraum τ nicht vonnöten. Da im Gleichgewicht die makroskopischen (thermodynamischen) Beobachtungsgrößen zeitunabhängig sind, ist das *Zeitmittel*

$$\bar{f} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt f(q_\nu(t), p_\nu(t)) \quad (3.2)$$

gleich dem Ensemblemittel, vorausgesetzt, die Phasenraumtrajektorie durchläuft jeden Punkt Γ im Phasenraum, für welchen $\rho(\Gamma) \neq 0$ gilt, innerhalb der Zeit τ gleich oft, mindestens aber einmal. Dies wird für hinreichend große τ angenommen und ist Aussage der *Ergodenhypothese*.

Die klassische Molekulardynamik (MD) beschreibt mit Hilfe der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} \\ -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{q}_\nu \\ \dot{p}_\nu \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

die zeitliche Entwicklung $\Gamma(t)$ des Systems, gibt also ein *sampling* des Phasenraums eines thermodynamischen Ensembles auf der Grundlage von Gl. (3.2).

3.1.1 Mikrokanonisches Ensemble und Integrator

In der Standard-MD-Methode werden die Phasenraumtrajektorien durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i V = \mathbf{F}_i, \quad (3.4)$$

erzeugt, also

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\mathbf{r}_i\}) = E \quad (3.5)$$

in (3.3), wobei der erste Term die kinetische Energie, angegeben durch die Impulse $\mathbf{p}_i$ und Massen m_i , beschreibt. V ist die potentielle Energie. Die totale Energie E ist erhalten, weshalb das durch die Simulation generierte Ensemble das mikrokanonische oder NVE -Ensemble ist. Mit Kenntnis der auf ein Teilchen i wirkenden Kraft $\mathbf{F}_i$ und dessen Geschwindigkeit kann dessen Propagation im Phasenraum berechnet werden. Die Herleitung des Integrators zur Lösung der Bewegungsgleichungen (3.3) wird im folgenden gezeigt, wobei sich die Erläuterungen an den Ausführungen von Tuckerman et al. [95] orientieren. Dabei kann ein ähnlicher, vereinfachter Formalismus wie in der Pfadintegraldarstellung der Quantenmechanik [36] gewählt werden.

Die zeitliche Entwicklung einer nicht explizit zeitabhängigen Beobachtungsgröße $A(q_\nu(t), p_\nu(t))$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_{\nu=1}^{3N} \left[\frac{\partial A}{\partial q_\nu} \cdot \dot{q}_\nu + \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \cdot \dot{p}_\nu \right] \\ &= \sum_{\nu=1}^{3N} \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} \cdot \frac{\partial A}{\partial q_\nu} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \cdot \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \right] \\ &= \{A, \mathcal{H}\} = i\hat{L}A \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei der Liouville-Operator L über die Poissonklammer $\{..., \mathcal{H}\}$ mit der Hamiltonfunktion des Systems verknüpft ist. Für die Phasenraumvariable Γ gilt dann

$$\dot{\Gamma} = i\hat{L}\Gamma, \quad (3.7)$$

mit der formalen Lösung

$$\Gamma(t) = \exp(i\hat{L}t)\Gamma(0), \quad (3.8)$$

wobei $\exp(i\hat{L}t)$ den klassischen Propagator darstellt. In der Regel ist die Wirkung des Propagators für endliche Zeitintervalle nicht analytisch zu bestimmen. Kann man jedoch einen Propagator $\hat{I}$ angeben, dessen Wirkung für infinitesimale Zeitschritte Δt der Wirkung des Propagators $\exp(i\hat{L}\Delta t)$ beliebig nahe kommt, so kann $\exp(i\hat{L}t)$ (analog zur Pfadintegraldarstellung in der Quantenmechanik) durch P -malige Anwendung von $\hat{I}$ angenähert werden:

$$\exp(i\hat{L}t) = \left[\exp(i\hat{L}t/P) \right]^P = \left[\exp(i\hat{L}\Delta t) \right]^P \approx \left[\hat{I}(\Delta t) \right]^P. \quad (3.9)$$

In der Quantenmechanik stellt sich bei solch einer Approximation das Problem der Berechnung der Matrixelemente

$$\langle p(t) | \exp \left(-i \frac{\Delta t}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}(\hat{p}, \hat{q}) \right) | q(t - \Delta t) \rangle, \quad (3.10)$$

mit $\hat{\mathcal{H}}(\hat{p}, \hat{q})$ als dem Hamiltonoperator des Systems, ausgedrückt in Orts- und Impulsoperatoren $\hat{q}$ bzw. $\hat{p}$. Der approximierte ergibt sich hier durch Anwendung des *Normalordnungsoperators* $\hat{N}$ auf den Propagator $\exp(-i\Delta t\hat{\mathcal{H}}/\hbar)$, der bewirkt, daß alle Impulsoperatoren $\hat{p}$ links von den Ortsoperatoren $\hat{q}$ stehen, so daß (3.10) leicht zu berechnen ist. Anders ausgedrückt, es findet eine getrennte Propagation im Orts- und Impulsraum statt. Analog kann eine getrennte Propagation auch für den klassischen Propagator erfolgen. Die Hamiltonfunktion (3.5) zeigt die Aufspaltung in einen orts- und impulsabhängigen Teil, also

$$\mathcal{H}(p_\nu, q_\nu) = h_1(p_\nu) + h_2(q_\nu). \quad (3.11)$$

Die Zerlegung des Liouville-Operators (3.6) lautet also

$$i\hat{L} = i\hat{L}_1 + i\hat{L}_2, \quad (3.12)$$

wobei jeder Liouville-Operator

$$\hat{L}_1 = \sum_{\nu} \frac{\partial h_1}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial}{\partial q_{\nu}}, \quad i\hat{L}_2 = \sum_{\nu} -\frac{\partial h_2}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial}{\partial p_{\nu}} \quad (3.13)$$

aus einer Hamiltonfunktion h_1 bzw. h_2 ableitbar ist. Dann kann der klassische Propagator durch den Integrator

$$\hat{I}(\Delta t) = e^{i\hat{L}_1 \Delta t} e^{i\hat{L}_2 \Delta t} \quad (3.14)$$

approximiert werden. Die Reihenfolge ist dabei nicht entscheidend. Bei der Einteilung von t in P Zeitschritte der Länge Δt bleibt im Gegensatz zur Quantenmechanik in der klassischen Mechanik der Ort zeitlich kontinuierlich mit dem Impuls verknüpft. Es ist also ein genaueres Ergebnis zu erwarten, wenn zunächst die Propagation der Orts(Impuls)-Koordinate um $\Delta t/2$ erfolgt und anschließend um Δt in der Impuls(Orts)-Koordinate. Um den Zeitschritt zu vervollständigen wird am Schluß der Ort (Impuls) nochmals um $\Delta t/2$ propagiert:

$$\hat{I}(\Delta t) = e^{i\hat{L}_1 \Delta t/2} e^{i\hat{L}_2 \Delta t} e^{i\hat{L}_1 \Delta t/2}. \quad (3.15)$$

Die Approximation von $\exp(i\hat{L}\Delta t)$ lautet also

$$e^{i\hat{L}\Delta t} = e^{(i\hat{L}_1 + i\hat{L}_2)\Delta t} \approx e^{i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\hat{L}_2 \Delta t} e^{i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}}. \quad (3.16)$$

Man kann leicht nachrechnen, daß beide Seiten bis zur Ordnung Δt^2 identisch sind. Der Fehler für große Zeitintervalle ist also von maximal der Ordnung Δt^2 , wie anhand von

$$\begin{aligned} e^{(i\hat{L}_1 + i\hat{L}_2)\Delta t} &= e^{i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\hat{L}_2 \Delta t} e^{i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ \Rightarrow e^{i\hat{L}t} &= \left[e^{i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\hat{L}_2 \Delta t} e^{i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}} \right]^P + \mathcal{O}(P\Delta t^3) \\ &= \left[\hat{I}(\Delta t) \right]^P + \mathcal{O}(t\Delta t^2) \end{aligned} \quad (3.17)$$

zu erkennen ist. Angewendet auf die Phasenraumvektoren liefert der Operator $\hat{I}$, welcher auch als *Integrator* bezeichnet wird, die Bewegungsgleichungen:

$$\Gamma(t + \Delta t) = \hat{I}(\Delta t) \Gamma(t). \quad (3.18)$$

Dabei muss der Integrator folgende Eigenschaften besitzen:

- *reversibel* in der Zeit. Dies ist mit $\hat{I}(\Delta t) \cdot \hat{I}(-\Delta t) = 1$ sichergestellt, d.h. Anwendung von $\hat{I}(-\Delta t)$ auf $\Gamma(t + \Delta t)$ ergibt wieder die ursprüngliche Koordinate $\Gamma(t)$.

- *symplektische* Eigenschaft. Dies bedeutet, daß das Phasenraumvolumen beim Übergang von $t \rightarrow t + \Delta t$ erhalten bleibt, also

$$d\Gamma(t + \Delta t) = \det(J) d\Gamma(t), \quad (3.19)$$

woraus folgt, daß für die Determinante der Jacobimatrix J

$$\det(J) = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Gamma_1(t+\Delta t)}{\partial \Gamma_1(t)} & \frac{\partial \Gamma_1(t+\Delta t)}{\partial \Gamma_2(t)} & \cdots & \frac{\partial \Gamma_1(t+\Delta t)}{\partial \Gamma_{6N}(t)} \\ \frac{\partial \Gamma_2(t+\Delta t)}{\partial \Gamma_1(t)} & \cdots & & \\ \cdots & & & \\ \frac{\partial \Gamma_{6N}(t+\Delta t)}{\partial \Gamma_1(t)} & \cdots & & \frac{\partial \Gamma_{6N}(t+\Delta t)}{\partial \Gamma_{6N}(t)} \end{vmatrix} = 1$$

gilt. Für Hamiltonsche Systeme ist dies wegen der Konstanz der Phasenraumdicke erfüllt [95]. Die Existenz einer Hamiltonfunktion $\tilde{\mathcal{H}}$, aus der die Dynamik des Integrators abgeleitet werden kann und welche eine Erhaltungsgröße des Integrators darstellt, beweist also die symplektische Eigenschaft. Dies soll im folgenden aufgezeigt werden.

Schreibt man vom Ordnungsterm auf der rechten Seite von (3.17) exemplarisch die Ordnung Δt^3 aus, so ist zu erkennen, daß sich die Abweichung der beiden Seiten in dieser Ordnung über Kommutatoren $[i\hat{L}_1, i\hat{L}_2]$ darstellen läßt. Dann ergibt aber der Kommutator

$$i\hat{L}_3 = [i\hat{L}_1, i\hat{L}_2] = \sum_{\nu} \frac{\partial h_2}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial^2 h_1}{\partial p_{\nu}^2} \frac{\partial}{\partial q_{\nu}} - \frac{\partial h_1}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial^2 h_2}{\partial q_{\nu}^2} \frac{\partial}{\partial p_{\nu}} \quad (3.20)$$

einen dritten Liouville-Operator $i\hat{L}_3$, für dessen Hamiltonfunktion $h_3 = \{h_2, h_1\}$ gilt:

$$\begin{aligned} \{..., h_3\} &= \{..., \{h_2, h_1\}\} = \{..., \sum_{\nu} \frac{\partial h_2}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial h_1}{\partial p_{\nu}}\} \\ &= \sum_{\nu} \frac{\partial h_2}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial^2 h_1}{\partial p_{\nu}^2} \frac{\partial}{\partial q_{\nu}} - \frac{\partial h_1}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial^2 h_2}{\partial q_{\nu}^2} \frac{\partial}{\partial p_{\nu}} \\ &= i\hat{L}_3 \quad \text{q.e.d.} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Eine Hamiltonfunktion läßt sich so auch für alle weiteren Ordnungsterme herleiten. Da $\mathcal{H}$ die Erhaltungsgröße von $\exp(i\hat{L}t)$ aus (3.17) ist, kann also eine Hamiltonfunktion

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} + \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{\mathcal{H}}_k \Delta t^{2k} \quad (3.22)$$

angegeben werden, welche die Dynamik von $\hat{I}(t) = e^{i\hat{L}t} - \mathcal{O}(t\Delta t^2)$ erzeugt und dessen exakt erhaltene Größe darstellt. $\hat{I}$ besitzt also die symplektische Eigenschaft.

Diese Eigenschaft stellt nun sicher, daß es bei nicht zu groß gewähltem Δt kein langfristiges Ansteigen im Fehler der Energieerhaltung gibt, da $\Delta\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} - \mathcal{H}$ aufgrund der Erhaltung von $\tilde{\mathcal{H}}$ beschränkt ist. Ebenso folgt aus der Erhaltung von $\tilde{\mathcal{H}}$, daß es geschlossene Wege auf der Energiehyperfläche geben kann. Diese sind nicht gleich denen von $\mathcal{H}$, doch die Abweichung ist von maximal der Ordnung Δt^2 .

3.2 MD-Techniken

3.2.1 Propagation der Teilchen- und Geschwindigkeitskoordinaten

Gemäß (3.6) lautet die einfachste Zerlegung des Liouville-Operators

$$i\widehat{L}_1 = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} \frac{\partial}{\partial q_\nu} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (3.23)$$

$$i\widehat{L}_2 = \sum_{\nu=1}^{3N} -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \frac{\partial}{\partial p_\nu} = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}. \quad (3.24)$$

Die Taylorsche Entwicklung der Exponentialfunktion zeigt die Wirkung der Translationsoperatoren $\partial/\partial \mathbf{r}_i$ und $\partial/\partial \mathbf{p}_i$:

$$\exp \left[a \frac{\partial}{\partial x} \right] f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} \frac{d^k f(x)}{dx^k} = f(x + a). \quad (3.25)$$

Angewandt auf den Ort $\mathbf{r}_i(t)$ und die Geschwindigkeit $\mathbf{v}_i(t)$ eines Teilchens ergibt sich also

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \widehat{I}(\Delta t) \mathbf{r}_i(t) \\ &= \exp \left(i\widehat{L}_1 \frac{\Delta t}{2} \right) \exp(i\widehat{L}_2 \Delta t) \exp \left(i\widehat{L}_1 \frac{\Delta t}{2} \right) \mathbf{r}_i(t) \\ &= \exp \left(i\widehat{L}_1 \frac{\Delta t}{2} \right) \exp(i\widehat{L}_2 \Delta t) \mathbf{r}_i(t) \\ &= \exp \left(i\widehat{L}_1 \frac{\Delta t}{2} \right) [\mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t)] \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t), \end{aligned} \quad (3.26)$$

und ebenso für die Teilchengeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)]. \quad (3.27)$$

Dies ist der sogenannte *velocity-Verlet*-Algorithmus, welcher auch in dieser Arbeit verwendet wird. Zu bemerken bleibt, daß der gleiche Algorithmus folgt, wenn L_1 und L_2 in

(3.26) vertauscht werden. Die skizzierte Implementation des velocity-Verlet-Algorithmus sieht wie folgt aus:

```

for  $i = 1$  to  $N$ 
     $\mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i + \Delta t \mathbf{v}_i + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i$ 
     $\mathbf{v}_i \leftarrow \mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i$ 
endfor;
berechne_Kräfte();
for  $i = 1$  to  $N$ 
     $\mathbf{v}_i \leftarrow \mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i$ 
endfor;

```

3.2.2 Periodische Randbedingungen

Die Anzahl der Teilchen, welche in einem abgeschlossenen System der Dimension $L_x \times L_y \times L_z$ Kontakt mit Behälterwänden hat, ist bei geringer Teilchenzahl relativ hoch. In der Regel sollen jedoch Bulksysteme simuliert werden, so daß Wechselwirkungen mit den Wänden vermieden werden sollen. Dazu führt man periodische Randbedingungen ein. Das System als Elementarzelle wird dabei periodisch wiederholt (siehe auch Abb. 3.1, S. 36). Dies erlaubt die Eigenschaften einer *Bulk*-Phase zu studieren. Die Position eines beliebigen Teilchens i im System wird dabei mit

$$\mathbf{r}_i(\mathbf{n}) = \mathbf{r}_i + \begin{pmatrix} n_x L_x \\ n_y L_y \\ n_z L_z \end{pmatrix} = \mathbf{r}_i + \mathbf{L}\mathbf{n} \quad , n_{x,y,z} \in \mathbb{Z} \quad (3.28)$$

angegeben. Die Berechnung der Bewegungsgleichungen beschränkt sich auf die N Teilchen in der primären Elementarzelle; alle übrigen Teilchen in den Zellen mit $\mathbf{n} \neq 0$ führen synchrone Bewegungen aus, weshalb sie üblicherweise auch als *periodische Bildteilchen* bezeichnet werden. Durchschreitet somit ein Teilchen n eine der Boxgrenzen, z.B. in positiver y -Richtung, so tritt sein periodisches Bild an der gegenüberliegenden Seite der Box herein, d.h. für die Koordinate in der primären Einheitszelle ergibt sich

$$y_n \leftarrow y_n - L_y . \quad (3.29)$$

3.2.3 Potentiale

Die Wechselwirkungen in der klassischen MD können in langreichweitige und kurzreichweitige Wechselwirkungen eingeteilt werden. Bei den kurzreichweitigen Nicht-Coulomb-Potentialen, wie z.B. *van-der-Waals*-Potentiale, stellen semi-empirisch bestimmte Potentiale gute Näherungen zu genaueren, aber auch komplexeren Potentialfunktionen dar, wie sie beispielsweise aus ab initio-Rechnungen folgen. *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen werden oft durch ein 12-6-Lennard-Jones-Potential

$$V_{\text{LJ}}^{12-6}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.30)$$

beschrieben, welches die übliche starke Abstoßung für kleine Atomabstände $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = r_{ij}$ und einen leicht attraktiven Teil für größere Abstände gut reproduziert. Die Parameter ϵ , in Einheiten der Energie, und σ_{LJ} , in Einheiten der Länge, sind so gewählt, daß sie experimentelle Ergebnisse möglichst genau wiedergeben. Typische Werte, wie beispielsweise für flüssiges Argon, liegen bei $\epsilon = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\sigma_{\text{LJ}} = 3.4 \text{ \AA}$. Bei solchen, schnell nach Null abfallenden Potentialen kann durch Wahl eines *cutoff*-Radius r_c , ab welchem der Potentialbeitrag vernachlässigt wird, Rechenzeit eingespart werden.

In periodischen Systemen wird der Abstand zu den Bildteilchen mitberücksichtigt, wenn diese innerhalb des cutoff-Radius liegen, also

$$r_{ij} = \min_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \{ |\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{L}_{\mathbf{n}})| \}. \quad (3.31)$$

Dies ist die *minimum-image*-Konvention. Dabei muss r_c kleiner als die halbe Boxlänge, also $L/2$ sein. Sonst kann es vorkommen, daß innerhalb des cutoff-Radius von $\mathbf{r}_i$ das j -te Teilchen (aus der primären Box) und eines seiner periodischen Bilder liegt.

Die Unstetigkeit von $V(r)$ bzw. dessen Ableitung an der Stelle r_c wird z.B. durch die *shifted-force*-Methode behoben. Ein Korrekturterm $v_c = V(r_c)$ wird subtrahiert, so daß $V(r)$ stetig nach 0 übergeht. Damit auch die Kraft $\mathbf{F} = -\nabla V(r)$ stetig ist, muss $V(r)$ stetig differenzierbar sein, zu erreichen durch Addition eines weiteren kleinen linearen Terms, also

$$V_c(r) = \begin{cases} V(r) - v_c c - \left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=r_c} (r - r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}. \quad (3.32)$$

Zu den *langreichweitigen Wechselwirkungen* zählen *elektrostatischen Kräfte*. Das elektrostatische Potential zweier Ladungen q_i und q_j im Abstand $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ist (in Gaußschen

Einheiten) gegeben durch

$$V_{ij}^{\text{el}} = \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.33)$$

Die Coulombwechselwirkungsenergie eines periodischen N -Teilchensystems ist

$$V^{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}_{\mathbf{n}}|}. \quad (3.34)$$

Um Selbstwechselwirkungen zu vermeiden, muss im Falle $i = j$ der Vektor $\mathbf{n}$ von Null verschieden sein, angezeigt durch den Apostroph in der Summe über $\mathbf{n}$. Die Summe (3.34) ist nicht absolut konvergent, d.h. die Summe der Beträge konvergiert nicht, auch bekannt als *bedingte Konvergenz*. Dies bedeutet, daß der Wert von V^{el} je nach Summationsreihenfolge sogar divergieren kann. Wünschenswert für eine effektive Berechnung ist aber eine absolute Konvergenz bei einer Summationsreihenfolge der $\mathbf{n}$, welche eine ansteigende Sequenz der Beträge der Gittervektoren $\mathbf{n}$ darstellt, also

$$\begin{aligned} |\mathbf{n}| = 0 & \quad \text{Gitterzelle } \mathbf{n} = (0, 0, 0) \\ |\mathbf{n}| = 1 & \quad \text{Gitterzellen } \mathbf{n} = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1) \\ |\mathbf{n}| = \sqrt{2} & \quad \text{Gitterzellen } \mathbf{n} = (\pm 1, \pm 1, 0), \text{ etc.} \\ |\mathbf{n}| = \sqrt{3} & \quad \text{Gitterzellen } \mathbf{n} = (\pm 1, \pm 1, \pm 1) \\ |\mathbf{n}| = 2 & \quad \text{Gitterzellen } \mathbf{n} = (\pm 2, 0, 0), \text{ etc.} \\ |\mathbf{n}| = \sqrt{5} & \quad \text{Gitterzellen } \mathbf{n} = (\pm 2, \pm 1, 0), \text{ etc.} \end{aligned}$$

Dies kann durch Einführung eines Konvergenzfaktors $\xi > 0$ realisiert werden [20]:

$$V^{\text{el}}(\xi) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' e^{-\xi|\mathbf{n}|^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}_{\mathbf{n}}|}. \quad (3.35)$$

Dies kann in eine andere Form gebracht werden und mit dem Grenzübergang $\lim_{\xi \rightarrow 0} V^{\text{el}}(\xi)$ folgt die bekannte Ewaldsumme¹

$$\begin{aligned}
 V^{\text{el}} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}_{\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}_{\mathbf{n}}|} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} q_i q_j (4\pi/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
 &- (\kappa/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 &= V^{\text{sr}} + V^{\text{rec}} - V^{\text{self}}, \tag{3.36}
 \end{aligned}$$

mit zu wählendem Faktor κ (siehe unten) und dem Volumen V der Box. Sie stellt eine effiziente Summationsreihenfolge für die Berechnung der Wechselwirkungen von geladenen Teilchen mit ihren periodischen Bildern dar. Die konjugierte Fehlerfunktion

$$\text{erfc}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_r^{\infty} e^{-t^2} dt \tag{3.37}$$

läßt die Kurzreichweitigkeit von V^{sr} erkennen, so daß bei geeigneter Wahl von κ alle Terme $\mathbf{n} \neq 0$ vernachlässigt werden können. In V^{rec} wird über reziproke Gittervektoren

$$\mathbf{k} = 2\pi(n_x/L_x, n_y/L_y, n_z/L_z)^t \tag{3.38}$$

summiert. V^{rec} kann als Fourierreihenentwicklung betrachtet werden, woran zu erkennen, wie (3.36) physikalisch zu verstehen ist. Das am Ort $\mathbf{r}_i$ herrschende Potential lautet:

$$\begin{aligned}
 \phi(\mathbf{r}_i) &= \frac{1}{V} \sum_j \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} q_j \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/4\kappa^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
 &= \sum_j \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \phi_j(k) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
 \Rightarrow \phi_j(k) &= \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} q_j e^{-k^2/4\kappa^2} \\
 \Leftrightarrow k^2 \phi_j(k) &= 4\pi \rho_j^{\text{Gauß}}(k), \tag{3.39}
 \end{aligned}$$

wobei die letzte Zeile die Poisson-Gleichung im Fourierraum ist. Die Rücktransformation der Gaußschen Ladungsdichte $\rho_j(k)^{\text{Gauß}}$ in den reellen Raum ergibt auch wieder eine

1. Für eine ausführliche mathematische Herleitung siehe z.B. [20]

Gaußfunktion $\rho_j(\mathbf{r}_i)^{\text{Gauß}}$. Zu jeder Punktladung i in (3.34) wird also eine die Punktladung umgebende, gaußförmige Ladungsverteilung umgekehrten Vorzeichens hinzuaddiert und wieder subtrahiert (Ladungserhaltung).

$$\rho_i^{\text{Punkt}} = (\rho_i^{\text{Punkt}} - \rho_i^{\text{Gauß}}) + \rho_i^{\text{Gauß}} \quad (3.40)$$

$$= \rho_i^{\text{sr}} + \rho_i^{\text{Gauß}}. \quad (3.41)$$

Für hinreichend große Abstände ist ρ^{sr} nach außen elektrisch neutral, da eine abgeschirmte Ladungsverteilung vorliegt (Kurzreichweitigkeit von V^{sr}). Die Berechnung der Wechselwirkung mit der Ladungsverteilung ρ^{rec} geschieht im Fourierraum, wobei die Summationsreihenfolge der $\mathbf{k}$ die absolute Konvergenz sichert. Der Faktor κ gibt die Breite der Gaussverteilung an. Es ist klar, daß bei großem κ eine schärfer begrenzte Gausskurve folgt, welche zur genauen Beschreibung in der Fouriersumme mehr Terme benötigt. Bei zu kleinem κ ist der Abschirmungseffekt in V^{sr} nicht mehr gegeben. Typische Werte sind $5/L$ mit etwa 100-200 $\mathbf{k}$ -Vektoren [2].

Die Summe V^{sr} enthält auch die Wechselwirkungen der Punktladungen mit ihrer eigenen umgebenden Ladungswolke. Dieser Selbstwechselwirkungsterm beträgt

$$V^{\text{self}} = \sum_i q_i^2 \frac{\text{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_{ii}|)}{|\mathbf{r}_{ii}|} \quad (3.42)$$

$$= (\kappa/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (3.43)$$

wie durch Entwicklung der Exponentialfunktion in der konjugierten Fehlerfunktion und anschließende Ausführung des Integrals leicht zu bestimmen ist. Dieser Beitrag muss wieder abgezogen werden, wie in (3.36) geschehen.

Anzumerken ist hier, daß sich die Berechnung des reziproken Teils V^{rec} der Ewaldsumme auf einem Computer durch Umschreibung beschleunigen lässt:

$$\begin{aligned} V^{\text{rec}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{L^3} (4\pi/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \sum_i \sum_j q_i q_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} C(k) \sum_i \sum_j q_i q_j \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} C(k) \left(\left[\sum_i q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 - \left[\sum_j q_j \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 \right). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Dies stellt eine Summe von Einteilchen-Wechselwirkungen dar. Die Zahl der Aufrufe der CPU-intensiven Kosinus- bzw. Sinusfunktion kann auf $2N$ vermindert werden, wenn mit $\mathbf{k}_0 = 2\pi(1/L_x, 1/L_y, 1/L_z)^t$ lediglich die $2N$ Terme $\cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_i)$ und $\sin(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_i)$ aller Teilchen i berechnet werden und für alle weiteren Vektoren $\mathbf{k}$ die Additionstheoreme herangezogen werden. Die weitere Berechnung der trigonometrischen Funktionen kann somit auf normale floating-point-Multiplikationen zurückgeführt wird.

3.2.4 Thermostatisierung

In Abschnitt 3.1.1 wurde gezeigt, daß $\tilde{\mathcal{H}}$ in (3.22) eine Erhaltungsgröße des Integrators $\hat{I}$ (3.15) darstellt. Beobachtet wird jedoch die totale Energie $\mathcal{H}$, so daß sich bei längeren Simulationszeiten ein Drift nach oben bemerkbar macht. Der Anstieg der kinetischen Energie kommt einer Temperaturerhöhung des System gleich. Um sicher zu stellen, daß auch über Simulationszeiten im Nanosekundenbereich die Temperatur konstant bleibt, kann das System an ein Wärmebad gekoppelt werden, welches überschüssige Energie des Systems aufnehmen bzw. Energie an das System abgeben kann. Von der Vielzahl von Thermostatisierungsmöglichkeiten [4, 58, 68–70, 96] wurde in dieser Arbeit der Berendsen-Themostat [6] gewählt, welcher durch Skalieren der Teilchengeschwindigkeiten $\mathbf{v}_i$ die mittlere kinetische Energie konstant hält:

$$\mathbf{v}_i^{\text{correct}} = \lambda \cdot \mathbf{v}_i = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)} \cdot \mathbf{v}_i. \quad (3.45)$$

Hierbei bedeuten τ die Zeitkonstante der Thermostatisierung, T_0 die Solltemperatur und T die aktuelle Temperatur des Systems, welche aus der Beziehung

$$\frac{1}{2}k_B T = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2}{\sum_{i=1}^N f_i} \quad (3.46)$$

hervorgeht. Die Anzahl der Freiheitsgrade des i -ten Teilchens bezeichnet f_i . Die Werte von τ betragen bei den durchgeführten Simulationen zwischen 0.1 und 2.5 ps. Zu beachten ist, daß sehr leichte Teilchen (z.B. Wasserstoffatome in einem Molekül) aufgrund ihrer kleineren Masse im Mittel höhere Geschwindigkeiten erreichen und damit in einem Zeitschritt größere Weglängen zurücklegen. Atome können sich dadurch zu nahe kommen, was zu unphysikalischen Energiefluktuationen führt.

Will man dies vermeiden, muss für diese Teilchenklasse ein kleineres τ gewählt werden. Dieser Fall trat in dieser Studie für das H- und das P-Atom im Zundel-Komplex (siehe Abschnitt 3.4.1) ein. Daher bietet es sich an, je nach Masse der Teilchen weitere Thermostate mit unterschiedlichem τ einzurichten.

3.3 Simulation bei konstantem Druck

3.3.1 Einleitung

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurden unter anderem Poren sehr kleinen Durchmessers ($\approx 8 \text{ \AA}$) untersucht. Bei Vergleichen mit Beobachtungsgrößen von größeren Systemen, führt die Unkenntnis der molaren Dichten der beteiligten Moleküle meist zu unterschiedlichen Systemdrücken. Experimentelle Bedingungen schließen aber meist einen konstanten Druck mit ein, wobei die thermodynamische Erhaltungsgröße beispielsweise beim isothermen-isobaren Ensemble (*NPT*-Ensemble) die *Gibbsche freien Energie* bzw. beim isobaren-isoenthalpischen Ensemble (*NPH*-Ensemble) die *freie Enthalpie* ist. Für die MD wurden in der Vergangenheit mehrere Konzepte zur Durchführung der Simulationen bei konstantem Druck erarbeitet. Andersen [4] führte das Volumen als neuen dynamischen Freiheitsgrad ein, dem eine Masse M zugeordnet ist. Der Systemsolldruck wird also durch Fluktuationen des Volumens eingestellt, vergleichbar der Bewegung eines Kolbens mit Masse M . Dabei kann die Konstanz des Druckes aufgrund der Trägheit der Kolbenmasse nur im Zeitmittel gewährleistet sein. In der Wahl der Masse ist man also eingeschränkt: Eine zu kleine Masse führt zu einem instabilen Integrationsalgorithmus, während eine zu große Masse die Antwort des Kolbens auf Dichteschwankungen nicht mehr hinreichend gewährleistet. In [4] geschieht die Anpassung des Systems an das veränderliche Volumen durch Skalieren der Teilchenkoordinaten $\mathbf{r}_i$. Andere auf dem von Andersen basierende Konzepte erlauben zusätzlich die Veränderung der Form der MD-Zelle. So konnte beispielsweise gezeigt werden, daß Rubidium-Atome, eingebettet in einer *fcc*-Struktur, spontan in eine *bcc*-Struktur überwechselten [71, 79].

In dieser Arbeit findet die Methode von Winkler [108, 109] Anwendung, welche im folgenden näher erörtert wird. Vorher werden allgemeine physikalische Grundlagen zum Druck gegeben.

3.3.2 Druck als Mittelwert

Aus dem Äquipartitionstheorem

$$\left\langle x_\mu \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_\nu} \right\rangle = \delta_{\mu\nu} k_B T \quad (3.47)$$

(mit generalisierten Koordinaten x_ν) folgt für ein N -Teilchensystem mit jeweils 3 Freiheitsgraden pro Teilchen der bekannte *Virialsatz*

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = 3Nk_B T. \quad (3.48)$$

Die Temperatur T ist über die mittlere kinetische Energie der Teilchen definiert, also

$$-\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right\rangle. \quad (3.49)$$

Die Kraft $\mathbf{F}_i$ auf ein Teilchen i in einem mit Wänden abgeschlossenen System (N Teilchen in Box) kann üblicherweise aufgespalten werden in

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{ext}} + \mathbf{F}_i^{\text{int}}. \quad (3.50)$$

wobei $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}$ die von den Wänden auf das Teilchen i ausgeübte Kraft darstellt und $\mathbf{F}_i^{\text{int}}$ die Wechselwirkungen mit allen anderen Teilchen beinhaltet. Der Wert des Virials für die Kraft auf die Box

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle = -3\bar{p}_{\text{ext}} V \quad (3.51)$$

definiert den externen Druck. Dabei kommt die rechte Seite folgendermaßen zustande: Die mittlere von allen Teilchen auf das Flächenelement $d\mathbf{S}$ der Box ausgeübte Kraft beträgt $\bar{p}_{\text{ext}} d\mathbf{S}$ (Orientierung von $d\mathbf{S}$ nach außen). Dann beträgt die mittlere, vom Wandstück $d\mathbf{S}$ auf alle Teilchen ausgeübte Kraft $-\bar{p}_{\text{ext}} d\mathbf{S}$, also

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle = -\bar{p}_{\text{ext}} \oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{S} = -\bar{p}_{\text{ext}} \int d^3r \operatorname{div} \mathbf{r} = -3\bar{p}_{\text{ext}} \int d^3r = -3\bar{p}_{\text{ext}} V. \quad (3.52)$$

Der Virialanteil der internen Kräfte $\mathbf{F}_i^{\text{int}}$ läßt sich als Summe der Paarwechselwirkungen schreiben:

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{int}} &= \sum_i \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_{ji}) \\ &= \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Dabei folgt die letzte Zeile aus $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$.

Zusammengefaßt lautet (3.48) dann

$$-\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle = \left\langle \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle. \quad (3.54)$$

Definiert man einen internen Druck über die rechte Seite dieser Gleichung, so folgt

$$\begin{aligned} 3\bar{p}_{\text{ext}} V &= 3\bar{p}_{\text{int}} V \\ \Leftrightarrow \bar{p}_{\text{ext}} &= \bar{p}_{\text{int}}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

3.3.3 Herleitung von p_{ext} in periodischen Systemen

Sind keine Wände im System vorhanden, so entfällt die linke Seite von (3.54). Es ist dennoch wünschenswert, den Ausdruck für einen externen Druck p_{ext} zu definieren, da die Gleichungen, welche die Dynamik des Volumens beschreiben (siehe Abschnitt 3.3.4), oft einfache Funktionen von p_{ext} darstellen. In [109] wird aus den Newtonschen Bewegungsgleichungen für die Teilchen ein Ausdruck für p_{ext} hergeleitet und gezeigt, daß dies einem externen Druck entspricht. In der vorliegenden Arbeit wird eine andere, anschauliche Herleitung gegeben. Zu beachten ist, daß das übliche Skalieren der Teilchenkoordinaten in der hier beschriebenen Methode nicht vorgenommen wird. Auf die Teilchen darf also die Operation (3.29) beim Überschreiten einer Boxgrenze nicht angewendet werden. Andererseits wäre die Reversibilität des Integrators in der Zeit (s. S. 22) nicht mehr gegeben, da sich das Volumen pro Zeitschritt ändert und ein Durchgang durch die Boxgrenzen somit vom augenblicklichen Volumen abhängt. Die Teilchenkoordinaten $\mathbf{r}_i$ geben somit die Bewegung der Teilchen im unendlich ausgedehnten System an, können also nach genügend langer Zeit große Abstände $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ voneinander annehmen. Auf die Berechnung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen hat dies aufgrund der *minimum-image*-Konvention (3.31) keinen Einfluß. Der langreichweitige Teil V^{rec} der Ewaldsumme (3.36) ist davon

aufgrund der Gitterperiodizität des Systems ebenso nicht betroffen, wie die Rechnung

$$\begin{aligned}
 \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] &= \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}'_i + \mathbf{R}_i - (\mathbf{r}'_j + \mathbf{R}_j))] \\
 &= \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j) + 2\pi n] \\
 &= \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j)]
 \end{aligned} \tag{3.56}$$

zeigt, wobei $\mathbf{r}'_i$ die Teilchenkoordinate innerhalb der primären Gitterzelle ist, und $\mathbf{R}_i$ die Position des Teilchens in ganzzahligen Vielfachen der Boxlängen (Boxvektor) angibt.

In Abb. 3.1 ist ein unendliches periodisches System ohne Wandwechselwirkungen dargestellt. Anhand des in (3.52) auftretenden Virials

$$v_{\alpha\beta}^{\text{ext}} = -\bar{p}_{\text{ext}} \oint \mathbf{r}_\alpha \cdot d\mathbf{S}_\beta \tag{3.57}$$

liegt es nun nahe, fiktive Wände, nämlich die Boxgrenzen, einzuführen und darüber einen externen Druck zu definieren. Alle auf die Boxgrenzen wirkenden Kräfte müssen dabei berücksichtigt werden. Dazu gehören die Beiträge $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}$ der Teilchenpaare, deren Verbindungslinie zwischen den Punkten $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_{ij}$ eine Boxgrenze schneidet, mit $\mathbf{R}_{ij}$ als minimum-image-Vektor der Teilchen i und j . Der Punkt $\mathbf{s}_i$ stellt dabei den Angriffspunkt der entlang der Verbindungslinie wirkenden Kraft dar. Aufgrund der Periodizität trägt mit jedem Term $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}$ gleichzeitig der Term $\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{F}_{ji}$ für die gegenüberliegende Seite der Box bei. Dann folgt

$$\begin{aligned}
 -3p_{\text{ext}} V &= \sum_{i \neq j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} = \sum_{i < j} [\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{F}_{ji}] \\
 &= \sum_{i < j} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij} = \sum_{i < j} \mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}.
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

Sind Wände im System vorhanden, müssen analog zu obiger Überlegung die darauf wirkenden Kräfte hinzuaddiert werden, also

$$-3p_{\text{ext}} V = \sum_{i < j} \mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} + \sum_{\mathbf{k}, i} \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{F}_i^{\mathbf{k}}. \tag{3.59}$$

$\mathbf{F}_i^{\mathbf{k}}$ ist die Kraft, welche das Teilchen i auf die Wand $\mathbf{k}$ ausübt und $\mathbf{w}_k$ beschreibt die Position der Wand. Subtraktion der rechten Seite von (3.59) auf beiden Seiten von (3.54)

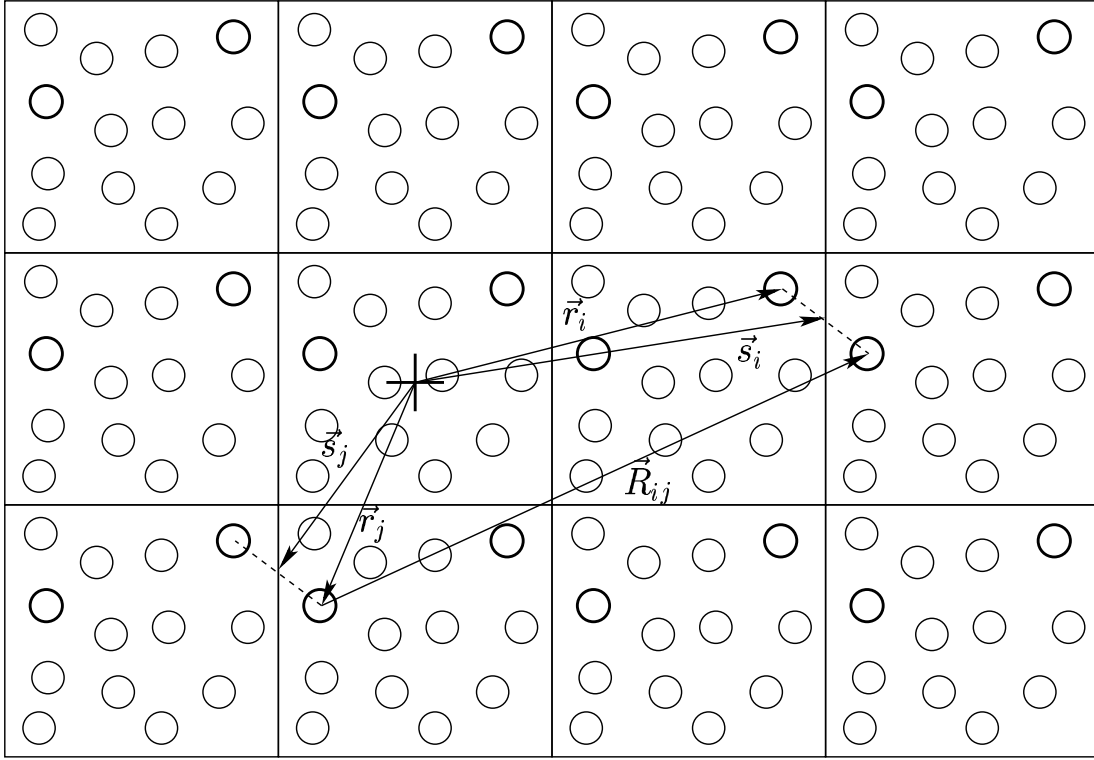


Abbildung 3.1: Zur Herleitung eines Ausdrucks für den externen Drucks p_{ext} im periodischen System ohne Wände. Die Boxgrenzen werden als fiktive Wände angesehen, auf deren Angriffspunkte $\vec{s}_i$ die Kräfte $\vec{F}_{ij}$ aus den Paarwechselwirkungen wirken.

ergibt

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i < j} \mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_i \mathbf{w}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F}_i^{\mathbf{k}} = \\
 & \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_{i < j} (\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}_{ij}) \cdot \mathbf{F}_{ij} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{w}_{\mathbf{k}}) \cdot \mathbf{F}_i^{\mathbf{k}} \\
 & \iff 3p_{\text{ext}} V = 3p_{\text{int}} V.
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

Gleichung (3.59) ist identisch mit dem in [108] hergeleiteten Ausdruck. Zu beachten ist bei dieser Herleitung, daß nur kurzreichweitige Wechselwirkungen $\mathbf{F}_{ij}$ berücksichtigt wurden, wie etwa die *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und der kurzreichweitige Teil V^{sr} der Ewaldsumme (3.36). Die Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen im Virial verläuft ähnlich (Herleitung siehe Anhang A.1). Die Ausdrücke für den internen Druck-

tensor σ^{int} und den externen Drucktensor σ^{ext} lauten dann:

$$-V\sigma_{\alpha\beta}^{\text{ext}} = v_{\alpha\beta}^{\text{ext}} = -\sum_{i<j} R_{ij\alpha}^{\mathbf{n}} \cdot F_{ij\beta}^{\mathbf{n}} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_i w_{\mathbf{k}\alpha} \cdot F_{i\beta}^{\mathbf{k}} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} -V\sigma_{\alpha\beta}^{\text{int}} = v_{\alpha\beta}^{\text{int}} &= \sum_i m_i \dot{x}_{i\alpha} \dot{x}_{i\beta} + \sum_{i<j} \sum_{\mathbf{n}}' (x_{i\alpha} - x_{j\alpha} - R_{ij\alpha}^{\mathbf{n}}) \cdot F_{ij\beta}^{\mathbf{n}} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}} \sum_i (x_{i\alpha} - w_{\mathbf{k}\alpha}) \cdot F_{i\beta}^{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (3.62)$$

Ohne die Terme für die Wandkräfte ($w_{\mathbf{k}\alpha} = 0$) entspricht (3.62) dem bekannten Irving-Kirkwood-Drucktensor [3, 34, 35, 46]. Der entsprechende interne bzw. externe Druck ist der Mittelwert der Spur von $\sigma^{\text{int}(\text{ext})}$, wie aus (3.60) ersichtlich. Im zeitlichen Mittel gilt $\bar{p}_{\text{ext}} = \bar{p}_{\text{int}}$. Die Berechnung des internen Drucks beinhaltet nur Relativkoordinaten des Ortes.

3.3.4 Bewegungsgleichung des Volumens

Das Volumen wird als zusätzlicher Freiheitsgrad des Systems betrachtet. Dessen kinetische sowie potentielle Energie U finden dadurch Einzug in den Lagrangian des Systems:²

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - pV. \quad (3.63)$$

U beinhaltet die in (3.30) und (3.34) angegebenen Potentialen, sowie die intramolekularen Wechselwirkungen (Abschnitt 3.4). Zudem können externe Wechselwirkungen hinzutreten, beispielsweise bei Wechselwirkungen der Teilchen mit Wänden, die physikalische Grenzflächen darstellen. Der Solldruck wird über die Konstante p festgesetzt. Die Dynamik der Teilchenkoordinaten sowie der Volumenkoordinate bestimmt sich über die Lagrangesche Bewegungsgleichung, wonach sich für das Volumen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{V}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V} \quad (3.64)$$

2. In dieser Schreibweise wird dabei lediglich ein Freiheitsgrad mit ins System aufgenommen, nämlich der des Volumens V . Ebenso könnten drei zusätzliche Freiheitsgrade in Form der drei Boxlängen L_x , L_y und L_z betrachtet werden, so daß die zusätzlichen Anteile im Lagrangian $\sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha}}{2} \dot{L}_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} p_{\alpha} L_{\alpha}$ lauten würden.

ergibt. Die Abhängigkeit von U von V steckt in den Abstandsberechnungen der Paarwechselwirkungen V_{ij} und den Wandwechselwirkungen V_i^k :

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{n}}' V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}}) + \sum_{\mathbf{k}} \sum_i V_i^k(\mathbf{r}_i - \mathbf{w}_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{n}}' V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - V^{1/3} \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}'}) + \sum_{\mathbf{k}} \sum_i V_i^k(\mathbf{r}_i - V^{1/3} \mathbf{w}_{\mathbf{k}}'). \end{aligned} \quad (3.65)$$

Die Komponenten von $\mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}'}$ und $\mathbf{w}_{\mathbf{k}}'$ liegen zwischen 0 und 1, geben also den Wand- bzw. minimum-image-Vektor in Einheiten des Volumens vom Anfangszeitschritt an. Für alle weiteren Zeitschritte wird mit der Volumenkoordinate skaliert. Dann ergibt (3.64)

$$\begin{aligned} M\ddot{V} &= \frac{1}{3V} \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{n}}' \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}} \cdot \nabla V_{ij} + \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_i \mathbf{w}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla V_i^k - p \\ &= \frac{1}{3V} \left(-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_i \mathbf{w}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F}_i^{\mathbf{k}} \right) - p \\ &= p_{\text{ext}} - p. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Die Propagation der Volumenkoordinate erfordert also die Berechnung des externen Drucks, wie er in Abschnitt 3.3.3 hergeleitet wurde. Im Anhang A.2 ist die Berechnung des reziproken Teils V^{rec} der Ewaldsumme gegeben, da hier die Paarkräfte nicht explizit angegeben werden können.

Mit (3.63) generiert die MD-Simulation das NPH -Ensemble, mit der Enthalpie

$$H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + U + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 + pV. \quad (3.67)$$

als Erhaltungsgröße.

3.4 Molekülmodelle

In diesem Abschnitt sind die intramolekularen Potentiale aller in dieser Arbeit verwendeten Moleküle beschrieben.

3.4.1 Wassermodell

Das hier verwendete Wassermodell entspricht dem in [105] vorgestellten, polarisierbaren Wassermodell, dessen Grundlage wiederum das flexible Toukan-Rahman-Wassermodell [93] ist. Die Polarisierbarkeit wird, nicht wie sonst üblich durch Punktdipole oder variable Molekülladungen [18, 44, 48, 91, 92, 113] erreicht, sondern durch eine zusätzliche vierte bewegliche Punktladung (Polarisationsteilchen P) im Wassermolekül. Somit können übliche Selbstkonsistenzrechnungen in den Polarisationsvariablen vermieden, sowie die Standard-Ewald-Methode zur Berechnung der Coulombwechselwirkungen verwendet werden. Ein Nachteil dieses Modells ist ein zu hoher Wasserdiffusionskoeffizient sowie eine H₂O-Aktivierungsenergie von 0.07 eV, während Experimente 0.17 eV liefern [51]. Die Aktivierungsenergie für Protonen ist mit 0.11 eV in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, jedoch erreicht der Protonendiffusionskoeffizient in polarisierbarem Wasser nur etwa die Hälfte des experimentellen Werts [105].

Das intramolekulare H₂O-Potential ist gegeben durch

$$V_{\text{TR}}^{\text{intra}} = \frac{1}{2}a [\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2] + \frac{1}{2}b \Delta r_3^2 + c(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta r_3 + d \Delta r_1 \Delta r_2, \quad (3.68)$$

wobei die $\Delta r_{1,2} = (r_{\text{OH}_{1,2}} - r_{\text{OH}_{1,2}}^0)$ die Abstände für die beiden O-H-Bindungen beschreiben und $\Delta r_3 = (r_{\text{HH}} - r_{\text{HH}}^0)$ den H-H-Abstand. Die Sauerstoffladung q_{O} ist nicht fest im Zentrum des Sauerstoffatoms lokalisiert, sondern auf dem Teilchen P, welches über ein Potential der Form

$$V_{\text{P}}^{\text{intra}}(r_{\text{OP}}) = \frac{1}{2}k_2 r_{\text{OP}}^2 + \frac{1}{4}k_4 r_{\text{OP}}^4 \quad (3.69)$$

an das Sauerstoffzentrum gekoppelt ist. Auslenkungen vom Zentrum beschreiben somit die Polarisierbarkeit auch im hochfrequenten Bereich, da die Masse m_{P} des Teilchens mit 0.2 amu Schwingungsfrequenzen erlaubt, welche höher als die der O-H-Streckschwingung im H₂O-Molekül ist. Wechselwirkungen anderer Atome mit P sind ausschließlich elektrostatischer Natur. Intermolekulare Wasser-Wasser-Wechselwirkungen beinhalten neben den elektrostatischen Termen (3.33) van-der-Waals-Terme der Form (3.30), wobei der Abstand

H ₂ O		H ₃ O ⁺ , Zundel	
q_H, m_H	+0.33e, 1.008 amu	q_H, m_H	+0.33e, 1.008 amu
q_{O^*}, m_{O^*}	0, 15.8 amu	q_O, m_O	+0.67e, 15.8 amu
q_P, m_P	-0.66e, 0.2 amu	q_P, m_P	-0.66e, 0.2 amu
k_2	110.08 kcal mol ⁻¹ Å ⁻²	C_{OH}	266.3 kcal mol ⁻¹
k_4	2444.26 kcal mol ⁻¹	a_{OH}	1.285 Å ⁻¹ Å ⁻⁴
a	9.331 mdyn Å ⁻¹	r_{OH}^0	0.98 Å
b	2.283 mdyn Å ⁻¹	k_α	73.27 kcal mol ⁻¹ rad ⁻²
c	-1.469 mdyn Å ⁻¹	α_0	116°
d	0.776 mdyn Å ⁻¹	Λ_0	3.1 eV
r_{OH}^0	1.000 Å	s_0	0.50 Å
r_{HH}^0	1.633 Å	s_1	0.55 Å
ϵ_{OO} 0.155 kcal mol ⁻¹			
σ_{OO} 3.165 Å			

Tabelle 3.1: *Potentialparameter für Wasser- bzw. Zundelmodell.* Auf einige Parameter wird erst in den Erläuterungen zum Protonentransfermodell (Abschnitt 3.5) Bezug genommen.

der Sauerstoffatome r_{OO} als Molekülabstand eingeht. Die Parameter σ_{OO} und ϵ_{OO} sind in Tab. 3.1 angegeben.

3.4.2 Hydronium-Ion

Das isolierte Hydronium-Ion enthält drei Wasserstoffatome, ein Sauerstoffatom und ebenso das Polarisationssteilchen P [105]. Die intramolekularen Wechselwirkungen setzen sich aus einem O-H-Morse-Potential

$$V_{OH}^{\text{intra}}(r_{OH}) = C_{OH} \left(1 - e^{-a_{OH}(r_{OH} - r_{OH}^0)} \right)^2 \quad (3.70)$$

und einem H-O-H-Winkelpotential

$$V_{HOH}^{\text{intra}}(\alpha) = \frac{1}{2} k_\alpha (\alpha - \alpha_0)^2 \quad (3.71)$$

zusammen [87]. Damit die Nettoladung von +1e erhalten ist, trägt das Sauerstoffatom die Ladung $q_O = +0.67e$ (Tab. 3.1).

Lennard-Jones-Potential $V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right]$				Potential der Streckschwingung $V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$	
	$\epsilon/\text{kJ mol}^{-1}$	$\sigma/\text{\AA}$	q/e		$k/\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ $r_0 / \text{\AA}$
C	0.3981	3.473	0.00	C – C	2928.8 1.602
F	0.3035	3.093	0.00	C – O _e	2928.8 1.380
O _e	0.7117	3.070	0.00	C – F	2928.8 1.370
S	1.0465	3.550	1.19	C – S	2928.8 1.800
O _s	0.8372	3.150	-0.73	S – O _s	2928.8 1.490
Wand	0.6504	3.160	0.00		

Potential der Biegeschwingung $V(\alpha) = \frac{1}{2}k_\alpha(\cos \alpha - \cos \alpha_0)^2$			Torsionspotential $V(\beta) = \frac{1}{2}k_\beta \{1 - \cos[3 \cdot (\beta - \pi)]\}$	
	$k_\alpha/\text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	$\alpha_0/^\circ$		
C – C – C	471.45	109.60		
C – C – F	472.04	109.70		
F – C – F	470.70	109.47		
S – C – C	490.91	112.60		
S – C – F	478.15	110.70		
O _s – S – C	456.31	106.75		
O _s – S – O _s	509.36	115.00		
O _e – C – C	470.70	109.47		
C – O _e – C	470.70	109.47		
O _e – C – F	470.70	109.47		

			$k_\beta = 0.9297 \text{ kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2}$ für alle Torsionsterme	
--	--	--	---	--

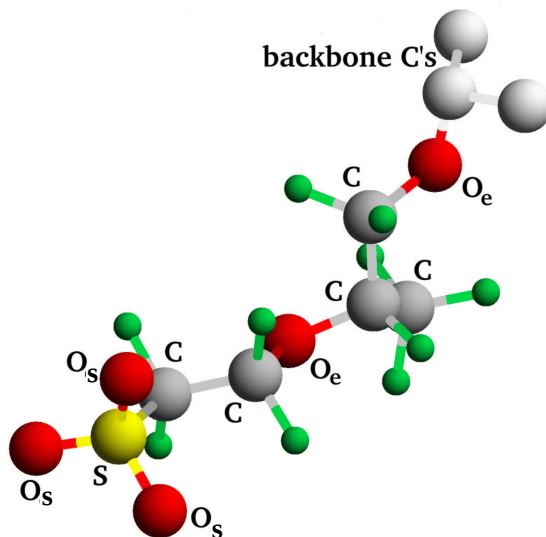


Tabelle 3.2: LJ-Parameter sowie intramolekulare Wechselwirkungsparameter für das Nafionseitenkettenmodell.

3.4.3 Nafion (Porenmodelle)

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden in dieser Arbeit aus Rechenzeitgründen keine ganzen Polymerketten simuliert. Stattdessen wurde die unpolare Oberfläche der Polytetrafluorethylen-Matrix als glatte Wand (einer Pore) in ebener bzw. zylindrischer Geometrie modelliert (Abb. 3.2). Dem entspricht am ehesten dem Modell von Yeager in Abb. 2.3. Die Parameter für das verwendete Wand-Potential sind so gewählt, daß die Ergebnisse mit experimentell beobachteten Eigenschaften näherungsweise übereinstimmen [15, 55, 56, 84, 89, 106]. Die in regelmäßigen Abständen auf der Hauptkette, mit Sulfonatgruppen terminierten Perfluorvinylether-Seitenketten des Nafions wurden in den meisten Simulationen als SO_3^- -Gruppen dargestellt. Die am Beginn dieser Arbeit durchgeführten Simulationen enthielten noch das einfache Punktladungsmodell, was sich jedoch als zu drastische Vereinfachung herausstellte. Der mittlere Abstand l der SO_3^- -Gruppen in den PFSI beträgt je nach Befeuchtungsgrad 7 bis 12 Å [90]. Für σ werden daher Werte von $-e/(50 \text{ Å}^2)$ bis $-e/(150 \text{ Å}^2)$ angenommen. Das Äquivalentgewicht (EW) des Polymers kann ebenso durch σ charakterisiert werden. Hohe σ -Werte entsprechen dabei einem niedrigen EW. Die Beweglichkeit der Seitenketten ist durch ein harmonisches Potential (Tetherpotential) realisiert,

$$V_{\text{tether}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}k_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2, \quad (3.72)$$

wobei ein oder mehrere Seitenkettenatome an einen Gleichgewichtspunkt $\mathbf{r}_0$ auf der Wand gekoppelt sind. Die Tetherkonstante k_t gibt die Stärke der Kopplung an.

Einige Simulationen beinhalten ganze Nafion-Seitenketten, wobei zu den Streck- und Biegeschwingungen noch Torsionswechselwirkungen hinzukommen. Die in Tabelle 3.2 angegebenen Potentialparameter basieren auf dem DREIDING-Kraftfeld [62] und stimmen weitgehend mit dem von Vishnyakov und Neimark entwickelten Nafionmodell überein [100]. Weiterhin sind dort die LJ-Parameter und die Ladungen der im Nafion enthaltenen Atome gegeben. Die Lorentz-Berthelot-Regeln wurden zur Ermittlung der gemischten LJ-Wechselwirkungen angewendet. Abschließend folgt eine genauere Erläuterung der Porenmodelle:

- **Schichtporenmodell** (Slabpore³): Zwei ebene Wände im Abstand L zueinander beschreiben den hydrophoben Charakter der perfluorierten Kohlenwasserstoffkette. Dazwischen befindet sich die wässrige Phase. Die Ladungsdichte der Sulfonatgruppen auf den Schichtoberflächen ist durch

$$\sigma = -e/l^2 \quad (3.73)$$

angegeben, wobei eine regelmässige Anordnung der Seitenkettenmoleküle, entsprechend einem quadratischen Gitter mit Gitterkonstante l angenommen ist. In diesem Modell wechselwirken nur die Sauerstoffatome der Wassermoleküle und die Seitenkettenatome mit den Porenoberflächen. Die Wechselwirkung ist über das Potential (3.30) beschrieben (Parameter in Tab. 3.2).

- **Zylinderporenmodell**: Die Oberflächenladungsdichte wird mit

$$\sigma = \frac{-N^-e}{2\pi RL_z} \quad (3.74)$$

angegeben, wobei N^- die Anzahl der Gegenladungen, R den Radius und L_z die Länge des Zylinders bezeichnet. Mit einer Simulation von geladenen Kugeln, deren Beweglichkeit auf die Zylinderoberfläche beschränkt war, wurde eine ungefähre Gleichgewichtsanordnung der SO_3^- -Gruppen ermittelt, die für den jeweiligen σ -Wert das Energieminimum lieferte. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen der H_2O -Sauerstoffatome mit den Zylinderwänden wurden näherungsweise auch durch das LJ-Potential (3.30) beschrieben (Parameter wie oben). Dabei bezeichnet r den kürzesten Abstand zur Wand. Um Unstetigkeiten in der Energie- sowie Kraftberechnung zu vermeiden, wurde zusätzlich der Potentialterm $V_{\text{LJ}}^{12-6}(r+R)$ berücksichtigt. Die Beschreibung der Wechselwirkung über (3.30) stellt hier jedoch lediglich eine Näherung dar. Wie in Anhang B hergeleitet, kann die LJ-Wechselwirkung im Inneren eines Zylinders präziser durch ein Potential der Form

$$V_{\text{LJ}}^{12,4}(r) = 4\epsilon \rho_c B \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r + \Delta R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r + \Delta R} \right)^4 \right] \quad (3.75)$$

wiedergegeben werden, wobei r den kürzesten Abstand zur Zylinderoberfläche angibt [17]. Die Parameter ρ_c , B und ΔR sind in Anhang B beschrieben.

3. slab, engl.: Platte

Der Wassergehalt λ der Pore (Gl. 2.5) variiert mit dem Porendurchmesser bzw. σ . Ein größerer Porendurchmesser wird für wasserreichere Poren angenommen, was der experimentellen Beobachtung des Schwellverhaltens der Membran mit steigendem Befeuchtungsgrad entspricht. In den stets ladungsneutralen Poren ist die Summe der über die wässrige Phase verteilten Protonenladung gleich der Summe der auf den Seitenketten befindlichen Partialladungen.

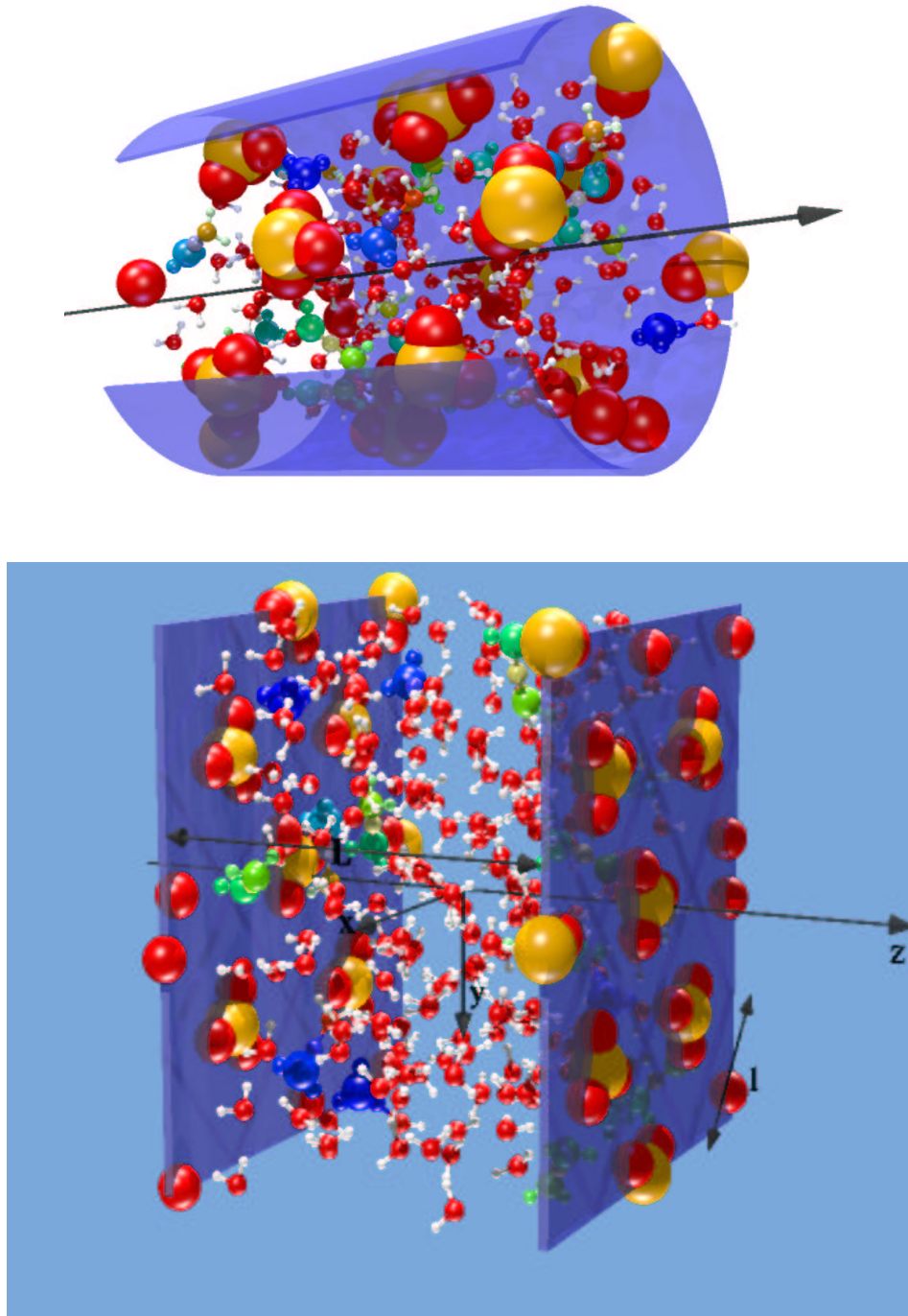


Abbildung 3.2: Oben: Zylinderpore mit $R = 10 \text{ \AA}$. Die Zylinderachse fällt mit der z -Achse zusammen. Die Positionen der SO_3^- -Gruppen werden aus einer Simulation geladener Kugeln auf der Zylinderoberfläche ermittelt.

Unten: Schichtporensimulation. Die Seitenketten sind hier als SO_3^- -Gruppen modelliert. Der Wandabstand L definiert den Wassergehalt λ der Pore, die Gitterkonstante l die Ladungsdichte $\sigma = -e/l^2$ der auf den Ebenen $z = \pm L/2$ befindlichen Sulfonatgruppen. Eine typische Schichtporensimulation umfasst einige hundert Wassermoleküle bei einem Wandabstand zwischen 10 und 20 $\text{\AA}$.

3.4.4 Methanol

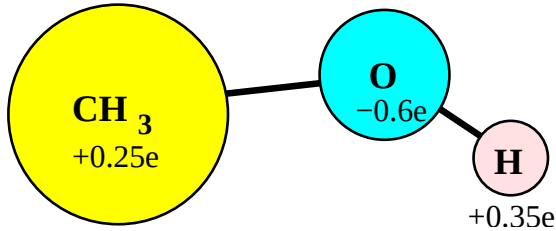


Abbildung 3.3: *Flexibles Drei-Körper-Modell des Methanols mit Angabe der Partialladungen.*

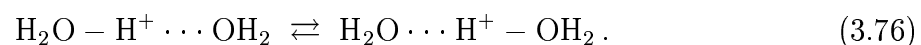
Verwendet wurde das flexible Dreikörpermodell (Abb. 3.3) von Palinkas, Hawlicka und Heinzinger [77]. Dabei wird die Methylgruppe als ein Atom aufgefaßt. Es hat sich gezeigt, daß Abweichungen im Vergleich zu einem 6-Körper-Modell im Rahmen der Ungenauigkeiten der Potentialparameter liegen. Um die Verwendung dieses Modells in dieser Arbeit in Zusammenhang mit dem polarisierbaren Wassermodell

aus Abschnitt 3.4.1 zu rechtfertigen, wurden zwei in [78] durchgeführte Simulationen mit 10 mol% Methanol in Wasser und 10 mol% Wasser in Methanol wiederholt. Dabei zeigte ein Vergleich aller berechneten radialen Verteilungsfunktionen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen in [78].

3.5 Protonentransfermodell

3.5.1 Protonentransfer in Wasser

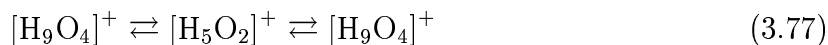
In flüssigem Wasser sind die Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dynamischen Netzwerk verbunden. Üblicherweise wird angenommen, daß sich die Ladung eines darin gelösten Protons auf einem H_3O^+ -Ion verteilt, welches als *Strukturdefekt* innerhalb des Wassernetzwerks erscheint. Aufgrund der ausgezeichneten Protonenmobilität in Wasser und Eis kann der mit der ionischen Diffusion verknüpfte Massen- und Ladungstransport nur eine sekundäre Rolle für die Leitfähigkeit spielen. Stattdessen trägt vor allem der sogenannte *Grotthuss-Mechanismus* bei [102]. Dieser beschreibt Protonentransport in Wasser als eine Verlagerung der positiven Ladung entlang der Wasserstoffbrückenbindungen:



Nach einer derartigen Verlagerung ist ein benachbartes Wassermolekül durch Aufnahme der Überschussladung in ein Hydronium-Ion übergegangen. Dabei muss das Proton eine

Potentialbarriere überwinden, welche zwischen den Partnern in Gl. 3.76 besteht. Eine einfache Überlegung zeigt dabei, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Proton dabei nicht auf ein Hydronium-Ion beschränkt sein muss, sondern auf einem größeren Komplex verteilt sein kann: Eis besitzt eine aufgrund der geordneten, kristallinen Struktur, niedrigere Dichte als Wasser. Damit sind die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen, welche aufgrund ihrer negativen Partialladung ein Potentialminimum für das Proton darstellen, größer als in flüssigem Wasser, womit der Aufenthaltsort des Protons eher auf den Hydronium-Komplex beschränkt ist. Dies zeigen auch experimentelle Untersuchungen [27, 65]. Beim Übergang in den flüssigen Zustand, nähern sich die H_2O -Moleküle einander an. Damit sinkt aber auch die Potentialbarriere. In der Tat zeigen *ab initio*-Molekulardynamik-Rechnungen, daß das Proton in flüssigem Wasser mit etwa 60%-iger Wahrscheinlichkeit als Eigen- (H_9O_4^+) und mit etwa 40%-iger Wahrscheinlichkeit als Zundelkomplex (H_5O_2^+) vorliegt [94]. Im Falle des Zundel-Ions ist das Proton symmetrisch zwischen den Sauerstoffatomen zweier Wassermoleküle angeordnet (Abb. 3.4), wenn diese einen Abstand kleiner als $2.5 \text{ \AA}$ voneinander haben. Den Eigenkomplex bildet das zentrale H_3O^+ -Ion zusammen mit den daran über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen benachbarten drei Wassermolekülen, welche die erste Solvathülle ausmachen. Die Ladung von $+1e$ ist in erster Näherung auf allen drei Wasserstoffatomen des zentralen H_3O^+ gleichverteilt.

Eine Störung des effektiven Potentials innerhalb des Eigenkomplexes tritt nun bei Annäherung eines der Wassermoleküle an das zentrale H_3O^+ -Ion auf. Das effektive Potential wird dabei in Richtung des sich nähernden H_2O verlagert, womit Protonentransfer dahingehend wahrscheinlich wird. Dabei wird der Zustand des Zundel-Ions energetisch günstiger. Dieser stellt in den meisten Fällen einen intermediären Zwischenzustand vor einem weiteren Übergang in einen Eigenzustand dar. Das die Störung verursachende Wassermolekül stellt dabei das zentrale Hydronium-Ion des neuen Eigenzustands dar (Abb. 3.4). Protonentransport gemäß



geschieht demnach durch Verlagerung der Struktur des Eigenkomplexes. Dieser Vorgang ist in Abb. 3.4 anschaulich dargestellt. Natürlich sind auch andere intermediäre Zustände, wie z.B. die Bildung mehrerer Zundelkomplexe in Folge, denkbar. Doch hat sich gezeigt, daß Protonentransfer sehr häufig gemäß Reaktion (3.77) abläuft [94]. Die ungefähre

Lebensdauer der Protonenkomplexzustände wurde mit Hilfe von NMR⁴-Messungen auf etwa 1 ps beziffert [26, 66, 67]. Die experimentell gemessene Aktivierungsenergie für den Protonentransfer in Wasser beträgt 0.107 eV [51].

3.5.2 Protonentransfer-EVB-Modell von Walbran und Kornyshev

Da *ab initio*-MD-Rechnungen sehr rechenaufwendig sind (typische Simulationen sind auf etwa 10^2 Atome und einigen Pikosekunden Simulationszeit beschränkt), wurden einfachere effektive Modellpotentiale entwickelt, welche sich jedoch an den aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen resonanten Strukturen orientieren. Diese dienen im EVB⁵-Modell [107] im quantenmechanischen Sinne als Basiszustände $|\psi_i\rangle$ für die Beschreibung der Grundzustandsenergiehyperfläche (PES⁶) einer chemischen Reaktion und werden durch Valenzbindungen (VB) in den Molekülen charakterisiert. Beispielsweise kann eine Beschreibung der PES des Protonentransfers im isolierten Eigen-Ion durch vier VB-Zustände erfolgen, je nachdem welche Wasserstoffbrückenbindung durch eine Valenzbindung ersetzt wird, also welches der vier Wassermoleküle Bestandteil des Hydroniumions ist. Bei N VB-Zuständen $|\psi_i\rangle$ bestimmt sich die PES durch Eigenwertbestimmung des $N \times N$ EVB-Hamiltonians

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i,j}^N |\psi_i\rangle h_{ij}(x) \langle\psi_j|, \quad h_{ij}(x) = \langle\psi_i|\hat{\mathcal{H}}(x)|\psi_j\rangle. \quad (3.78)$$

Hier steht x für alle den Hamiltonian parametrisierenden Freiheitsgrade. Für die Diagonalelemente werden meist die Potentialfunktionen von Standard-Kraftfeldern benutzt, wohingegen die Nebendiagonalelemente empirisch so bestimmt sind, daß sie die aus *ab initio* Rechnungen bestimmte PES möglichst reproduzieren.

Aus Abb. 3.4 wird ersichtlich, daß der Eigenkomplex durch 4 VB-Zustände beschrieben werden kann [87], somit zur Ermittlung der Energieeigenwerte eine 4×4 -Matrix diagonalisiert werden muss. Mit der Anzahl m der Protonen im System wächst auch die Zahl der VB-Zustände exponentiell auf N^m , so daß die Diagonalisierung nur noch numerisch mit hohem Rechenaufwand zu bewerkstelligen ist. Beispielsweise erkennt man am Ladungs-

4. nuclear magnetic resonance
5. empirical valence bond
6. potential energy surface

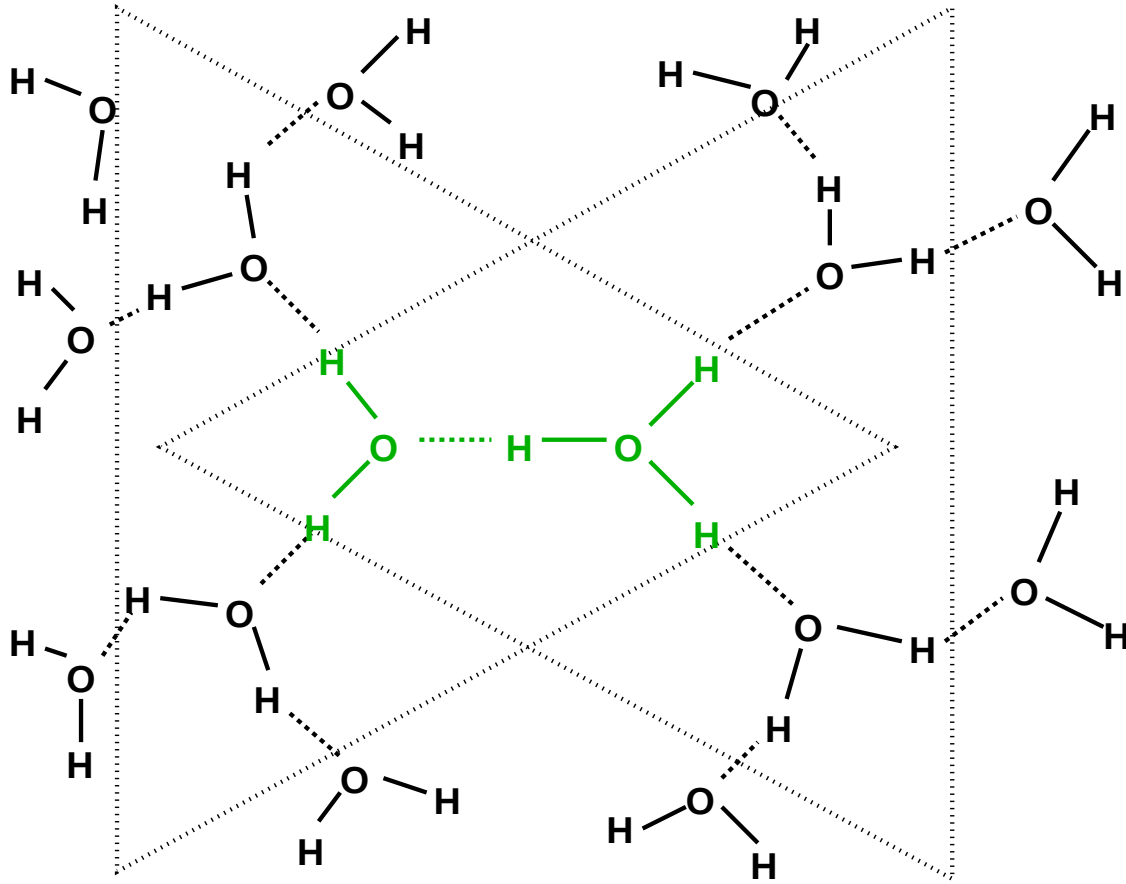


Abbildung 3.4: Struktur der Eigen-Komplexe $H_9O_4^+$ (Dreiecke) mit intermediärer Zundel-Struktur (grau). Chemische OH-Valenzbindungen sind mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet, punktierte Linien markieren Wasserstoffbrückenbindungen. Beim Grotthus-Protonentransfer verlagert sich die Struktur der Komplexe entlang des Wassernetzwerks.

operator

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \sum_{i,j} |\psi_i\rangle \rho_{ij}(\mathbf{x}) \langle \psi_j|, \quad (3.79)$$

daß die Berechnung der Ladungsverteilung in einem bestimmten Eigenkomplex die Ladungszustände aller anderen Komplexe miteinbezieht.

Walbran und Kornyshev [105] modifizierten den EVB-Ansatz und erreichten dadurch eine lokale Beschreibung des Protonentransferkomplexes auf Basis zweier EVB-Zustände. Der Diagonalisierungsprozeß ist dadurch folgendermaßen vereinfacht:

Der Protonenkomplex wird nicht durch 4 Eigen-EVB-, sondern durch lediglich zwei Zundel-EVB-Zustände beschrieben. Durch die Einführung einer Ladungsfunktion f zur Berechnung der Ladungsverteilung innerhalb eines Zundelkomplexes wird die Eigenwertberechnung von (3.79) umgangen. Die Ladungen der Zundel-Sauerstoffatome werden

stattdessen lokal über

$$\begin{aligned} q_{O^*}(s) &= [1 - f(s)] q_{O^*} + f(s) q_O \\ q_O(s) &= [1 - f(s)] q_O + f(s) q_{O^*} \end{aligned} \quad (3.80)$$

berechnet, wobei O^* das Sauerstoffatom des Hydronium-Ions und O das des H_2O -Moleküls bezeichnet. f ist ein Polynom 5. Ordnung (Abb. 3.5)

$$f(s) = \begin{cases} 0 & s \leq -s_0 \\ \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{5} \left(\frac{s}{s_0}\right)^5 - \frac{2\alpha}{3} \left(\frac{s}{s_0}\right)^3 + \alpha \left(\frac{s}{s_0}\right) & -s_0 < s < s_0 \\ 1 & s \geq s_0 \end{cases}, \quad (3.81)$$

mit $\alpha = 15/16$ und der Protonentransferkoordinate

$$s = |\mathbf{r}_{O^*H}| - |\mathbf{r}_{OH}|. \quad (3.82)$$

s_0 und alle folgenden, nicht spezifizierten Parameter sind in Tab. 3.1 gegeben. Für $s = 0$ liegt der symmetrische Zundel-Zustand vor, wo das Proton äquidistant zwischen beiden Molekülen liegt ($q_{O^*}(0) = q_O(0)$). Für $s \leq -s_0$ verschwindet $f(s)$, während die Funktion identisch 1 ist für $s \geq s_0$. In beiden Fällen liegt ein ausgeprägter Hydronium-Zustand vor, wobei im ersten Fall das linke und im zweiten Fall das rechte Wassermolekül Bestandteil des H_3O^+ -Ions ist. Die PES wird also für jedes Proton getrennt durch je zwei VB-Zustände

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= (H_2O - H)^+ \cdots OH_2 \\ |\psi_2\rangle &= H_2O \cdots (H - OH_2)^+ \end{aligned} \quad (3.83)$$

spezifiziert, mit den entsprechenden Wechselwirkungsenergien V_1 und V_2 . Im EVB-Hamiltonian

$$h_{ij}(\{\mathbf{r}_i\}) = \begin{bmatrix} V_1(\{\mathbf{r}_i\}) & \Lambda(s) \\ \Lambda(s) & V_2(\{\mathbf{r}_i\}) \end{bmatrix} \quad (3.84)$$

ist die Rolle des Wasser- und Hydroniummoleküls des Zundelkomplexes bei der Potentialberechnung von V_2 gegenüber V_1 also vertauscht. Zur Berechnung der VB-Zustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ werden die intramolekularen Potentiale von H_2O bzw. H_3O^+ aus den Abschnitten 3.4.1 und 3.4.2 herangezogen. Der niedrigste Energieeigenwert von (3.84) gibt die Wechselwirkungsenergie des Protons an. Die Übergangsmatrixelemente $\Lambda(s)$ werden

durch ein Polynom vierter Ordnung beschrieben (Abb. 3.5):

$$\Lambda(s) = \Lambda_0 \left[\left(\frac{s}{s_1} \right)^4 - 2 \left(\frac{s}{s_1} \right)^2 + 1 \right]. \quad (3.85)$$

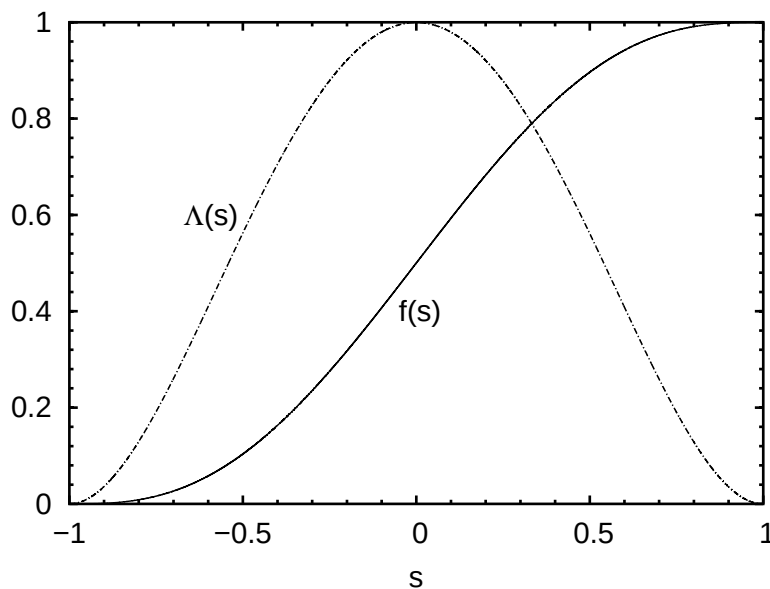


Abbildung 3.5: Der Verlauf der Ladungsfunktion $f(s)$ sowie die Nebendiagonalfunktion $\Lambda(s)$. Zur besseren Erkennung des Polynomverlaufs sind s_0 , s_1 und Λ_0 auf 1 gesetzt.

Anzumerken bleibt, daß die Ladungen der Zundelsauerstoffatome (3.80) eine Ortsabhängigkeit besitzen, welche bei der Kraftberechnung mitberücksichtigt werden muss:

$$\mathbf{F}_j = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j} - \sum_{k \in \{\text{O}, \text{O}^*\}} \frac{\partial V}{\partial q_k^s} \frac{\partial q_k^s}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \mathbf{r}_j}. \quad (3.86)$$

Simulationen im mikrokanonischen Ensemble

4

4.1 Schichtporen

In diesem Abschnitt finden sich die Molekulardynamik-Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von chemischen und physikalischen Eigenschaften der Seitenketten auf die Dynamik sowie Struktur der freien Ladungsträger innerhalb der Pore [90]. Seitenketteneigenschaften beinhalten deren molekulare Struktur, Ladungsverteilung und Flexibilität. Im Zusammenhang mit der Protonenleitfähigkeit in repräsentativen Membranporen können Aussagen zum Moleküldesign der Seitenkette getroffen werden, welche aber aufgrund der in Abschnitt. 3.4.3 beschriebenen Vereinfachungen nur von qualitativer Natur sind. In Abschnitt 4.2 wurde eine Vielzahl von Schichtporen unterschiedlichen Wassergehalts untersucht, um einen qualitativen Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Leitfähigkeit (bei fest gewählten SO_3^- -Konzentrationen) zu erhalten.

Abschnitt 4.3 beinhaltet die Untersuchung der Protonendynamik von Poren mit Zylindergeometrie.

4.1.1 Modellierung chemischer Eigenschaften der Seitenkette

Die verschiedenen elektrostatischen, strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Seitenkette wurden getrennt untersucht und folgende Modelle in der Reihenfolge ansteigender Komplexität entwickelt [90]. (Alle verwendeten Potentialparameter sind in Tab. 3.2 enthalten.)

- **Run I:** *Keine chemischen Details.* Dieser Run diente zu Vergleichszwecken. Auf beiden Wänden befindet sich jeweils die Hälfte der negativen Gegenladung in homogener Verteilung. Da die beiden geladenen Oberflächen einen Faradaykäfig bilden, herrschen im Inneren der Pore keine äußeren Kräfte auf die darin befindlichen geladenen Teilchen.
- **Run II, III:** *Statische Punktladungen.* Diese sind jeweils zur Hälfte auf den Ebenen $z = \pm L/2$ in einem regelmäßigen, quadratischen Gitter angeordnet. Dabei sind zwei

verschiedene Oberflächenladungsdichten $\sigma = -e/l^2$ realisiert. Der nächste Abstand der Punktladungen zueinander beträgt dabei $l = 9.3 \text{ \AA}$ (Run II) bzw. $l = 6.6 \text{ \AA}$ (Run III). Tabelle 4.1 enthält die Angabe der wichtigsten Parameter der verschiedenen

Run	mobil	N^+	$\lambda = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N^+}$	$\sigma / -e\text{\AA}^{-2}$	$L/\text{\AA}$	$\bar{D}/10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
I (homogene Ladungsverteilung)	–	16	13.5	1/87	23.00	4.9(± 0.2)
II (Punktladung)	–	8	27	1/87	25.00	0.06(± 0.1)
III (Punktladung)	–	16	13.5	1/43	23.20	0.04(± 0.1)
IV (SO_3^-)	–	8	27	1/87	23.04	2.3(± 0.2)
V (SO_3^-)	–	16	13.5	1/43	23.04	0.6(± 0.1)
VI (SO_3^- Ladung mit 0.5 skaliert)	–	16	13.5	1/43	23.04	1.9(± 0.2)
VII (SO_3^- Tether)	+	8	27	1/87	23.04	3.6(± 0.3)
VIII (SO_3^- Tether)	+	16	13.5	1/43	23.04	1.7(± 0.2)
IX (flexible Nafionseitenkette)	+	80	19.1	1/62	23.04	3.4(± 0.4)

Tabelle 4.1: Beschreibung der verschiedenen Runs mit Protonendiffusionskoeffizient $\bar{D}$.

N^+ bezeichnet die Anzahl der Protonen (bzw. Gegenladungen), σ die Seitenkettenladungsdichte und L den Porendurchmesser. Mit “mobil” wird die Flexibilität der Seitenkette angezeigt. Nach Equilibrierungszeiten von 50 bis 150 ps wurden die Simulationen bei der $T=298.15 \text{ K}$ durchgeführt.

Runs, wobei auf die Diffusionskoeffizienten der letzten Spalte in Abschnitt 4.1.5 eingegangen wird.

- **Run IV,V:** *Planare, statische SO_3^- -Gruppen.* Der O-S-O-Winkel wurde zu 120° gewählt. Die regelmäßige Anordnung auf dem Gitter entspricht der von Run II bzw. III.
- **Run VI:** *Die Rolle einer Partialladungsverteilung* der negativen Ladung auf der Seitenkette (ein elektronischer Effekt in perfluoriertem Nafion) wurde hier untersucht. Dieser Run entspricht Run V, jedoch mit um den Faktor 1/2 skalierten Atomladungen der Sulfonatgruppen.
- **Run VII, VIII:** *Untersuchung der Kopfgruppenbeweglichkeit.* Die Schwefelatome der Sulfonsäuregruppe sind durch das Tetherpotential (3.72) an die Gittergleichgewichtspositionen $\mathbf{r}_0$ aus Run IV bzw. V gekoppelt. Mit der Federkonstanten $k_t = 0.828 \text{ J/m}^2$ ergibt sich bei einer Auslenkung von $1 \text{ \AA}$ aus der Gleichgewichtsposition bei Raumtemperatur der Energiebetrag $k_B T$. Die Bewegungsfreiheitsgrade der Atome der SO_3^- -Gruppen sind auf die Ebenen $z = \pm L/2$ eingeschränkt.

- **Run IX:** *Modell einer flexiblen Nafionseitenkette.* In Tab. 3.2 ist das Strukturmodell einer Seitenkette von Nafion 117 zu sehen. Bis auf die mit der Hauptkette verbundenen Ethersauerstoffatome, deren Bewegung auf die Ebenen $z=\pm L/2$ Å eingeschränkt ist, sind alle Seitenkettenatome frei beweglich. Änderungen in der Konformation sind daher möglich. Um die Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften von der großen Anzahl von Parametern einzuschränken, sind die Ladungen der Fluor-, Kohlenstoff- und Ethersauerstoffatome auf Null gesetzt (abweichend von Referenz [100]). Die Ladung von $-1e$ ist analog zu IV (V, VII, VIII) auf der SO_3^- -Gruppe verteilt, was einen besseren Vergleich mit diesen Runs erlaubt. Da die eingeschränkte Beweglichkeit der Seitenketten und die beschränkte Simulationszeit bis auf einfache Clusterbildung keine Selbstorganisation derselben zulassen, ist diese Vereinfachung gerechtfertigt.

4.1.2 Verteilung von Protonenzuständen

Das EVB-Modell aus Abschnitt 3.5.2 beinhaltet zwei Zustände 0. Ordnung. Die Position des Zundelprotons¹ H_B zwischen zwei Wassermolekülen hängt von der jeweiligen Wahrscheinlichkeit dieser beiden Zustände ab. Es wurde angenommen, daß sich das Zundelproton auf der Energiehyperfläche des sich aus der Diagonalisierung der Matrix (3.84) ergebenden energetisch niedrigeren Zustands bewegt. Dabei gilt definitionsgemäß, daß das Sauerstoffatom, welches zum H_B -Atom den kleineren Abstand besitzt, als O^* bezeichnet wird (Hydroniumsauerstoff). Für die Protonentransferkoordinate s aus Gl. 3.82 gilt also stets $s \leq 0$ Å, wobei $s = 0$ dem symmetrischen Zundelzustand entspricht, während für $s < -0.5$ Å der Eigenzustand angenommen ist.

Die Verteilungen der Protonenzustände sind für die Simulationen I bis IX in Abb. 4.1 gezeigt. Als erstes fällt hier der deutliche Unterschied in der Verteilung bei den Runs II und III zu allen übrigen auf. Mit der Darstellung der Ladung der Sulfonatgruppe als Punktladung tendiert der Protonenzustand zum Eigenzustand. Der symmetrische Zundelzustand ($s \approx 0$) tritt aufgrund der starken Ladungsanziehung selten auf. Alle anderen Simulationen zeigen ein Hauptmaximum für das symmetrische Zundelion und ein Nebenmaximum bei $s \approx -0.55$ Å, entsprechend dem Eigenzustand. Zu erkennen ist, daß mit steigender Protonenkonzentration (Verringerung des Wassergehalts, also kleinerer Wandabstand) der Anteil der Eigenzustände ansteigt, wie aus dem Vergleich von Run IV mit

1. das mittlere H-Atom in Gl. 3.83

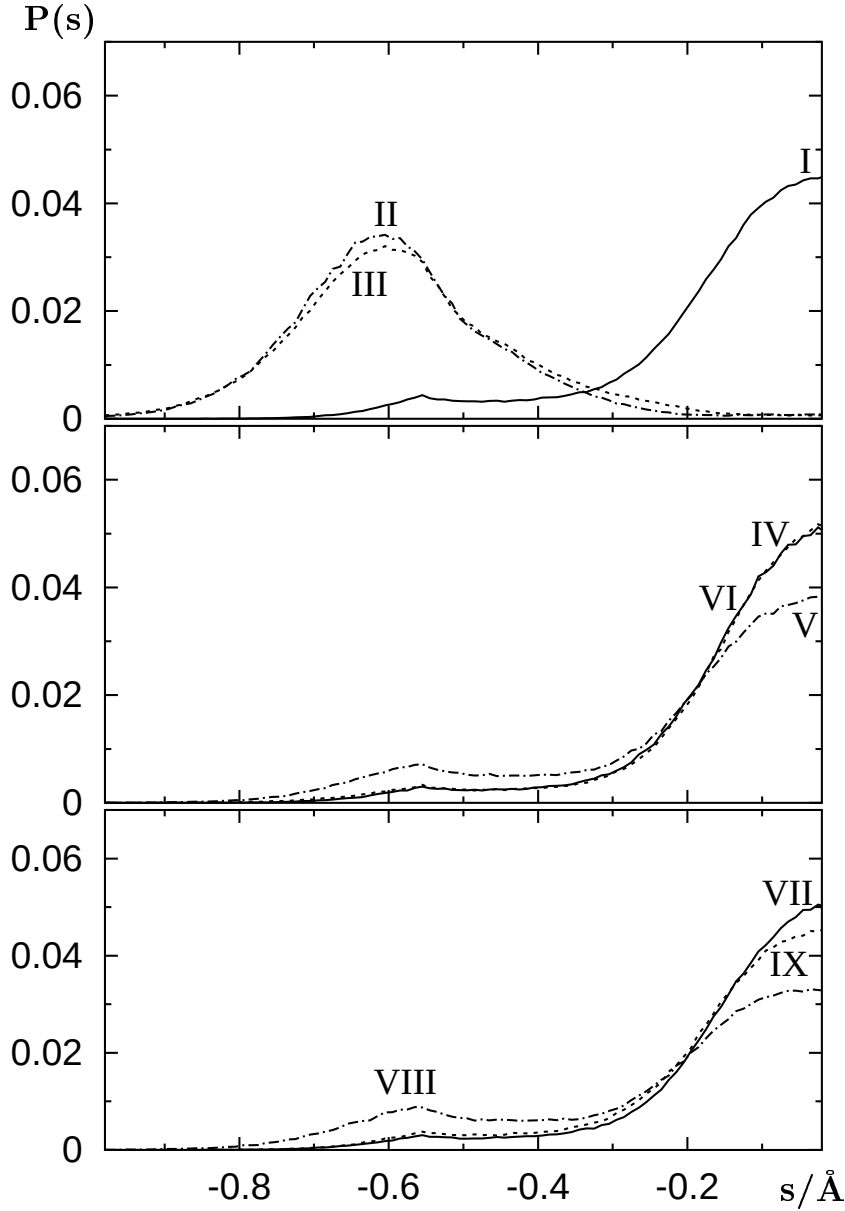


Abbildung 4.1: Verteilung der Protonentransferkoordinate s [90]. Der Bereich $s \leq -0.5$ Å entspricht einem Eigen-Ion, $s \approx 0$ dem symmetrischen Zundelion. Die römischen Zahlen beziehen sich auf die in Tab. 4.1 erläuterten Modelle.

Oben: homogene Verteilung der Gegenladungen (—) und Puntladungen (---,···). Mitte: statische SO_3^- -Gruppen (—,---), mit Faktor 0.5 skalierte Ladungsverteilung (···). Unten: In x,y -Ebene bewegliche SO_3^- -Gruppen bei zwei verschiedenen Protonenkonzentrationen (—,---) und der Fall flexibler Seitenketten (···).

V bzw. Run VII mit VIII ersichtlich wird. Da sich bei kleineren Porendicken prozentual mehr Protonen in Wandnähe befinden, dominiert hier aufgrund der größeren Ladungsanziehung der Eigenzustand.

Erlaubt das Modell Bewegungen der Sulfonatgruppen (VII, VIII) oder Wechsel in der Konformation der ganzen Seitenkette (IX), zeigen sich im Vergleich zur statischen Sulfonatgruppe (IV, V) nur geringfügige Änderungen in der Verteilung. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, daß sich die Bewegung der Kopfgruppe bzw Seitenkette auf einer größeren Zeitskala als der des Grotthusmechanismus abspielt.

4.1.3 Dichteprofile

Abbildung 4.2 zeigt den Konzentrationsverlauf der Protonen sowie der (zu Wassermolekülen und Zundelkomplexen gehörigen) Sauerstoffatome entlang des Porenquerschnitts (z -Richtung). Die Position $\mathbf{r}^+$ eines Protons wird durch

$$\mathbf{r}^+ = \mathbf{r}_{O^*} + \alpha(\mathbf{r}_O - \mathbf{r}_{O^*}), \quad \alpha = \frac{q_O}{q_O + q_{O^*}} \quad (4.1)$$

definiert, mit den aus Gl. 3.80 bestimmten Ladungen q_{O^*} , q_O der Zundelsauerstoffatome O^* und O . Zum Beispiel liegt der Ladungsschwerpunkt im Hydroniumzustand ($s \leq -0.5$, $q_O=0$) bei $\mathbf{r}^+=\mathbf{r}_{O^*}$.

Bis auf die Simulation IX (flexible Nafionseitenkette) zeigt sich überall die Anreicherung der Protonen in der Nähe der Oberflächen, auf welchen sich die Gegenladungen befinden. In Simulation I, wo es keine direkte Attraktion der Wände auf die Protonen gibt, ist die Ursache hierfür die gegenseitige Ladungsabstoßung der Protonen untereinander. Das Punktladungsmodell der Seitenkette (II und III) führt zu einer starken Lokalisierung der Protonen neben den Gegenladungen.

Die Beschreibung der Gegenladungen als statische SO_3^- -Gruppen (IV-VIII) führt zu einer breiteren Protonenverteilung, wobei sich die Ausbildung einer zweiten Schicht andeutet. Eine niedrige Protonenkonzentration führt zu einer deutlich verminderten Anwesenheit in Oberflächennähe (IV vs. V und VII vs. VIII). Die Maxima für die hohe Sulfonatladungsdichte $\sigma^{\text{high}} = -e/(43 \text{ \AA}^2)$ befinden sich bei $2.6 \text{ \AA}$. Für die niedrige Ladungsdichte $\sigma^{\text{low}} = -e/(87 \text{ \AA}^2)$ ist nur im statischen Fall das Maximum klar bei $2.7 \text{ \AA}$ erkennbar. Der mobile Fall zeigt eine diffusere Doppelschicht. Das gleiche gilt für eine mit 0.5 skalierte Partialladungsverteilung der SO_3^- -Gruppe, was äquivalent einer stärkeren Säure ist (V vs. VI). Interessant ist die Beobachtung, daß die Doppelschicht bei der zusätzlichen Beweglichkeit der Kopfgruppen nur für σ^{low} verbreitert (IV vs VII), während Run V ähnlich zu VIII ist. Dies ist auf die hohe Protonenkonzentration innerhalb der Doppelschicht zurückzuführen: Die potentielle Energie steigt im Vergleich zur niedrigen Konzentration, während der entropische Anteil der freien Energie abnimmt, gleichbedeutend mit einer höheren Ordnung in diesem Bereich. Weniger Mikrozustände sind realisiert, weshalb auch die Bewegung der Kopfgruppen eingeschränkt ist. Das Hauptergebnis der Runs IV bis IX ist, daß die Verteilungen weiter in die Pore hineinragen, was unter anderem zu einer erhöhten Protonenmobilität führt.

Trotz der Anwesenheit von SO_3^- -Gruppen auf den Seitenketten in Run IX gleicht die dortige Dichteverteilung derjenigen von I. Die Kopfgruppen sind bis auf einen Freiheitsgrad

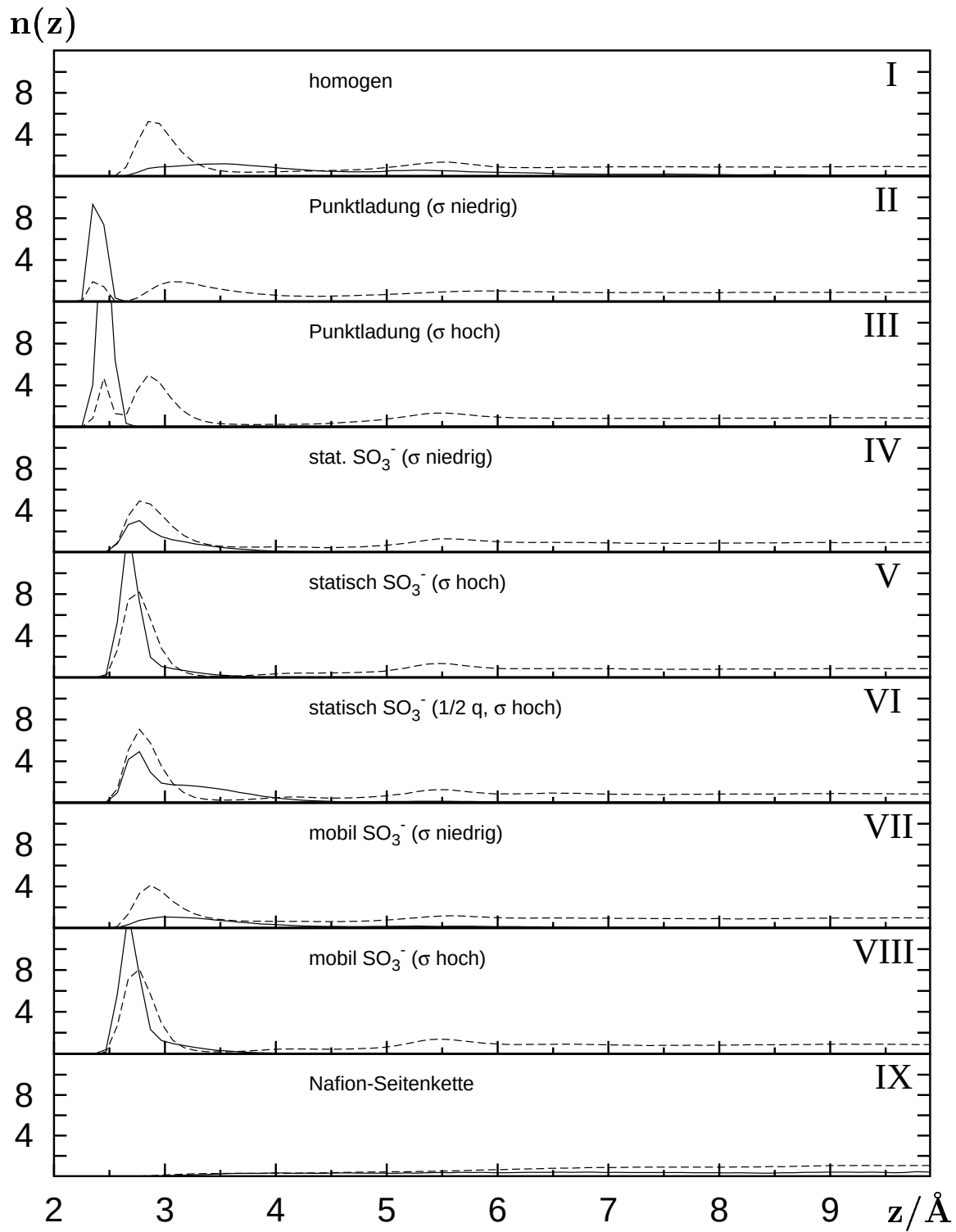


Abbildung 4.2: Dichteprofile des Protons (—) sowie der Sauerstoffatome (---). Ein Wert von 1 entspricht der H_2O -Bulkdichte ($\approx 55 \text{ mol l}^{-1}$). Die Profile der Protonenverteilung sind zur besseren Sichtbarkeit mit einem Faktor 5 skaliert.

der Translation frei beweglich. Außerdem können die Ketten verschiedene Konformationen einnehmen. Mit den SO_3^- -Gruppen sind damit auch die Protonen homogener in der Pore verteilt. Die Doppelschicht an der Phasengrenze ist stark verbreitert. Mit der im Vergleich zu den anderen Runs größeren Solvatisierung des Protons existieren mehr Pfade entlang denen Protonentransfer stattfinden kann, was die Wahrscheinlichkeit des Transfers erhöht.

4.1.4 Ladungsdichten

Eine detailliertere Darstellung der Protonenverteilung zeigt die protonische Ladungsdichteverteilung senkrecht zu den Oberflächen. Die Summation aller atomaren Ladungen der Zundelkomplexe ($\tilde{\rho}_q(z)$) und anschließende Glättung der Kurve mit einer Gaussfunktion der Breite $\sigma = 1 \text{ \AA}$ ergibt die in Abb. 4.3 gezeigte Ladungsdichte

$$\rho_q(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{(z' - z)^2}{2\sigma^2} \right] \tilde{\rho}_q(z') dz'.$$

Die starke Lokalisierung der Protonen nahe der Oberfläche zeigt sich besonders bei der Punktladungsdarstellung der SO_3^- -Gruppen (Run II und III). Hierbei tritt bei der niedrigeren Konzentration ein Nebenmaximum im Abstand $4.5 \text{ \AA}$ von der Oberfläche auf. Für beide Konzentrationen sind die entsprechenden Kurven für statische (IV) und dynamische (V) Sulfonatgruppen ähnlich. Die Bewegungen der Kopfgruppen hat also kaum einen

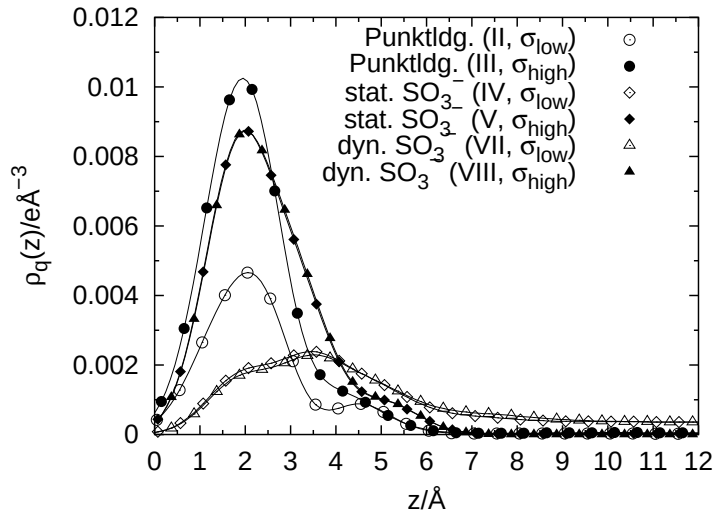


Abbildung 4.3: *Ladungsdichteprofile des Zundelkomplexes [90].* Offene Symbole stehen für niedrige, geschlossene für hohe Protonenkonzentrationen.

Einfluß auf die Protonenverteilung in z -Richtung. Die Konzentration der Protonen im Bereich der geladenen Porenwand ist bei der höheren SO_3^- -Konzentration $\sigma = -e/(43 \text{ \AA}^2)$ ($\lambda=13.5$) stärker ausgeprägt, im Einklang mit der theoretischen Erwartung, daß die Breite der diffusen Doppelschicht neben einer geladenen Oberfläche mit steigender Ionenkonzentration abnimmt². Im Gegensatz zu einer fast auf Null abfallenden Konzentration für $r > 6 \text{ \AA}$, ist für $\sigma = -e/(87 \text{ \AA}^2)$ (niedrige Protonenkonzentration, $\lambda=27$) eine signifikante Protonendichte in der Mitte der Pore (bei $11.5 \text{ \AA}$) erkennbar.

Abbildung 4.4 zeigt die Ladungsverteilung in Form einer 2D-Paarkorrelationsfunktion $g(\rho, z)$ zwischen den Protonen (H_B -Atome) und den Gegenladungen. Der Ursprung $(\rho, z) = (0, 0)$ gibt dabei die Position des Ladungszentrums der nächststehenden Gegenladung an. Der kürzeste Abstand des Protons von einer der Ladungsebenen bei $\pm L/2$ wird durch z ausgedrückt, während $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ den lateralen Abstand zur Gegenladung in der Ebene angibt. Die zweitnächste Gegenladung ist im Falle der hohen Ladungskonzentration als zweiter Punkt auf der ρ -Achse markiert, bei der niedrigeren Konzentration liegt sie außerhalb.

Die beiden oberen Abbildungen für das Punktladungsmodell zeigen eine starke Lokalisierung der Protonen in der Nähe der Gegenladungen, sowohl vertikal neben der Wand, als auch lateral. Wie oben gezeigt, ist hier fast ausschließlich der Eigenzustand ausgebildet, d.h. das hydroniumähnliche O^* -Atom des Zundelkomplexes (Gl. 3.80) ist stark an die negative Ladung gebunden. Die Bewegung des Zundelkomplexes ist damit bis auf Rotationen um die z -Achse stark eingeschränkt. Darauf deutet der ringförmige Verlauf der Höhenlinien in der ρ, z -Ebene um das Maximum bei $(\rho, z) \approx (1, 2.8)$ hin, welcher einer torusförmigen Protonenverteilung um die Gegenladung im dreidimensionalen Raum entspricht. Weitere um $(\rho, z) \approx (7.5, 3)$ bzw. $(\rho, z) \approx (6.6, 3)$ angeordnete Höhenlinien stammen von den Korrelationen mit den zweitnächsten Gegenladungen.

Die mittleren Abbildungen (IV,V) zeigen die realistischere Ladungsverteilung auf statischen, die unteren auf mobilen SO_3^- -Gruppen. Die durch $g(\rho, z)$ beschriebene Ausdehnung der Protonenaufenthaltssorte innerhalb der Pore ist weitgehend unabhängig von einer Kopfgruppenbeweglichkeit. Ein analoges Ergebnis konnte in den Dichteverteilungen IV und VII bzw. V und VIII in Abb. 4.2 und 4.3 beobachtet werden. Am Verschmelzen der Höhenlinien in Run V und VIII ist der Protonentransfer entlang der gesamten ρ -Achse,

2. Die Breite der Doppelschicht kann z.B. mit Hilfe der Gouy-Chapman-Theorie zur Beschreibung der Phasengrenze Metalloberfläche-Elektrolyt [85] abgeschätzt werden. Die Theorie besagt, daß sich an der Phasengrenze eine mit wachsender Oberflächenladungsdichte steigende Konzentration der freien Ladungsträger ergibt. Siehe dazu auch Abschnitt 5.2.3

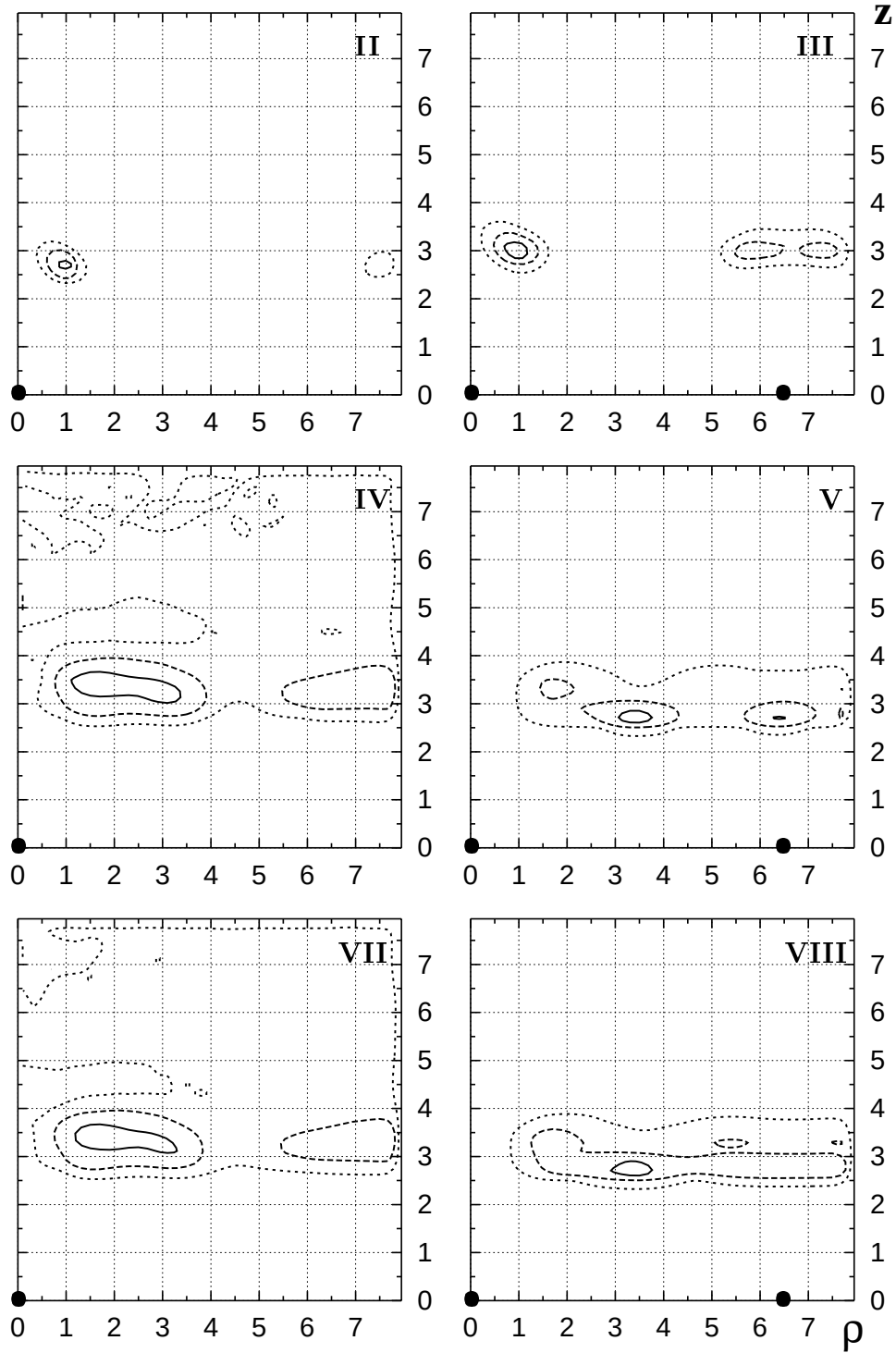


Abbildung 4.4: Höhenliniendarstellung der 2D-Paarkorrelationsfunktion $g(\rho, z)$ zwischen Gegenladungen und Protonen [90]. Höhenlinien sind bei 50% (—), 10% (---) und 1% (····) der jeweils maximalen Protonenkonzentration eingezeichnet. Linke Teilbilder beinhalten eine niedrige, rechte Teilbilder eine höhere Ionendichte. Die Punkte geben die Positionen der Gegenladungen an.

also zwischen benachbarten Gegenladungen, erkennbar. Lediglich ein kleiner Bereich um $\rho = 0$ ist nicht abgedeckt, da sich hier die positive Schwefelladung befindet. Von rechts nach links betrachtet verschwindet die vertikale Einschränkung der Protonenaufenthaltsorte und es ergibt sich eine deutliche Verlagerung der Konzentrationen ins Poreninnere. Dies folgt auch aus der in Kapitel 5 beschriebenen Mean-Field-Theorie, welche die laterale Variation des Potentials durch eine Fourierentwicklung beschreibt. Für eine kleine Gitterkonstante l (größere Ionendichte) zeigen höhere Terme dieser Summe ein schnell nach Null abfallendes Verhalten. Als Konsequenz ist die Potentialbarriere zwischen zwei SO_3^- -Gruppen erniedrigt, was die Protonenmobilität nahe der Slab-Oberfläche vergrößert. Bei niedrigeren Konzentrationen (IV, V) füllen die Protonen die gesamte Pore aus. Die zu überwindenden Coulombbarrieren zwischen benachbarten SO_3^- -Gruppen sind diesmal höher als in V und VIII. Dies eröffnet einen zweiten Kanal für den Protonentransfer: Protonentransport durch den bulk-ähnlichen Teil der Pore.

4.1.5 Protonenmobilität

Der Diffusionskoeffizient $\bar{D}$ des Protons für Schichtporen als Maß für die mittlere Mobilität der Protonen in x, y -Richtung bestimmt sich aus Gl. 2.6 zu

$$\bar{D} = \frac{\langle [x(t_0) - x(0)]^2 + [y(t_0) - y(0)]^2 \rangle}{4t}. \quad (4.2)$$

Mit dem Grotthus-Mechanismus als Haupttransfer-Mechanismus handelt es sich nicht um einen Massendiffusionskoeffizienten, sondern um die mittlere quadratische Weglänge des in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen "Protonendefekts". $\bar{D}$ ist dabei als ein über die gesamte Pore gemittelter Wert zu verstehen. t_0 wurde so gewählt, daß $\frac{d}{dt}t\bar{D}$ mindestens im Intervall $[0.1t_0, t_0]$ ungefähr konstant ist und die Abweichungen zwischen den getrennten Diffusionskoeffizienten in x - bzw. y -Richtung weniger als 10% betragen. Hier und in den folgenden Kapiteln ergab sich damit $t = 25$ ps für Protonen. Die Fehler für $\bar{D}$ entspringen den linearen Streuungen der aus der ersten und zweiten Simulationshälfte ermittelten Diffusivitäten in x - und y -Richtung. Die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Seitenkettenmodelle sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Aufgrund der fehlenden Ladungsanziehung in Run I ist dort die höchste Diffusivität gegeben (Vergleich: $D_{\text{Bulk-H}_2\text{O}} = 4.7 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur für das verwendete Modell). Im Gegensatz dazu ist $\bar{D} \approx 0$ für II und III, was aus der aus Abb. 4.4 ersichtlichen vertikalen sowie lateralen Einschränkung der Protonen hervorgeht.

Die realistischere Beschreibung der Gegenladung als statisches Vier-Körper-Modell mit vier Ladungs- und LJ-Zentren zeigt mit der Aufhebung der lateralen Eingrenzung (IV-VIII in Abb. 4.4) eine signifikant erhöhte Diffusivität (siehe auch Diskussion eines Formfaktors in Abschnitt 5.1.1). Eine weitere Erhöhung der Mobilität ergibt sich bei geringerer Ionendichte (IV vs. V bzw. VII vs VIII), da die elektrische Doppelschicht bei geringeren Konzentrationen weiter ins Poreninnere hineinragt. Somit kann Protonentransfer auch durch den Bulkteil der Pore stattfinden, mit einer dort größeren Protonenmobilität.

Über Gl. (3.72) ist den Kopfgruppen eine beschränkte Mobilität gegeben, womit auch die Protonen insgesamt mobiler in der Pore sind (IV vs. VII bzw. V vs. VIII). Die Dichteprofile der Runs V und VIII in Abb. 4.2 zeigen fast identische Verläufe, jedoch ist $\bar{D}$ im mobilen Fall VIII fast dreimal so groß wie im statischen Fall V. Die Beweglichkeit der Seitenketten wirkt sich also auf die Mobilität innerhalb der Doppelschicht aus. Die Skalierung der Gegenladungen mit einem Faktor kleiner 1 (Run VI) kann als eine Delokalisierung eines Teils der Ladung in die Seitenkette aufgefasst werden. Damit nimmt die Säurestärke der SO_3^- -Gruppe zu, was zu einer erhöhten Mobilität führt. Run IX weist mit $\bar{D}=3.4 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ eine ähnliche Mobilität auf wie VII ($\bar{D}=3.6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), jedoch mit dem Unterschied, daß der Wassergehalt niedriger ist. Bezogen auf den Wassergehalt λ liefert die Nafionseitenkette als Seitenkettenmodell die höchste Mobilität ($D/\lambda=0.18$). Da das Tetherpotential in Run IX lediglich auf das O_{eth} -Atom wirkt, ist die Nafionseitenkette bis auf einen Freiheitsgrad der Translation frei beweglich. Mit dieser Beweglichkeit und zusätzlichen Konformationsänderungen wird die Doppelschicht aufgeweitet, was zu erhöhter Protonenmobilität im Vergleich zu den Runs II-VIII führt. Beim Vergleich aller Runs zeigt sich, daß höhere Mobilitäten jeweils mit einem größeren Anteil von symmetrischen Zundelzuständen verbunden sind (Abb. 4.1).

4.2 Systematische MD-Studien an Schichtporen mit unterschiedlichem Wassergehalt

Mit systematische Simulationsstudien von Slab- und Zylinderporen wurde die Abhängigkeit der Protonendynamik vom Wassergehalt λ und der Sulfonatladungsdichte σ der Pore untersucht. Dies ermöglicht Aussagen zur Leitfähigkeit der Membran bei unterschiedlichem Wassergehalt.

4.2.1 Protonendiffusion D und Porenleitfähigkeit Σ_p

In Abb. 4.5 (oben) ist der aus Gl. 4.2 berechnete mittlere Protonendiffusionskoeffizient $\bar{D}$ einer Schichtpore gegen ihren Wassergehalt λ aufgetragen. Werte sind für verschiedene Sulfonatladungsdichten σ , also entsprechend unterschiedlichen Äquivalentgewichten des Polymers, aufgetragen. Einem hohen Äquivalentgewicht (EW) entspricht dabei ein niedriger Wert σ . Mit steigendem λ ist eine wachsende Protonenmobilität erkennbar, wobei sich ein Sättigungsverhalten für größere σ -Werte früher einstellt. Poren höheren Äquivalentgewichts zeigen größere Werte $d\bar{D}/d\lambda$, was auf eine höhere Protonenanreicherung im Bulkbereich der Pore hindeutet. Dagegen bedeutet ein niedriges EW (hohe Ladungsdichten σ) eine starke Protonenkonzentration im Bereich der Doppelschicht; ein Anstieg des Wassergehalts λ bewirkt hier kaum eine Verlagerung in den Bulkbereich. Dieses Verhalten erklärt Abb. 4.5 unten, in welcher die Protonenkonzentrationen n_B^+ im Bulkbereich im Verhältnis zur Gesamtkonzentration dargestellt ist, also

$$\frac{n_B^+}{n^+} = \frac{\int_{-L/2+\Delta z}^{L/2-\Delta z} n^+(z) dz}{\int_{-L/2}^{L/2} n^+(z) dz}, \quad \Delta z = \Delta z_0 + 1 \text{ \AA}. \quad (4.3)$$

Die Grenzen des Bulkbereichs werden durch Δz definiert, wobei Δz_0 der Abstand der Wand zum nächsten Proton ist.

welches die Summe des Abstands einer Wand zur nächsten z -Koordinate, ab welcher $n^+(z)$ ungleich Null ist, und $1 \text{ \AA}$ ist. Für alle SO_3^- -Ladungsdichten ist ein Anstieg der Bulkkonzentration mit steigendem Wassergehalt erkennbar, wobei dieser für höhere EW stärker ist. Da die Mobilität der Protonen im Bulkbereich größer als in der Nähe der Sulfonatgruppen ist, folgt ein analoger Kurvenverlauf für die Diffusionskoeffizienten in Abb. 4.5 oben.

Die Berechnung der mittleren Leitfähigkeit Σ_p einer Schichtpore (vgl. Abb. 3.2) erfolgt über Gl. 2.8, mit $A = L_y L$, $dA = L_y dz$ und $L_p = L_x$. Die Bestimmung der Mobilitäten $\mu(z)$ (Gl. 2.7) erfordert die Kenntnis der Abhängigkeit des Protonendiffusionskoeffizienten D von z . $D(z)$ wird über Gl. 4.2 gebildet, wobei über alle Protonen gemittelt wird, die sich zum Zeitpunkt $t = 0$ an der Position z befanden.

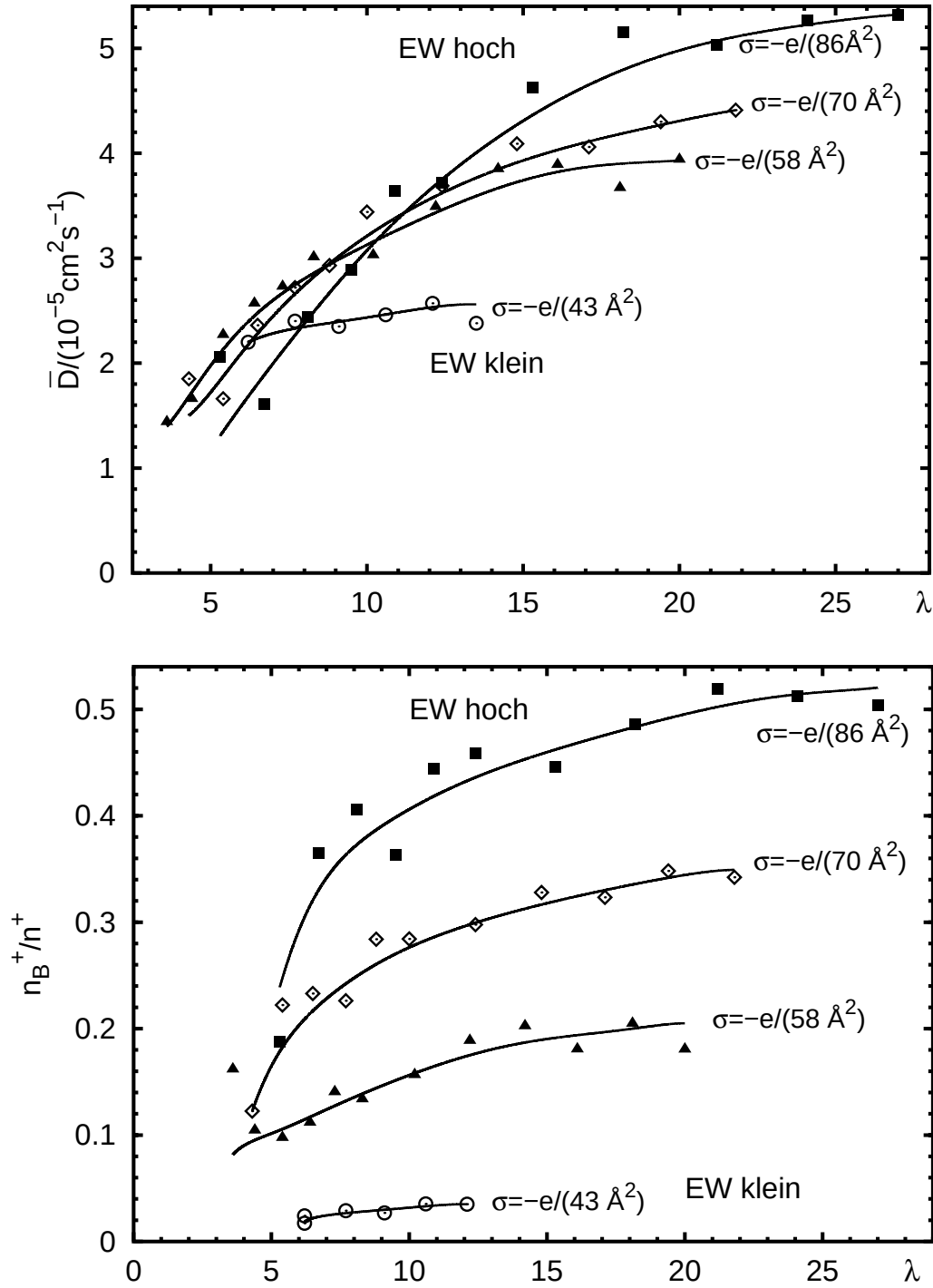


Abbildung 4.5: Oben: Mittlere Diffusionskoeffizienten der Protonen $\bar{D}(\lambda)$ für verschiedene Sulfonatladungsdichten σ . Unten: Verhältnis n_B^+/n^+ der Protonenkonzentrationen im (B)ulkbereich zu Gesamtkonzentration.

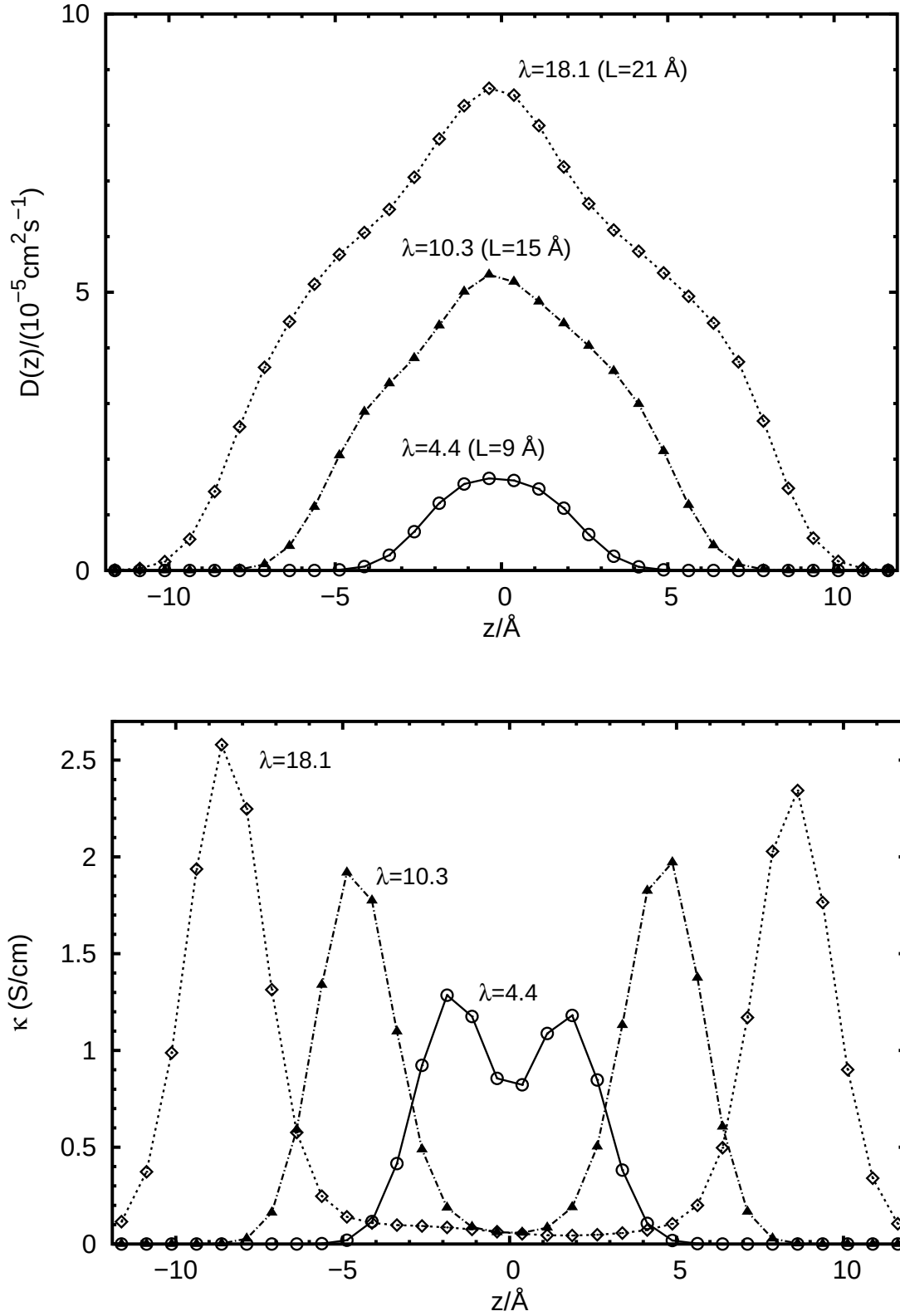


Abbildung 4.6: Oben: Verteilung der Protonendiffusionskoeffizienten $D(z)$ entlang des Porenquerschnitts für Schichtporen unterschiedlichen Wassergehalts λ .

Unten: Das Produkt aus $D(z)$ und $\rho(z)$, welches bis auf eine Konstante der spezifischen Leitfähigkeit $\kappa(z)$ entspricht.

Der Porendurchmesser ist mit L angegeben. Parameter: $\sigma = -e/(58 \text{ Å}^2)$, $T = 353 \text{ K}$.

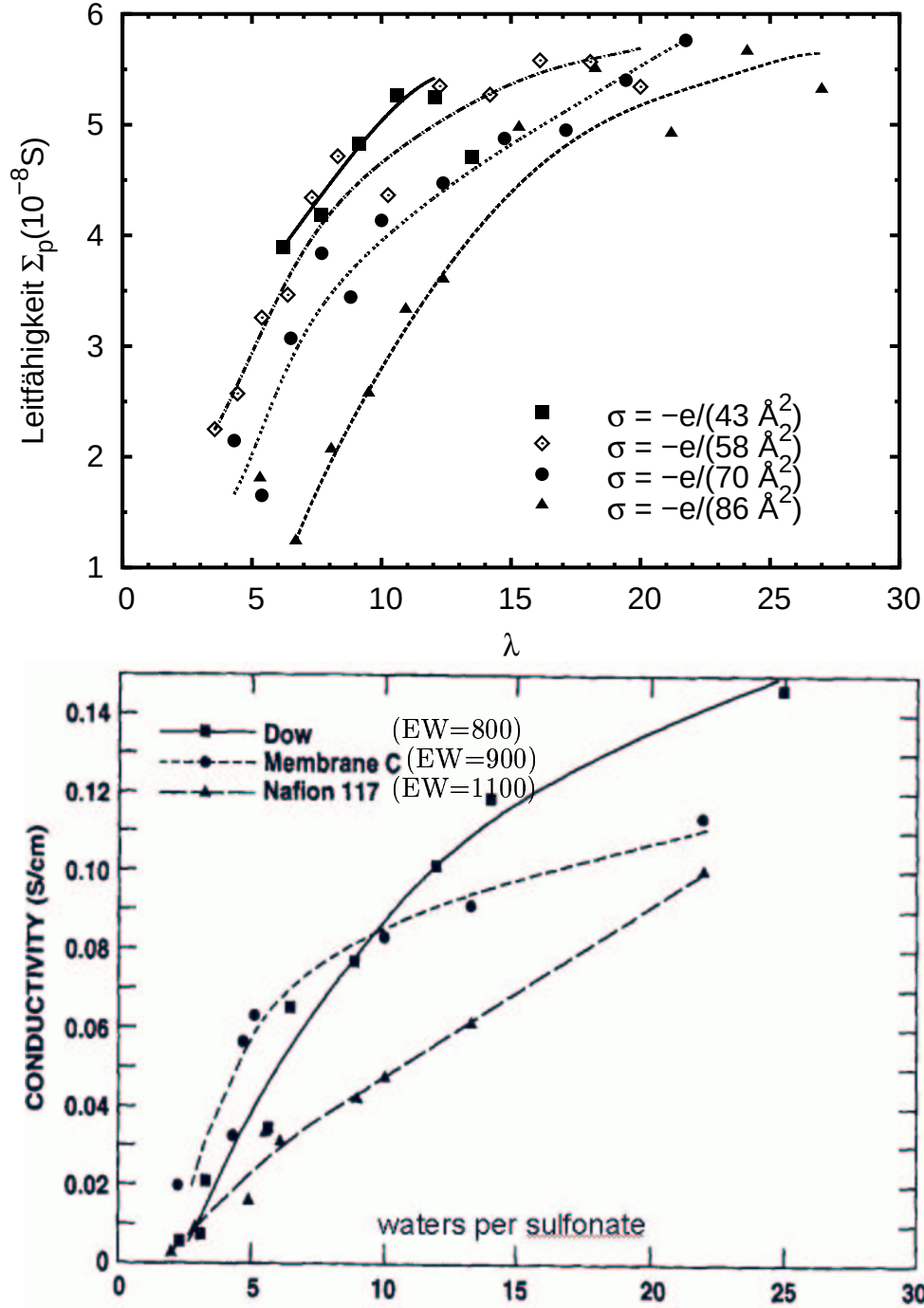


Abbildung 4.7: Oben: Die aus der Molekulardynamik erhaltenen, über die Pore gemittelten Leitfähigkeiten Σ_p für verschiedene Äquivalentgewichte der Membran in Abhängigkeit vom Wassergehalt (Parameter: $L_x = L_y = 21 \text{ \AA}$, $T=353 \text{ K}$). Unten: Experimentell bestimmte Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom Wassergehalt von einigen PSFI-Membranen [42].

In Abb. 4.6 (oben) ist der Verlauf von $D(z)$ entlang der z -Achse für verschieden große Poren eingezeichnet. Die obere Abbildung zeigt deutlich verminderte Diffusionskoeffizienten am Rand der Pore. Durch die von den SO_3^- -Gruppen ausgehende Ladungsanziehung und durch Korrelationseffekte der Protonen untereinander ist deren Mobilität hier beeinträchtigt. In der Porenmitte wirken für große Poren weniger Störungen auf das Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen. Daher zeigt sich hier maximale Mobilität, mit höheren Werten für größere (also wasserreichere) Poren. Beispielsweise nähert sich der Protonendiffusionskoeffizient für die Pore $\lambda = 18.1$ mit $D(0) \approx 9 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bereits dem Bulkwert ($D_{\text{Bulk}} = 9.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei $T = 353 \text{ K}$). Das untere Teilbild von Abb. 4.6 enthält die ortsabhängigen spezifischen Leitfähigkeiten $\kappa(z) = \mu(z)\rho(z)$ (Gl. 2.7) entlang der z -Achse für dieselben Poren. Da die Ladungsdichten ρ im bulk-ähnlichen Bereich der Pore am geringsten sind, nimmt κ trotz maximaler Mobilität μ dort die Minima an. Erwartungsgemäß kann also gefolgert werden, daß niedrige Äquivalentgewichte des Polymers (hohe Ladungsdichten) im allgemeinen bessere Membranleitwerte liefern als hohe, trotz der Tatsache, daß die Mobilität der freien Ladungsträger im ersten Fall geringer ist.

Mit Kenntnis von $D(z)$ kann Σ_p berechnet werden, welches in Abb. 4.7 (oben) für Schichtporen unterschiedlichen Äquivalentgewichts gegen den Wassergehalt λ aufgetragen ist. Beim Vergleich mit experimentell ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten für verschiedene PFSI-Membranen (Abb. 4.7 unten [42]) zeigt sich übereinstimmend das Sättigungsverhalten in dem betrachteten Bereich für λ . Ebenso ist die Relation zwischen Äquivalentgewicht (EW) und Leitfähigkeit qualitativ richtig wiedergegeben: Bei hohem EW (σ klein) ist die (spezifische) Leitfähigkeit der Pore aufgrund einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration der Protonen herabgesetzt. Interessanterweise ist der lineare Verlauf der Leitfähigkeit für die Nafion 117-Membran (vgl. auch Abb. 2.4) auch für die MD-Pore mit $\sigma = -e/(70 \text{ \AA}^2)$ erkennbar. Vermutlich ist jedoch die Übereinstimmung eher zufällig, da das hier simulierte Modell die Realität doch stark vereinfacht darstellt. Die Simulationen bestätigen also, daß ein niedriges Äquivalentgewicht vorteilhaft für die Leitfähigkeit der Pore ist, da dies eine hohe Ladungsdichte impliziert. Dies setzt voraus, daß ein hinreichend hoher Wassergehalt vorhanden ist, so daß ein zusammenhängendes Porennetzwerk besteht. Die mit niedriger Ladungsdichte verbundene hohe Mobilität der freien Ladungsträger ist für die Leitfähigkeit also nur von zweitrangiger Bedeutung.

Die Wasserabhängigkeit des Protonendiffusionskoeffizienten $D(\lambda)$ bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abb. 4.8 aufgetragen. Erwartungsgemäß ist ein Anstieg von D bei steigender Temperatur zu beobachten. Die Größe $dD/d\lambda$ zeigt dabei für höhere Temperaturen höhere Werte. Auch dies resultiert aus einer mit der Temperatur ansteigenden

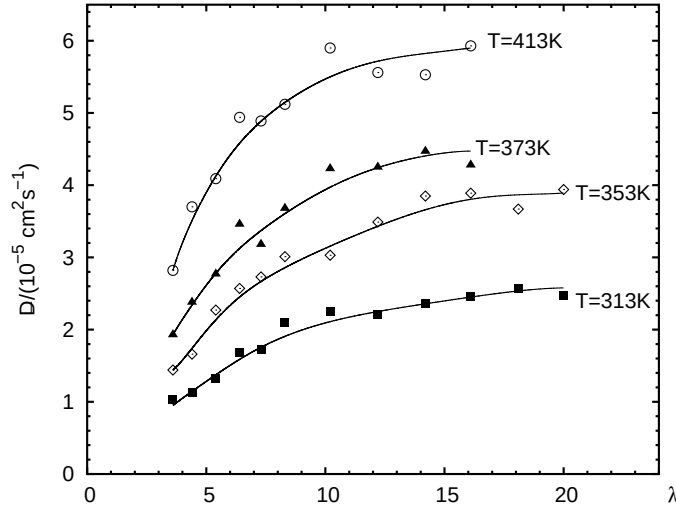


Abbildung 4.8: Mittlerer Diffusionskoeffizient des Protons in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen. Die SO_3^- -Ladungsdichte beträgt $\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$.

relativen Protonenkonzentration im Bulkbereich der Pore, ähnlich wie in Abb. 4.5 unten (hier nicht gezeigt).

4.2.2 Aktivierungsenergien

Statt undissoziierten Sulfonylsäuregruppen sorgt die hohe Säurestärke der Sulfonsäure für die Ausbildung von $\text{SO}_3^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ - oder $\text{SO}_3^- \cdot \text{H}_5\text{O}_2^+$ -Komplexen in der Nähe der Porenoberflächen. Der Protonentransfer kann als ein aktivierter Prozess angesehen werden [21, 49, 52] (siehe auch Abschnitt 2.2.4). Die von den SO_3^- -Gruppen stammende Coulombbarriere geht also in die Aktivierungsenergie mit ein. In Zusammenhang mit einem auf Basis der einfachen Poisson-Boltzmann-Theorie entwickelten Modell [30] wurde postuliert, daß zwei verschiedene Transferprozesse jeweils das Leitverhalten von trockenen bzw. wasserreichen Membranen dominieren:

- * *Oberflächenprozess:* In trockenen Poren sind die Protonen fast ausschließlich an den Oberflächen adsorbiert. Die hier wirkenden Coulombkräfte müßten eine im Vergleich zum Bulk erhöhte AE im Protonentransferprozess verursachen. Die mittlere AE der Pore wäre somit höher als die einer wasserreichen Pore. (Der formale Zusammenhang zwischen den Coulombpotentialen und der AE ist in Abschnitt 5.3 erläutert.)
- * *Bulkprozess:* In Poren mit hohem Wassergehalt zeigt sich eine größere Protonenkonzentration im Bulkbereich der Pore. Die bulk-ähnliche AE für einen Teil der mobilen Ladungen müßte eine mittlere höhere Protonenmobilität liefern.

Weiterhin konnten Experimente einen Anstieg der Aktivierungsenergie für trockene Poren bestätigen (Abb. 2.5).

Die Arrhenius-Darstellung der aus den MD-Simulationen bestimmten Protonenselbstdiffusionskoeffizienten $\bar{D}$ bestätigt jedoch diese Vermutung bzw. den experimentell beobachteten Effekt nicht. Vielmehr zeigt sich in Abb. 4.9 (oben) bis zu dem niedrigsten simulierten Wassergehalt $\lambda = 3.6$ eine exponentielle Abhängigkeit von $\bar{D}$ von der Temperatur mit kaum veränderter AE^3 . Die AEn liegen im Bereich von 0.11 bis 0.13 eV und entsprechen damit dem Bulkwert des in den Simulationen benutzten PT-Modells bzw. der experimentellen AE für Protonentransfer in Wasser. Um einen direkten Vergleich mit den experimentellen Daten aus Abb. 2.5 zu ziehen, ist in Abb. 4.9 (unten) das Produkt aus Leitfähigkeit Σ_P (Gl. 5.16) und Temperatur T gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich ein analoger Kurvenverlauf wie oben.

Mit dem verwendeten Modellparameter $k_t = 0.828 \text{ J/m}^2$ aus Gl. 3.72 besitzen die SO_3^- -Gruppen eine relativ hohe Flexibilität. Diese führt zu einer Verminderung der Coulombbarrieren im Oberflächenbereich der Pore (siehe dazu Abschnitt 5.1.2). Es ist jedoch möglich, daß die Flexibilität der Polymerseitenketten in engen (trockenen) Poren abnimmt. Mit einer daraus resultierenden Erhöhung der Coulombbarrieren würde sich damit auch eine höhere AE ergeben. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde eine zusätzliche Simulationen der engen Schichtpore $\lambda = 4.4$ mit festen Sulfonatgruppen durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten in Arrhenius-Darstellung (Abb. 4.10 oben) bestätigen einen leichten Anstieg der AE, jedoch nicht in dem Maße, wie experimentell (Abb. 2.5) beobachtet.

Bisher wurde die Annahme gemacht, daß die Oberflächenladungsdichte σ bei Variation des Wassergehalts λ konstant bleibt. Dies entspricht nicht ganz der Realität, da trockene PFSI-Membranen ein kleineres Volumen als wasserreiche besitzen und folglich ein höheres σ zu erwarten ist. Um den Effekt einer erhöhten Sulfonatladungsdichte bei abnehmendem Wassergehalt miteinzubeziehen (Schwellverhalten der Membran), ist in Abb. 4.10 unten der Diffusionskoeffizient des Protons für Poren mit unterschiedlichen σ -Werten in Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Die Vermutung, daß die erhöhte Ladungsdichte σ in trockenen Poren im Bereich der Phasengrenze Polymer-Wasser zu einer wesentlichen Änderung der AE führt, ist hier nicht bestätigt. Aus den theoretischen Berechnungen in Kap. 5 folgen für ansteigende Ladungsdichten σ abnehmende Coulombbarrieren zwi-

3. Der formale Zusammenhang zwischen D und der AE E_a ist durch Gl. 5.17 und 5.18 (s. unten) gegeben. Zur Ermittlung der Steigung E_a aus Abb. 4.9 müsste daher der Quotient D/T auf der logarithmischen Ordinate aufgetragen sein. Wegen der schwachen Variation von T ist dies jedoch ohne Einfluss auf das Aussageergebnis.

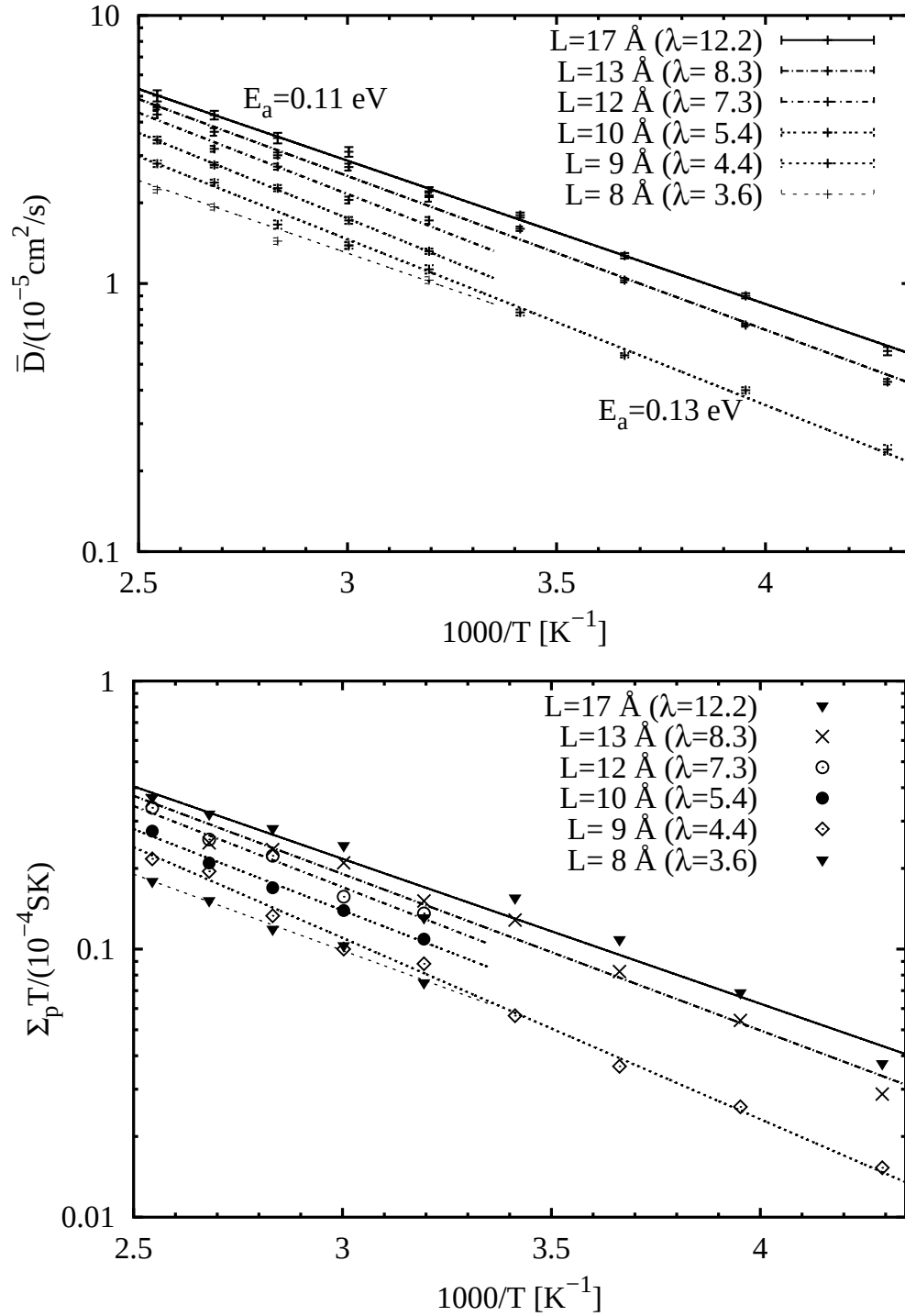


Abbildung 4.9: Arrheniusdarstellung des Protonenselbstdiffusionskoeffizient D (oben [16]) bzw. des Produkts aus Leitfähigkeit und Temperatur (unten) in Schichtporen der Breite L (mit Wassergehalt λ). Die SO_3^- -Ladungsdichte beträgt $\sigma = -e/(58 \text{ Å}^2)$.

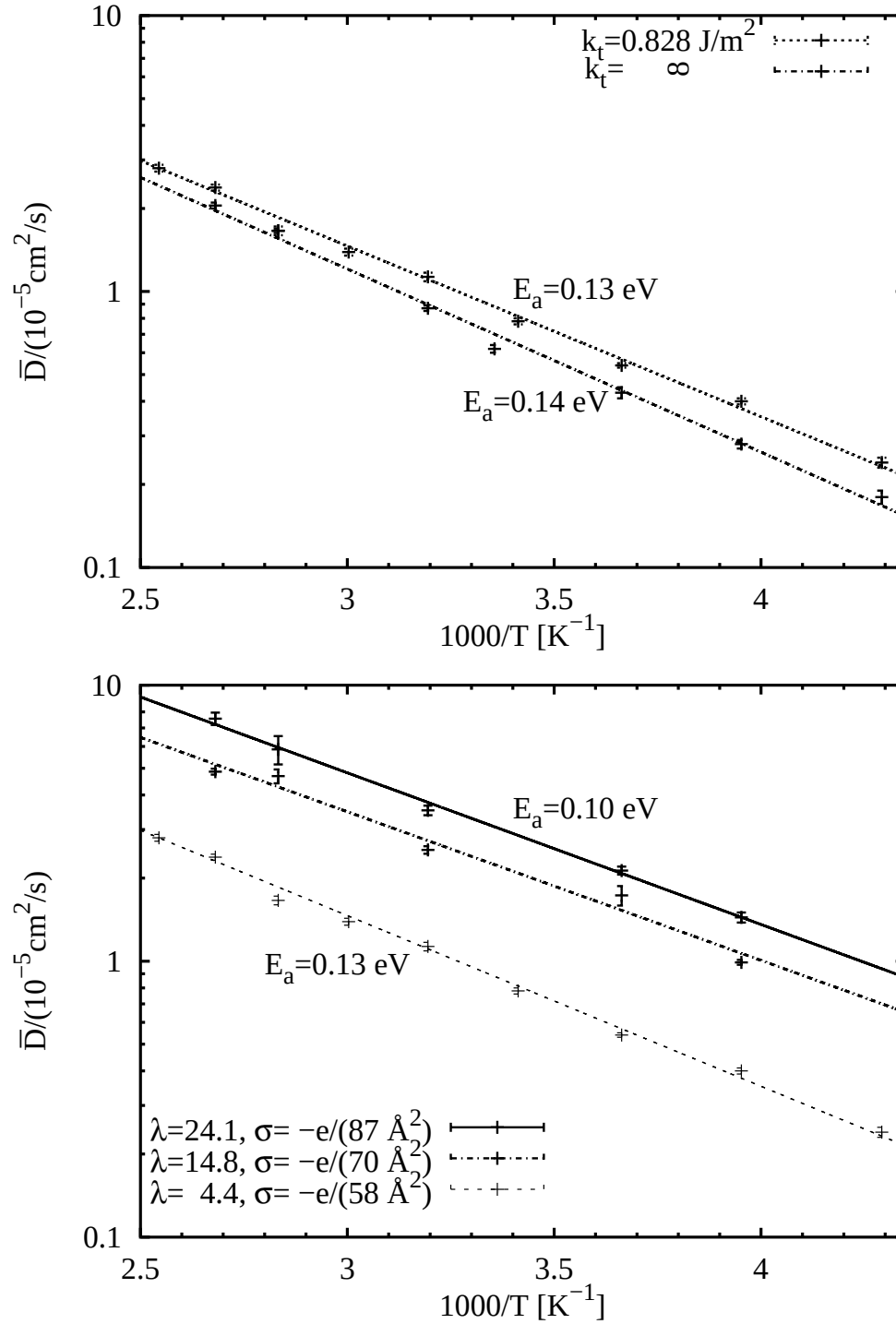


Abbildung 4.10: Oben: Vergleich der Aktivierungsenergien für flexible und feste Sulfonatgruppen für die Pore $\lambda = 4.4$ ($\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$) [16]. Unten: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Poren mit unterschiedlichen Sulfonatladungsdichten σ .

schen den SO_3^- -Gruppen, so daß eine Erniedrigung der AE für trockene Poren die Folge wäre. Wie dort gezeigt, betragen die Potentialunterschiede für $\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$ und $\sigma = -e/(116 \text{ \AA}^2)$ jedoch maximal 0.1 eV, so daß dieser Effekt nicht von Bedeutung ist. Der leichte Trend von 0.1 zu 0.13 eV folgt aus der Erhöhung der Protonenkonzentration im Bereich der Doppelschicht. Der entropische Anteil der freien Energie ist damit vermindert, was hier gleichbedeutend mit einer eingeschränkten Bewegungsfreiheit der Protonen ist. Dies drückt sich im leichten Anstieg der AE aus.

4.3 Zylinderporen

Die in Abschnitt 2.2.2 erwähnten Strukturuntersuchungen deuten auf eine sphärische bis zylindrische Porengeometrie hin. Die im folgenden diskutierten Simulationen geben Einblicke auf die Auswirkungen der gekrümmten Oberfläche auf die Protonenstruktur und -dynamik. Im Gegensatz zur stark vereinfachten Slabgeometrie ist eine größere Wechselwirkung der mobilen Teilchen mit der Oberfläche zu erwarten, da hier das Verhältnis von Teilchenzahl zu Porenoberfläche niedriger ist. Strukturelle Eigenschaften werden anhand von Dichteverteilungen und Anordnung der Zundelkomplexe innerhalb der Pore, dynamische Eigenschaften anhand von Selbstdiffusionskoeffizienten untersucht. Die Gegenladun-

R	$\sigma/-e\text{\AA}^{-2}$	λ
7 \AA	1/53	3.1
8 \AA	1/62	4.9
10 \AA	1/82	9.2

Tabelle 4.2: Daten der simulierten Zylinderporen. Die Länge beträgt jeweils $L_z=25 \text{ \AA}$.

gen sind ausschließlich als SO_3^- -Gruppen modelliert. Der Effekt der mit zunehmendem Wasserinhalt abnehmendem Oberflächenladungsdichte σ ist hier berücksichtigt. Da die Seitenketten in der Regel in die wässrige Phase hineinragen, besitzen die SO_3^- -Gruppen einen Abstand von $2 \text{ \AA}$ von der Zylinderoberfläche. Auch hier sind die Sulfonatgruppen beweglich, mit der Tetherkraftkonstanten $k_t = 40 \text{ kJ mol}^{-1}\text{m}^{-2}$ (Gl. 3.72). Die Simulationen beinhalteten Porengrößen von $R = 7 - 10 \text{ \AA}$. In Tab. 4.2 sind die sich daraus ergebenden Porendaten zusammengefasst. Kleinere Porendurchmesser wurden aufgrund des mit der *NVE*-Simulationsmethode zusammenhängenden Problems der Unkenntnis der molaren Dichten nicht simuliert (vgl. Abschnitt 3.3).

4.3.1 Dichteprofile

Abbildung 4.11 zeigt für drei Zylinderporen der Radien 7, 8 und 10 Å die Verteilung aller Sauerstoffatome von Wassermolekülen und Zundelkomplexen. Wie im Falle der Slab-

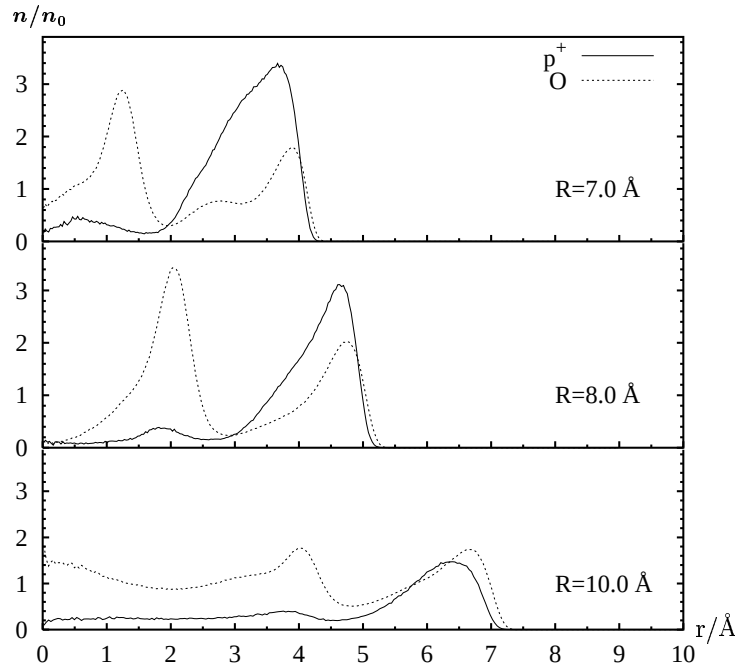


Abbildung 4.11: Radiale Dichteprofile für Protonen (p^+) sowie Sauerstoffatome (O) für zylindrische Poren. Ein Wert von 1 entspricht der Bulkichte von Wasser. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Protonendichten mit dem Faktor 5 skaliert.

geometrie zeigt sich auch hier die Herausbildung eines Protonenmaximums unweit der Porenoberfläche. Dieses liegt hier bei etwa 3.5 Å von der Oberfläche entfernt. Die auf eine zweite Protonenschicht hindeutenden Nebenmaxima ergeben sich aufgrund der hohen Ladungskonzentrationen. Trotz $\sigma_{\text{cyl}} < \sigma^{\text{high}} = -e/(43 \text{ Å}^2)$ bildet sich im Abstand von ca. 2.5 Å zum jeweiligen Maximum eine zweite Protonenschicht aus, erkennbar an den Nebenmaxima. Dieser Abstand entspricht in etwa der Länge eines Zundelkomplexes. Die Ursache ist die zylindrische Porengeometrie; im Vergleich zur ebenen Geometrie verkleinert sich mit der Krümmung der Oberfläche der Raum innerhalb der Doppelschicht. Bedingt durch eine höhere Oberflächenladungsdichte bei den beiden kleineren Poren ergeben sich höhere Protonenmaxima in der Nähe der hydrophoben Phase.

Die Verteilung der Sauerstoffatome (von Zundel- sowie Wassermolekülen) deutet auf zwei Wasserschichten hin, zu erkennen an zwei sich herausbildenden Maxima in den Verteilungen aller Poren. Diese besitzen jeweils einen Abstand von 2.8 Å zueinander, was in etwa

dem Durchmesser des H_2O -Moleküls entspricht. Parallel zur Ausbildung eines Nebenmaximums für die kleinste Pore $R=7 \text{ \AA}$ bei $r=2.6 \text{ \AA}$ ist dort eine erhöhte Protonendichte erkennbar. Bedingt durch den kleineren Porenradius und einer damit zusammenhängenden erhöhten Ladungsdichte der anionischen Gegenladungen ändert sich also die Struktur der Protonen- und damit auch die H_2O -Verteilung. Im folgenden soll näher auf das Verhalten des Zundelkomplexes bei Änderung des Porenradius eingegangen werden.

4.3.2 Zundelkomplex

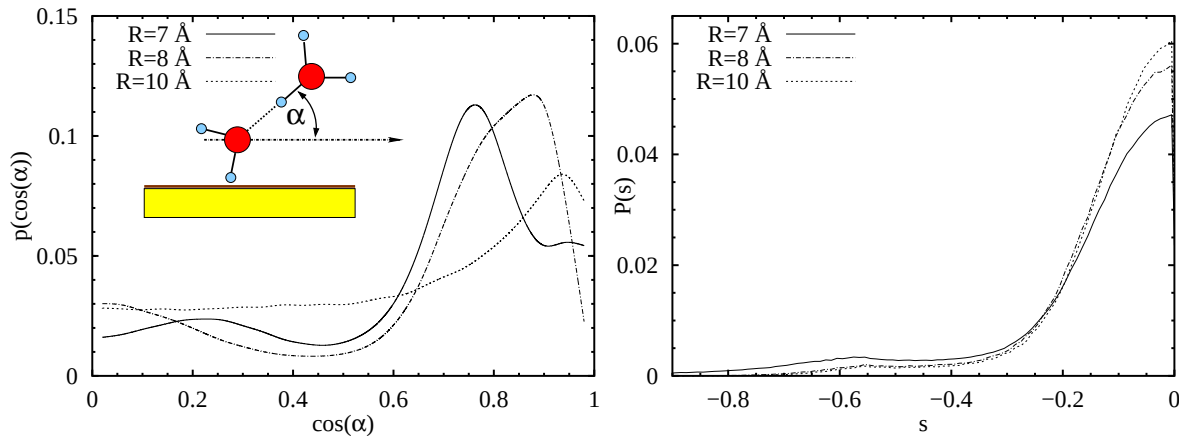


Abbildung 4.12: Links: Orientierung der Zundelkomplexe. Die Orientierung der Zundelachse zur Zylinderachse (z -Achse) definiert den Winkel α . Rechts: Verteilung der Protonentransferkoordinate in zylindrischen Poren.

Eine geringere Breite der Doppelschicht bei höherem σ korrespondiert mit einer dort erhöhten Protonenansammlung, was sich auf die Orientierung der Zundelkomplexe auswirkt. Aus der Verteilung des Winkels zwischen Zundel- und Porenachse in Abb. 4.12 zeigt sich beim Übergang zu kleineren Radien ein Anstieg im Bereich größerer Winkel (kleinere Kosinuswerte). Der Zundelkomplex nimmt also für kleinere Porendurchmesser eine zur Porenoberfläche aufrechte Position ein. Eine Ausrichtung parallel zur Porenachse überwiegt für größere Radien (bei gleichzeitig kleineren SO_3^- -Ladungsdichten). Dieser Effekt zeigt sich auch im Falle der Slab-Poren (siehe Abschnitt 6.1.4). In kleinen Poren mit hohem σ bewirkt die Coulombanziehung der Sulfonatgruppen, daß eine vertikale Anordnung der Zundelkomplexe (quer zur Porenachse) energetisch günstiger als eine horizontale Anordnung (parallel zur Porenachse) ist, da der mittlere Abstand zwischen Protonen und SO_3^- -Gruppen in dieser Schichtung kleiner ist. Die Anordnung der SO_3^- -Gruppen ist hier ohne Einfluss, da in allen drei Fällen eine homogene Verteilung durch die vorausgehenden

Simulationen geladener Kugeln geschaffen wurde (s. Abschnitt 3.4.3). Die Homogenität der Ladungsverteilung drückt sich aus durch die ungefähre Gleichheit der Längenladungsdichten

$$\frac{N_{\text{SO}_3^-}^z}{L_z} \approx \frac{N_{\text{SO}_3^-}^{r,\phi}}{2\pi R},$$

wobei $N_{\text{SO}_3^-}^z$ ($N_{\text{SO}_3^-}^{r,\phi}$) die Zahl der SO_3^- -Gruppen pro Zylinderlänge L_z (Zylinderumfang) angeben. Verbunden mit solch einer Orientierung der Zundelkomplexe bei kleineren Porendurchmessern ist auch eine stärkere Ausbildung des Hydroniumzustands (Abb. 4.12 rechts). Der symmetrische Zundelzustand ($s \approx 0$) überwiegt bei größeren, wasserreicheren Poren, da sich mit abnehmender Breite der Doppelschicht prozentual mehr Protonen im Bulkbereich befinden.

4.3.3 Protonendynamik

Die unterschiedlichen Wasserstrukturen sowie Orientierungen der Zundelkomplexe in verschieden großen Poren spiegeln sich auch im dynamischen Verhalten der Protonen wieder. Der Arrhenius-Plot der Diffusionskoeffizienten in Abb. 4.13 zeigt eine bei kleineren Porendurchmessern deutlich verringerte Protonenmobilität. Die im vorherigen Abschnitt erwähnte Orientierung der Zundelkomplexe in kleinen Poren bewirkt, daß die Koordinationszahl des Protonentransfers im Vergleich zu wasserreicheren Poren verringert ist. Anders ausgedrückt, es existieren für das Proton weniger Pfade entlang der Wasserstoffbrückenbindungen, auf denen es sich innerhalb des Wassernetzwerks bewegen kann. Dies ergibt einen kleineren exponentiellen Vorfaktor für die Mobilität (siehe Gl. 5.17).

Im Unterschied zu den Slabporen (Abb. 4.9) ergibt sich für kleinere Porendurchmesser ein leichter Abwärtstrend im Betrag der Aktivierungsenergie E_a . Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die SO_3^- -Ladungsdichte hier nicht wie im Falle der Slabporen konstant bleibt, sondern zunimmt. Damit geht die diskrete Verteilung in eine homogenere Ladungsverteilung über, mit weniger tiefen Potentialtälern. Die Coulombbarrieren, welche die Größe E_a mitbeeinflussen (Gl. 5.20), sind niedriger. Bedingt durch die Größe der Fehlerbalken ist dieser Trend hier jedoch nicht eindeutig zu bestätigen. Wie im Falle der Slabporen zeigt sich auch hier nicht der experimentell beobachtete Effekt steigender Aktivierungsenergien mit abnehmendem Wassergehalt. Jedoch sind noch kleinere Radien R durchaus realistisch. Da die partiellen Molvolumina des Wasser- SO_3^- -Gemischs jedoch nicht hinreichend genau bekannt sind, sind kleinere Poren hier nicht weiter untersucht worden. Erforderlich wäre hier eine Simulation bei konstantem Druck (s. auch Einleitung Kap. 6).

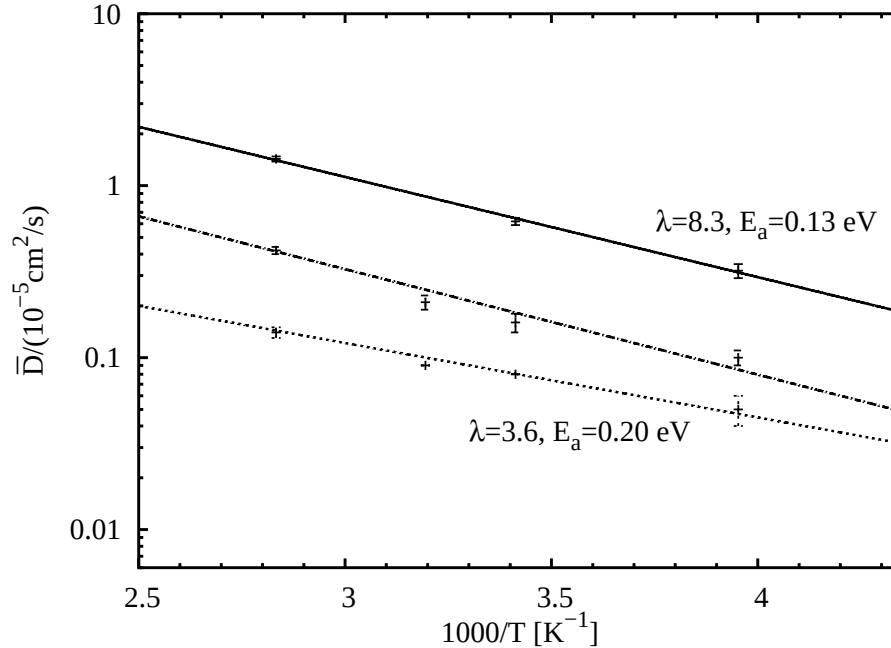


Abbildung 4.13: Arrhenius-Plot der Mobilität in einer Zylinderpore bei drei verschiedenen λ -Werten [16].

4.4 Zusammenfassung

Grundlegende chemische Eigenschaften: Die Protonenmobilität, ausgedrückt durch den Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$, zeigt für die ansteigende Komplexität der SlabModelle I-IX ein unterschiedliches Verhalten. Die für eine hohe Mobilität günstigen chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften für Membranmaterialien sind im folgenden zusammengefasst:

- *Protonenleiter sollte starke Säuren enthalten:* Die höhere Säurestärke (Säure als Protonendonator) der SO_3^- -Gruppen in Run IV-VIII führt zu größeren Diffusionskoeffizienten. Im Gegensatz dazu wirken sich schwache Säuren (Punktladungsmodelle II und III) negativ auf die Leitfähigkeit der Pore aus.
- *Elektronische Stabilisierung des Anions.* Die größere Delokalisierung der anionischen Ladung der dissoziierten Sulfonsäure (Run I als unrealistischer Grenzfall einer totalen Delokalisierung, Run VI) zeigt, daß ein elektronisch stabilisierter Seitenkettenrest vorteilhaft ist. Ein solcher Seitenkettenrest besitzt eine niedrigere Dissoziationsenergie und führt bereits mit weniger H_2O -Molekülen zur Dissoziation der Säure in ein H_3O^+ -Ion und den Sulfonatrest. Dies begünstigt insbesondere in trockenen

Membranen die Leitfähigkeit. Dieser Effekt wurde auch detailliert in ab initio Rechnungen der elektronischen Struktur nachgewiesen [32].

- *Seitenkettenbeweglichkeit* führt zu erhöhter Protonenmobilität. Die Bewegung der SO_3^- -Gruppen verursacht eine Ladungsdelokalisierung der negativen Ladung und damit eine Verschmierung der Coulombbarrieren. Zweitens können die erhöhten Fluktuationen des elektrostatischen Potentials und der Positionen der Sulfonatgruppen zu einer mittleren Reduzierung der *Franck-Condon-Barriere*⁴ beim Protonentransferprozess führen. Damit vermindert sich dessen Aktivierungsenergie im hydrophilen Bereich der Kopfgruppen. Der Vergleich von Run V mit VIII, welcher zeigte, daß die Dichteprofile ähnlich sind, die Diffusionskoeffizienten sich jedoch um einen Faktor 3 unterscheiden, liefert das Ergebnis, daß Seitenkettenbeweglichkeit unabhängig vom Äquivalentgewicht der Membran stets vorteilhaft für ihre Leitfähigkeit ist.

Protonendynamik und Wassergehalt: Die MD-Simulationen der Slab- sowie Zylinderporen bei unterschiedlichem Wassergehalt zeigen für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ vom Wassergehalt eine qualitative Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Untersuchungen, nämlich einen Anstieg der Protonenmobilitäten mit zunehmendem Wassergehalt. Der Vergleich mit experimentell gemessenen Leitfähigkeiten Σ_p , welche in den Simulationen aus den ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten und der Ladungsverteilung in der MD-Pore berechnet wurden, zeigt ebenso eine qualitative Übereinstimmung der Abhängigkeit der Protonendynamik vom Wassergehalt. Die Übereinstimmungen rechtfertigen es, daß Leiteigenschaften der Membran aus denen einzelner Poren geschlossen werden können.

Höhere Sulfonatladungsdichten ergeben trotz verminderter Mobilität des einzelnen Protons höhere Leitfähigkeiten. Eine Membran sollte daher ein niedriges Äquivalentgewicht haben.

Die überwiegende Konstanz der AE für unterschiedlich große Slab- sowie Zylinderporen zeigt jedoch, daß keine Unterscheidung in den in Abschnitt 4.2.2 erläuterten Bulk- und Oberflächenprozess für den Protonentransfer vorgenommen werden kann. Bis hin zu kleinen Werten für λ ergibt sich eine bulk-ähnliche AE, womit auch der Transferprozess bulk-ähnlich ist und damit dem Grotthus-Mechanismus folgt. Diese Konstanz der AE steht somit im Widerspruch zu den aus der einfachen PB-Theorie postulierten Annahme einer

4. Das Franck-Condon-Prinzip besagt, daß Protonentransfer von einem Vibrationszuständen $|m\rangle$ im Molekül M zu einem Zustand $|n\rangle$ in Molekül N nur bei gleichen Energieniveaus dieser Zustände stattfinden kann. Die dabei zu überwindene Potentialbarriere heißt Franck-Condon-Barriere [53].

strengen Einteilung in einen Bulk- und Oberflächenleitmechanismus [30]. Hingewiesen sei nochmals auf die Tatsache, daß die Mobilitäten in beiden Bereichen durchaus verschiedene Werte annehmen können. Außerdem sind die MD-Ergebnisse nicht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen (Abb. 2.5). Um einen erneuten Vergleich mit der Theorie anzustellen, wird in Abschnitt 5.2.1 ein verbessertes Modell auf Basis der PB-Theorie gegeben, welches zusätzlich die endliche Größe von Protonen und Sulfonsäuregruppen sowie eine realistischere Partialladungsverteilung auf den SO_3^- -Gruppen berücksichtigt. Die aus diesen Rechnungen folgenden qualitativen Ergebnisse für die Protonendynamik sind in Übereinstimmung mit den MD-Resultaten. Dies impliziert, daß noch andere Effekte, die hier nicht berücksichtigt sind, einen Einfluss auf die Protonendynamik in PEMs haben. Diese könnten die Polymerdynamik (Öffnen und Schließen von Wasserpfaden) beinhalten. Eine ausführlichere Diskussion dazu ist in Kap. 7 gegeben.

Poisson-Boltzmann-Theorie

Die in diesem Kapitel durchgeführten Potentialberechnungen im Inneren von idealisierten Schichtporen sind der Poisson-Boltzmann (PB) Mean-Field Theorie zuzuordnen und basieren im wesentlichen auf den Rechnungen von Eikerling et al. [30]. Dabei wurde die SO_3^- -Ladung als starre Punktladung angenommen. Auch die freien Ladungsträger besitzen in der einfachen PB-Theorie Punktladungscharakter. In der vorliegenden Arbeit werden zusätzlich Effekte einer flexiblen Seitenkette sowie einer Partialladungsverteilung auf der Seitenkette in der PB-Gleichung berücksichtigt (Abschnitt 5.1).

In Abschnitt 5.2 wird die von Borukhov et al. vorgestellte modifizierte PB-Gleichung [8] erläutert, welche die endliche Größe der Protonen berücksichtigt. Zusätzlich ist der Effekt einer LJ-Abstoßung zwischen Protonen und SO_3^- -Gruppen berücksichtigt.

Aus den Potentialberechnungen dieses Kapitels kann die Potentialdifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand im Protonentransfer abgeschätzt werden. Dies liefert einen Beitrag für die Aktivierungsenergie des Transferprozesses, so daß theoretische Kurven der Abhängigkeit der Protonendynamik von der Temperatur erstellt werden können.

5.1 Einfache Poisson-Boltzmann-Gleichung

Die Berechnung des Potentials ψ im Inneren der Pore basiert auf der Poisson-Gleichung (in Gaußschen Einheiten)

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho^+(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

unter Vernachlässigung aller kurzreichweitigen Ionen-Ionen Wechselwirkungen und der Annahme, daß die Konzentration ρ^+ der freien bzw. mobilen Ladungsträger (hier: Protonen) in der Lösung als eine Boltzmann-Verteilung mit

$$\rho^+ = \rho_0 \exp[-e\psi/k_B T] = e n^+ \quad (5.2)$$

betrachtet wird. Der Normalisierungsfaktor ρ_0 bezeichnet die Protonenladungsdichte bei Potential Null. $\epsilon = 78$ gibt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (hier: Wasser) an. Um den unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften von Wasser und Polymer

Rechnung zu tragen, wird für die Polymerphase ($|z| > L/2$ für Schichtporen, $r > R$ für zylindrische Poren) $\epsilon_p = 5$ angenommen. Die hier vorgestellte PB-Theorie ist in kleinen Poren ($L < 4 \text{ \AA}$) aufgrund der in den folgenden Abschnitten erwähnten Näherungen nicht mehr gültig. Weiterhin ist eine mit der Porengröße abnehmende Polarisierbarkeit der Wasserphase zu erwarten, womit sich unterschiedliche Werte für ϵ ergeben würden, ein Effekt, welcher nicht berücksichtigt ist.

5.1.1 Einbindung eines Form- und Debye-Waller-Faktors in die PB-Gleichung

Formfaktor: Die Annahme von Punktladungen führt, wie bereits aus den Dichteprofile der Runs II und III aus Abschnitt 4.1.3 hervorging, zu übermäßig starken Konzentrationen in Porenwandnähe. Wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, setzen sich Membranpolymere der PEFC aus perfluorosulfonylierten Ionomeren zusammen, deren Seitenketten durch SO_3^- -Gruppen terminiert sind. Im Modell der Gegenladungen wird die Patialladungsverteilung der Sulfonatgruppen berücksichtigt, mit folgender Verteilung (Tab. 3.2):

$$\text{Schwefel: } q_S = +1.19e, \quad \text{Sauerstoff: } q_O/3 = -0.73e.$$

Die Sulfonatgruppe wird als planares Molekül modelliert, mit $a=1.45 \text{ \AA}$ [90] für den Abstand Schwefel-Sauerstoff. Unter der Annahme einer kreisförmigen Delokalisierung der Sauerstoffatome um das Schwefelatom¹ folgt also für die negative Ladungsverteilung auf den Wandoberflächen bei $\pm L/2$ einer Schichtpore

$$\begin{aligned} \rho_{ff}^-(\mathbf{R}, z) = \sum_j \left\{ \left[q_S \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) + \frac{q_O \delta(|\mathbf{R} - \mathbf{R}_j| - a)}{2\pi a} \right] \delta(z + \frac{L}{2}) \right. \\ \left. + \left[q_S \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) + \frac{q_O \delta(|\mathbf{R} - \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0| - a)}{2\pi a} \right] \delta(z - \frac{L}{2}) \right\}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

mit Kreisradius a . Die $\{\mathbf{R}_j\}$ geben die Gleichgewichtspositionen der Ladungszentren (Schwefelatome) auf einem regelmäßigen quadratischen Gitter der Gitterkonstante l an. Summiert wird über alle Sulfonsäuregruppen. $\mathbf{R}_0$ bezeichnet eine mögliche Verschiebung zwischen den Gittern der linken und rechten Wand.

Debye-Waller factor: Bisher wurden die Gegenladungen als statisch angenommen. Die thermische Beweglichkeit der SO_3^- -Gruppe als Konsequenz der Flexibilität der Seitenketten

1. Eine diskrete Ladungsverteilung der Sauerstoffatome liefert nahezu identische Potentialverläufe wie bei Annahme einer kreisförmigen Verteilung (hier nicht gezeigt).

zeigte jedoch unabhängig von deren Ladungsdichte $\sigma = -e/l^2$ einen Einfluss auf die Protonendynamik (Run VII und VIII in Tab. 4.1). Daraus resultiert eine Verschmierung der negativen Oberflächenladungen, was hier durch eine Gewichtung mit einer Gaußschen Verteilung dargestellt ist,

$$\rho^-(\mathbf{R}, z) = \int d^2u \, \rho_{ff}^-(\mathbf{R} - \mathbf{u}, z) \frac{1}{\pi w} \exp \left[-\frac{u^2}{w} \right]. \quad (5.4)$$

Dabei ist $w = \langle r^2 \rangle$ die mittlere quadratische Abweichung der geladenen Gruppe von ihrer Gleichgewichtsposition während der Dauers eines Protonentransfers.

Für die Berechnung des Potentials ψ legt die regelmässige Gitteranordnung der Gleichgewichtspositionen der SO_3^- -Gruppen eine diskrete Fourierentwicklung nahe,

$$\psi(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{g}} \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}), \quad (5.5)$$

wobei $\mathbf{g} = (2\pi/l)(m, n)$ die zweidimensionalen reziproken Gittervektoren bezeichnen (m, n ganze Zahlen). Eingesetzt in (5.2) ergibt dies in erster Ordnung

$$\rho^+(\mathbf{r}) = \rho_0 \exp \left(-\frac{e\tilde{\phi}(0, z)}{k_{\text{B}}T} \right) \left(1 - \frac{e}{k_{\text{B}}T} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}) \right). \quad (5.6)$$

Die Berechnung der Fourierkoeffizienten $\tilde{\phi}(\mathbf{g}, z)$ ist ausführlich in Anhang C erläutert. Dabei zeigt sich, daß Form- und Debye-Waller-Faktor eine Dämpfung des Potentials bewirken:

$$\psi(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{g}} q_0^-(g) \frac{\tilde{\phi}_{\text{point}}(\mathbf{g}, z)}{-e} \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}), \quad (5.7)$$

mit

$$q_0^-(g) = \exp \left[-g^2 w / 4 \right] [q_{\text{S}} + q_{\text{O}} J_0(ga)] \quad (5.8)$$

und den Potentialverteilungen $\phi_{\text{point}}(\mathbf{g}, z)$, welche sich unter der Annahme von statischen Punktladungen als Gegenladungen ergeben [30]. $J_0(ga)$ ist die Besselfunktion erster Art. Für $a=w=0$ folgt $q_0^- = -1e$ und reproduziert den Fall statischer Punktladungen.

5.1.2 Einfluß der Faktoren auf den Potentialverlauf

Der dämpfende Einfluß der Faktoren $q_0^-(g)$ auf die Potentialbarrieren und die Protonendichteverteilung ist in Abb. 5.1 dargestellt. Gezeigt ist die laterale Variation des Potentials $\psi(\mathbf{R}, z)$ bzw. des Konzentrationsverlaufs $\rho^+(\mathbf{R}, z)$ entlang einer gedachten Verbindungsline zwischen den SO_3^- -Gruppen, welche im Abstand $z=2 \text{ \AA}$ zur Wand verläuft. Ein Vergleich mit den Berechnungen der einfachen Poisson-Boltzmann Theorie für punktförmige Ladungen [30] zeigt, daß die Reduzierung der Potentialbarriere größtenteils auf die Verwendung einer realistischeren Ladungsverteilung auf der SO_3^- -Gruppe (Formfaktor) zurückzuführen ist. Zu erkennen ist die Aufteilung in zwei durch die negativen Sauerstoffatome verursachten Minima, welche durch ein durch die Protonen-Schwefel Wechselwirkung hervorgerufen Maximum getrennt sind. Die thermische Beweglichkeit der SO_3^- -Gruppe bewirkt eine weitere Reduzierung der Barrierenhöhe, was die Lage der Extrema aber nicht beeinflusst. Die Positionen der Potentialminima reflektiert die Balance zwischen der Anziehung des Protons zum Sauerstoffring zum einen und der Abstoßung durch das positiv geladene Schwefelatom zum anderen. Man beachte, daß das positive Maximum über dem Schwefelatom keine zu überwindende Potentialbarriere für das Proton darstellt, da dies eine annähernd parabolische Symmetrie in z-Richtung aufweist (siehe auch Abb. C.1 in Anhang C). Das Proton kann dieses Hindernis somit “umlaufen”.

Abbildung 5.2 zeigt den gleichen Potential- und Dichteverlauf für verschiedene mittlere Auslenkungen $w = \langle r^2 \rangle$ im Debye-Waller-Faktor. Dabei entsprechen höheren Temperatu-

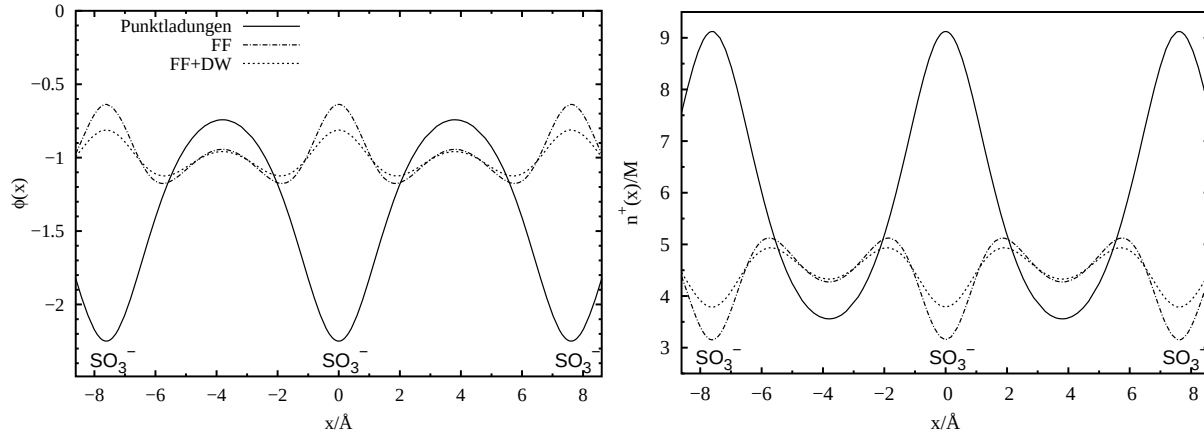


Abbildung 5.1: Laterale Variation des Potentials $\Phi(x) = e\psi(x)/k_B T$ und der Protonendichte $\rho^+(x)$ im Abstand $z=2 \text{ \AA}$ von der Oberfläche. Gezeigt ist der Einfluß der Partialladungsverteilung (FF) und der zusätzlichen thermischen Beweglichkeit (+DW) der Sulfonatgruppen auf den Potentialverlauf im Vergleich zur Punktladungsannahme. Parameter: $L = 12 \text{ \AA}$, $l = 7.6 \text{ \AA}$, $w = 0.5 \text{ \AA}^2$, $T = 380 \text{ K}$.

ren eine größere Auslenkung. Eine wachsende Beweglichkeit der Kopfgruppen resultiert in eine Ladungsver schmierung und damit eine Reduzierung der Potentialbarriere. Anhand der Protonenverteilung ist die zunehmende Delokalisierung des Protons entlang der Porenoberfläche zu erkennen. Dabei ändert sich die Höhe der Dichteminima zwischen benachbarten SO_3^- -Gruppen kaum, da hier der äußere Bereich der Gaußverteilung vorliegt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons im Bereich des S-Atoms (Maximum der Gaußverteilung) steigt hingegen mit größer werdendem w . Bei der Wahl von w muß beachtet werden, daß die Frequenz des Protonentransfers ($1/\tau_{\text{PT}} \approx 1/1$ ps) größer ist als die der Fluktuationen der SO_3^- -Gruppen. Eine Abschätzung von w geschah über den mittleren Diffusionskoeffizienten $\bar{D}_{\text{SO}_3^-}$, welcher sich innerhalb der Zeitskala des PTs ergibt und gemäß Gl. 4.2

$$\bar{D}_{\text{SO}_3^-} = \frac{w}{4\tau_{\text{PT}}} = \frac{\langle [\mathbf{R}(\tau_{\text{PT}}) - \mathbf{R}(0)]^2 \rangle}{4\tau_{\text{PT}}} \quad (5.9)$$

bestimmt wurde. Um möglichst realistische Werte für $\bar{D}_{\text{SO}_3^-}$ zu erhalten, wurde Run IX der realistischen Nafionseitenketten (Tab. 4.1) mit 400 Wassermolekülen bei $T=300$ K wiederholt. Dabei wurde das C-Atom aus der Hauptkette, welches mit dem der Hauptkette am nächsten stehenden O_{eth} verbunden ist, hinzugefügt und beide Atome auf der Oberflächennormalen der Porenwand fixiert. Die PTFE-Hauptkette wurde also als statisch angenommen. Es ergab sich $w \approx 0.5 \text{ \AA}^2$.

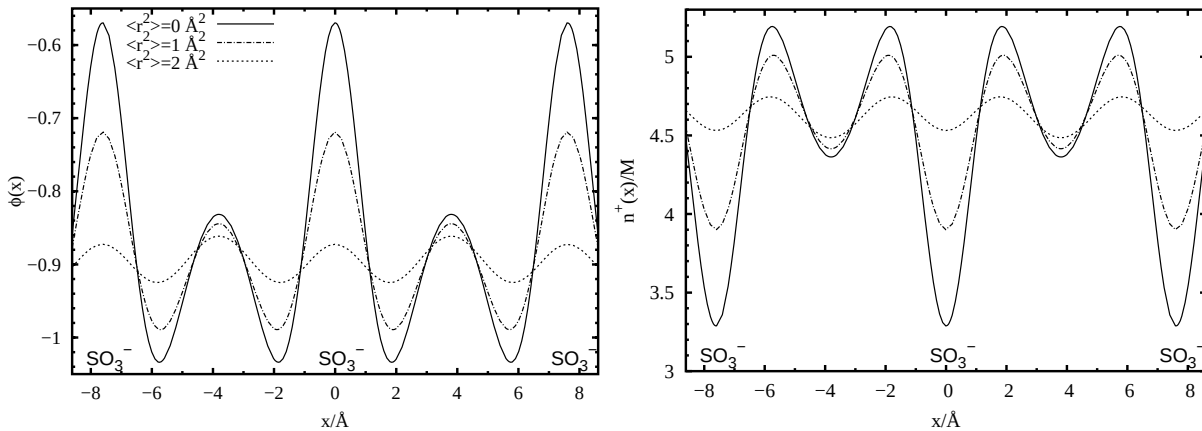


Abbildung 5.2: Lateraler Verlauf von Potential- (links) und Protonendichteverteilung (rechts) für verschiedene mittlere Auslenkungen $w = \langle r^2 \rangle$ der Sulfonatgruppen. Parameter: $z = 2 \text{ \AA}$, $L = 12 \text{ \AA}$, $l = 7.6 \text{ \AA}$, $T = 380 \text{ K}$.

5.1.3 Vergleich mit MD-Daten

Ein Vergleich der Protonendichten (5.6) mit Dichteprofilen der Slabsimulationen aus Abschnitt 4.1.3 ist in Abb. 5.3 für zwei verschiedene Oberflächenladungsdichten σ und für verschiedene Abstände von der jeweils benachbarten Oberfläche gezeigt. Die unteren Teilbilder zeigen zusätzlich die aus der Theorie errechneten Potentialverteilungen. Die Simulationsergebnisse (Abb. 5.3 oben) sind für Abstände $z = 3 - 4.5 \text{ \AA}$ gezeigt, da das repulsive Wandpotential eine Protonenansammlung bei Abständen kleiner als $\sigma_{\text{LJ}} \approx 3 \text{ \AA}$ praktisch ausschließt.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Positionen der Dichtemaxima und -minima. Die linken Teilbilder ($\sigma = -e/(116 \text{ \AA}^2)$) zeigen im Vergleich zu den rechten Teilbildern ($\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$) einen aufgrund der größeren Entfernung l verminderten Einfluß benachbarter SO_3^- -Gruppen, zu erkennen an den tiefen Potentialminima bei $z \approx 2 \text{ \AA}$ und -maxima bei $z = \pm l/2$. Bei der geringeren Oberflächenladungsdichte tritt also eine stärkere Lokalisierung der Protonen in der Nähe der negativen Gegenladungen (O-Atome) auf, woraus zu schließen ist, daß sich der Kanal für den Protonentransport von einer SO_3^- -Gruppe zur nächsten vermehrt durch die bulkähnliche Mitte der Pore bewegt. Dies ergibt auch der Vergleich der Protonendiffusionskoeffizienten von Run VII und VIII in Tab. 4.1 (S. 54), mit mobileren Protonen in Run VII. Die Protonenkonzentrationen und Potentiale bei der höheren SO_3^- -Ladungsdichte (rechte Teilbilder) zeigen eine geringere Modulation als links. Jeweils zwei Dichtemaxima zwischen den SO_3^- -Gruppen deuten auf einen Protonentransfer, der hauptsächlich entlang der Porenoberfläche stattfindet. In den MD-Daten ist bei $z = 4.5 \text{ \AA}$ bereits eine Konzentration nahe Null erreicht, während die PB-Theorie auch nahe der Mitte der Pore noch eine endliche Konzentration liefert. Das aufgrund der endlichen Größe der Teilchen ausgeschlossene Volumen sowie eine LJ-Abstoßung nahe der Wand verbietet eine Ansammlung in diesem Bereich, während die Annahme von punktförmigen Ladungsträgern in der PB-Theorie hier weiterhin endliche Dichten liefert. In Abschnitt 5.2 wird eine modifizierte PB-Theorie vorgestellt, welche die endliche Größe der Protonen und den Effekt einer van-der-Waals-Abstoßung nahe der Wand miteinbezieht.

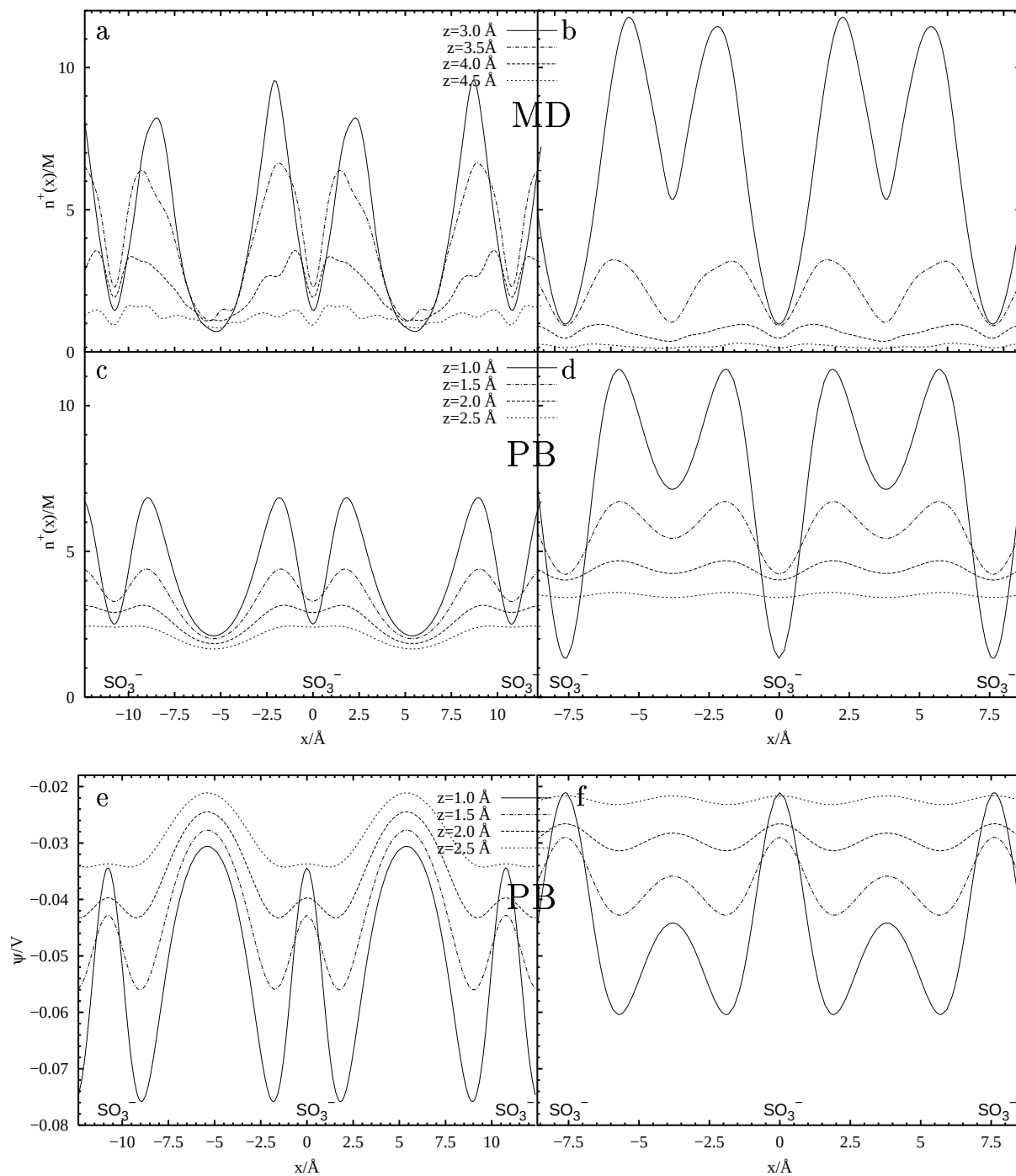


Abbildung 5.3: Aus erweiterter PB-Theorie berechnete laterale Protonendichteverteilungen (c, d) (und Potentialverläufe (e, f)) im Vergleich mit Simulationsergebnissen (a, b) bei zwei verschiedenen Oberflächenladungsdichten.

Parameter: $L = 17 \text{ \AA}$, $T = 350 \text{ K}$, links: $\sigma = -e/(116 \text{ \AA}^2)$, rechts: $\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$.

5.1.4 Diskussion

Die Ergebnisse der PB-Theorie zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit den Resultaten der Molekulardynamik und lassen Schlüsse auf den in Abb. 2.5 beobachteten Effekt einer bei trockenen Poren erhöhten Aktivierungsenergie (AE) zu: Die Höhe der Coulombbarrieren zwischen den SO_3^- -Gruppen beträgt im Falle $\sigma = e/(116 \text{ \AA}^2)$ maximal 0.05 eV für den kleinsten Wert von z (Abb. 5.3e). Vergleicht man dies mit der Aktivierungsenergie von 0.107 eV in der Bulkphase, so fällt auf, daß die Verlagerung der Protonenpfade auf den Bereich der Porenoberfläche nicht ausschlaggebend für den hohen Anstieg der AE in trockenen Poren sein kann. Verstärkt wird dieses Argument von der realistischen Annahme, daß sich die Ladungsdichte σ der Seitenkettenladungen bei trockenen Poren erhöht, da sich die Pore zusammenzieht. Damit verbunden ist eine weitere Verkleinerung der Coulombbarrieren, wie anhand des Vergleichs der Teilbilder e und f in Abb. 5.3 zu erkennen ist.

In Tab. 4.1 zeigt sich eine bei gleicher Porengröße verminderte Diffusion bei höheren Werten von σ . Da im vorliegenden Kapitel gezeigt wurde, daß für größere Sulfonatladungsdichten σ niedrigere Coulombbarrieren folgen, ist der verminderte Protonenfluß auf Korrelationseffekte der Protonen untereinander zurückzuführen. In zunehmend kleinen Poren mit hohen Ladungsdichten, nimmt die Protonenverteilung in Oberflächennähe eine geordnetere, kristallähnliche Verteilung an. Protonentransfer ist dabei nur in Verbindung mit einer korrelierten Protonenbewegung im "Kristallverband" möglich, ähnlich der Löcherbewegung in einem Kristall. Dieser Beitrag zur Aktivierungsenergie ist implizit in den Daten der MD-Simulationen gegeben, wurde in dieser Arbeit jedoch nicht extrahiert.

5.2 Modifizierte Poisson-Boltzmann Gleichung

Eine Unzulänglichkeit der einfachen PB-Theorie besteht in der Annahme von Protonen als Punktladungen. Dies führt zu überhöhten Protonenladungsdichten in der Nähe der geladenen Wände. In diesem Abschnitt soll eine Modifizierung der Poisson-Boltzmann Theorie vorgestellt werden, welche den Effekt der von Ionen ausgeschlossenen Volumina mitberücksichtigt. Diese basiert auf dem Gittergasmodell von Elektrolyten [28] und berücksichtigt die maximale Konzentration der mobilen Ladungsträger, also die maximale Packungsdichte der Ionen. Im Zusammenhang mit festen Elektrolyten einer Ladungsträgerart wurden hierzu detaillierte Untersuchungen in [43, 50, 103] vorgenommen, für binäre

Elektrolyte kürzlich in [8, 9, 14].

Weiterhin soll der Effekt des repulsiven Wandpotentials miteinbezogen werden. Abbildung 4.2 zeigt, daß sich ein von einer Protonenansammlung ausgeschlossener Bereich von etwa 2.5 Å Breite in Oberflächennähe ergibt. Dieser wirkt sich auf die Bestimmung der Leitfähigkeit (Gl. 2.8) aus. Die Rechnungen hier beziehen sich lediglich auf den homogenen Teil in Gl. 5.5; für Komponenten $\mathbf{g} \neq 0$ ist eine aufwendige numerische Lösung erforderlich. Dies ist hier nicht ausgeführt.

5.2.1 Gittergasmodell

Bezeichnet $\bar{n} = b^{-3}$ die maximale Packungsdichte der Protonen, wobei b die typische Größe des Protons bezeichnet, so führt dies automatisch zu einem entropischen Anteil in der freien Energie des Teilchensystems. Daraus ergibt sich die Ladungsträgerverteilung (Herleitung in Anhang C.2)

$$\rho^+(\mathbf{r}) = en^+(\mathbf{r}) = \frac{en_0 \exp[-\Phi(\mathbf{r})]}{1 - \frac{n_0}{\bar{n}} + \frac{n_0}{\bar{n}} \exp[-\Phi(\mathbf{r})]}, \quad (5.10)$$

mit dem dimensionslosen, elektrostatischen Potential $\Phi(\mathbf{r}) = e\psi(\mathbf{r})/k_B T$. Die zu bestimmende Konzentration n_0 ergibt sich aus den Randbedingungen der Differentialgleichung (5.1). Das Gittergasmodell in dieser Form erlaubt zwar die Einbindung mehrerer Ladungsträgerarten, jedoch aufgrund der Einteilung des Systems in ein regelmäßiges Gitter nur in einer Größe. Daher wird das Proton nicht als Zundelkomplex angenommen, sondern als H_3O^+ -Ion mit dem ungefähren Volumen des Lösungsmittels. Für b wird daher der mittlere Durchmesser eines Wassermoleküls von etwa 3 Å angenommen. Mit $\bar{n} \rightarrow \infty$ (Punktladung) folgt aus (5.10) die Boltzmannsche Form, wohingegen für endliches $\bar{n}$ eine Fermi-ähnliche Verteilung vorliegt.

Das Theorem von Gauss beinhaltet die Erfüllung der Randbedingungen

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z=-L/2} = \frac{4\pi e}{\epsilon_p l^2} \quad (5.11)$$

an den Oberflächen. Zusätzlich kann aus Symmetriegründen

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.12)$$

zwischen den Wänden gefordert werden. Die Potentialbestimmung zeichnet sich somit als Randwertproblem aus, wobei das Potential bis auf eine Konstante bestimmbar ist. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann $\psi(0) = 0$ gewählt werden.

In der hier berechneten 0. harmonischen Komponente des Potentials (5.5) ist eine homogene Ladungsverteilung der bei $z = \pm L/2$ befindlichen SO_3^- -Gruppen gemäß der rechten Seite von (5.11) angenommen. Soll bei diesen auch der Effekt des ausgeschlossenen Volumens berücksichtigt werden, so kann dies durch Einbeziehen eines zusätzlichen Wandpotentials Φ_{LJ} (*Lennard-Jones-Potential*) zwischen den Protonenkomplexen und den Oberflächen geschehen (LJ-Parameter wie in Tab. 3.2). Die in Anhang B gezeigte Herleitung ergibt die analog zu Gl. 5.10 lautende modifizierte Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -4\pi l_{\text{B}}(z) \frac{n_0 \exp[-\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{LJ}}(\mathbf{r})]}{1 - \frac{n_0}{\bar{n}} + \frac{n_0}{\bar{n}} \exp[-\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{LJ}}(\mathbf{r})]} . \quad (5.13)$$

und die Ladungsträgerkonzentration

$$n^+(\mathbf{r}) = \frac{n_0 \exp[-\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{LJ}}(\mathbf{r})]}{1 - \frac{n_0}{\bar{n}} + \frac{n_0}{\bar{n}} \exp[-\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{LJ}}(\mathbf{r})]} . \quad (5.14)$$

Für die sich aus der Umschreibung in die dimensionslose Form ergebende Bjerrum-Länge $l_{\text{B}}(z) = e^2/\epsilon(z) k_{\text{B}}T$ ist die z -Abhängigkeit zu beachten, da zwei Bereiche mit unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen berücksichtigt werden:

- Bereich des Polymers: $|z| > L/2 - \sigma_{\text{LJ}}$ mit ϵ_{p}
- Bulkbereich: $|z| < L/2 - \sigma_{\text{LJ}}$ mit ϵ

Gleichung 5.14 gewährleistet eine verschwindende Protonenkonzentration im Bereich des Polymers, wo $\Phi_{\text{LJ}} \gg 1$ gilt.

Nähert man Φ_{LJ} hier durch eine lineare Funktion, welche im übrigen Bulkbereich verschwindet, kann eine approximative analytische Lösung durch Fitten der Potentiale bzw. deren Ableitungen an den Phasengrenzen erhalten werden (Anhang C.3).

5.2.2 Potentialverlauf in der Pore

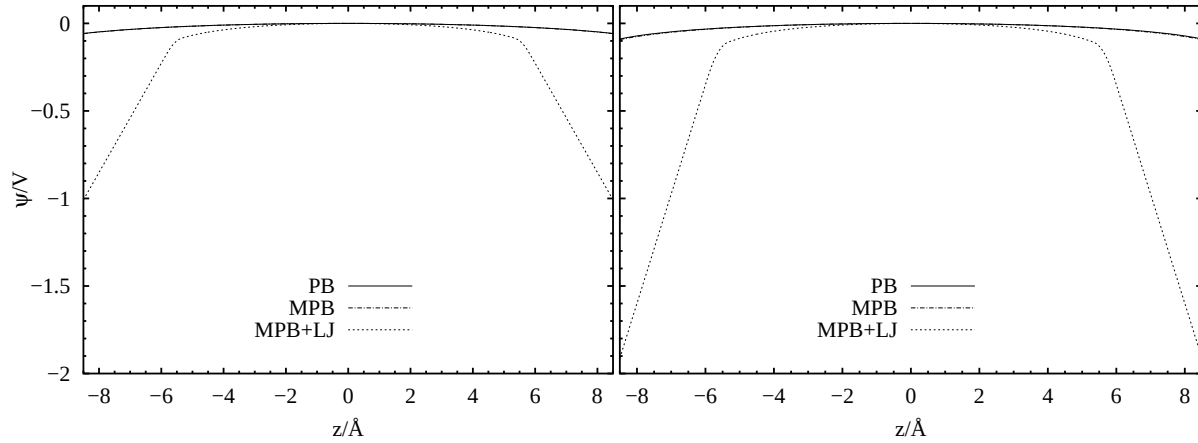


Abbildung 5.4: Potentialverlauf in einer Schichtpore entlang der z -Richtung mit endlichen Protonengrößen ($b=3$ Å) und eines repulsiven Wandpotentials (Kurve “MPB+LJ”). Im Vergleich dazu sind Lösungen der einfachen PB-Gleichung (PB) sowie der modifizierten PB-Gleichung ohne LJ-Wandpotential (MPB) dargestellt. Parameter: $L = 17$ Å, $w=0.5$ Å, $\sigma_{LJ} = 3.16$ Å.

Eine numerische Lösung des Randwertproblems (5.13) erhält man z.B. mit Hilfe der SOR²-Methode [57, 111]. Der Potentialverlauf entlang des Porenquerschnitts einer Beispieldpore der Dicke $L=17$ Å mit unterschiedlichen Oberflächenladungsdichten ist in Abb. 5.4 im Vergleich zu den Lösungen der einfachen sowie der modifizierten PB-Gleichung ohne LJ-Potential dargestellt. Zu erkennen ist, daß sich die beiden letzteren nicht sehr unterscheiden. Der Unterschied würde mit größer gewähltem b sichtbarer. Anhand des Verlaufs der Lösung “MPB+LJ” zeigt sich das niedriger gewählte ϵ_p im Polymerbereich: Der Sprung in der Steigung bei $-z_0 = -L/2 + \sigma_{LJ}$ (und $+z_0 = +L/2 - \sigma_{LJ}$) entspricht der Forderung der Gleichheit der Normalkomponenten der dielektrischen Verschiebung $\mathbf{D}$ an dieser Stelle,

$$\epsilon_p \frac{d\psi}{dz} \Big|_{z_0^-} = \epsilon \frac{d\psi}{dz} \Big|_{z_0^+}, \quad (5.15)$$

welche hier erfüllt ist. Aus (5.11) folgt für eine höhere SO_3^- -Ladungsdichte ein größerer Potentialgradient im Polymerbereich; die Potentialbeträge im Bereich $-z_0 < z < +z_0$ zeigen weniger große Unterschiede. Im Gegensatz zu den Rechnungen der einfachen PB-Gleichung nimmt der Wert des Potentials bei $z = \mp L/2$ größere Absolutwerte an, da keine Ladungsabschirmung in Wandnähe erfolgt. Dies folgt aus der dort angenommenen geringeren Polarisierbarkeit des Elektrolyten (Gl. 5.11). Im Bereich $\Phi \ll 1$, also um die Porenmitte herum, nähert sich die Lösung derjenigen der einfachen PB-Gleichung an.

5.2.3 Dichteprofile

Die aus Gl. 5.14 für die gleichen Beispelporen ermittelte Protonenverteilung ist in Abb. 5.5 und 5.6 vergleichend zu MD-Daten dargestellt. Das Miteinbeziehen des LJ-Wandpotentials in der modifizierten PB-Theorie führt offensichtlich zu realistischeren Protonenverteilungen, zu erkennen am Protonenausschluß im Bereich von etwa $2.5 \text{ \AA}$ neben den Porenwänden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Daten der MD-Simulationen. Die aus der einfachen PB-Theorie herrührende Ladungsverteilung besitzt diese ausgeschlossenen Bereiche nicht, eine Folge des punktförmigen Charakters des Protons und der Abwesenheit eines repulsiven Wandpotentials. Für beide Modelle ergibt sich ein monotoner Abfall der Konzentration von einem Maximalwert an der Oberfläche (PB), bzw. nahe des Minimums des LJ Potentials (MPB+LJ). Aus den MD-Daten von Abb. 5.6 ist die Herausbildung weiterer Maxima in der Protonenverteilung zu erkennen, ein Effekt der Anordnung der Protonen in mehreren Schichten nahe der Oberfläche. Dies wird durch die hier beschriebenen theoretischen Modelle nicht wiedergegeben.

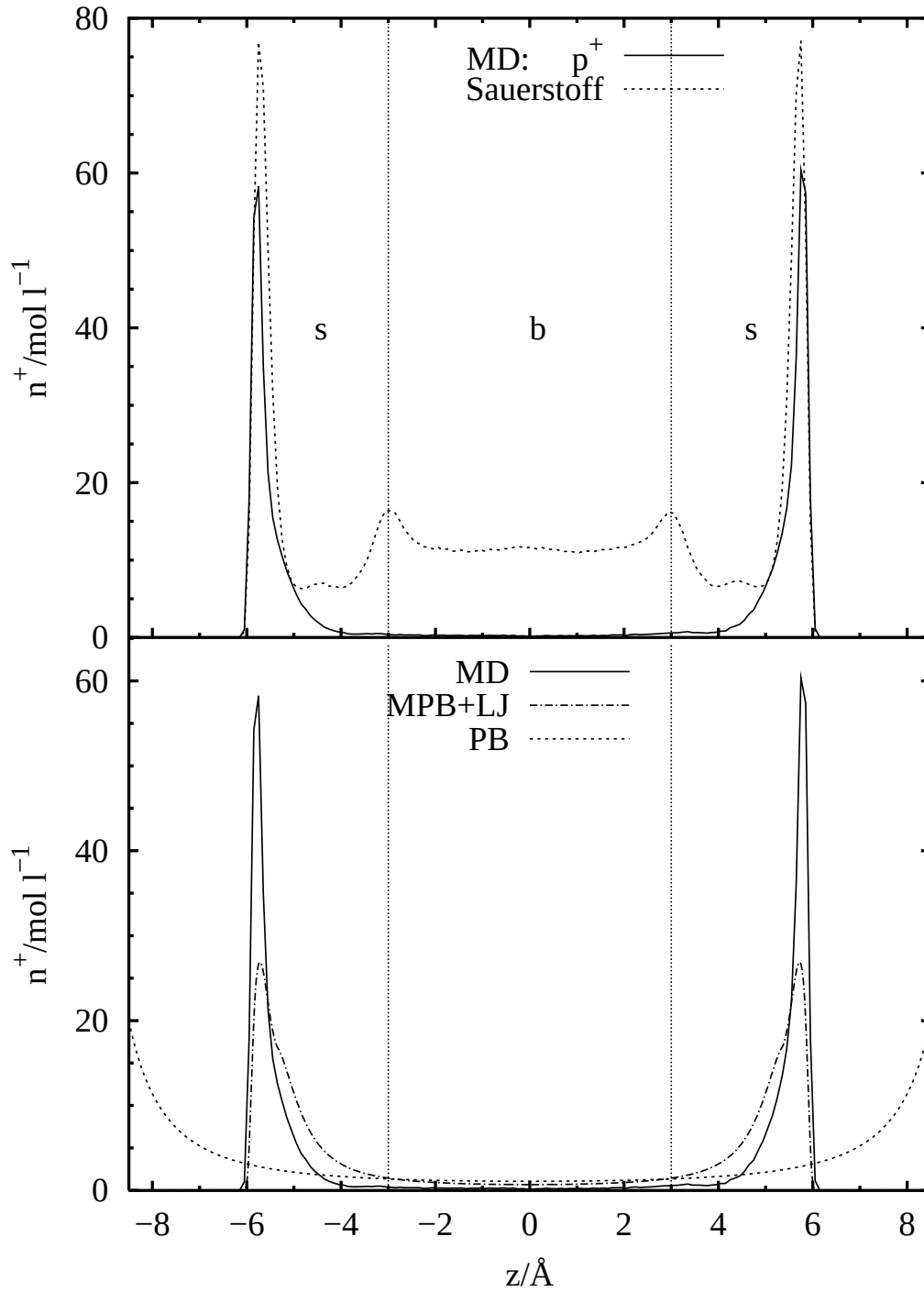


Abbildung 5.5: *Einfluß eines repulsiven Wandpotentials auf die Protonenverteilung entlang des Porenquerschnitts [16]. Oben: MD-Dichteverteilung der Protonen sowie Wasserverteilung (Sauerstoffatome, mit Faktor 0.25 skaliert). Unten: Dieselbe MD-Protonendichte vergleichend zur einfachen PB-Theorie und zur modifizierten PB-Theorie mit LJ-Potential (MPB+LJ). Vertikale Linien unterteilen in einen Oberflächen- (surface) und einen Bulkbereich. Parameter: $L = 17 \text{\AA}$, $l = 7.6 \text{\AA}$, $b = 3 \text{\AA}$.*

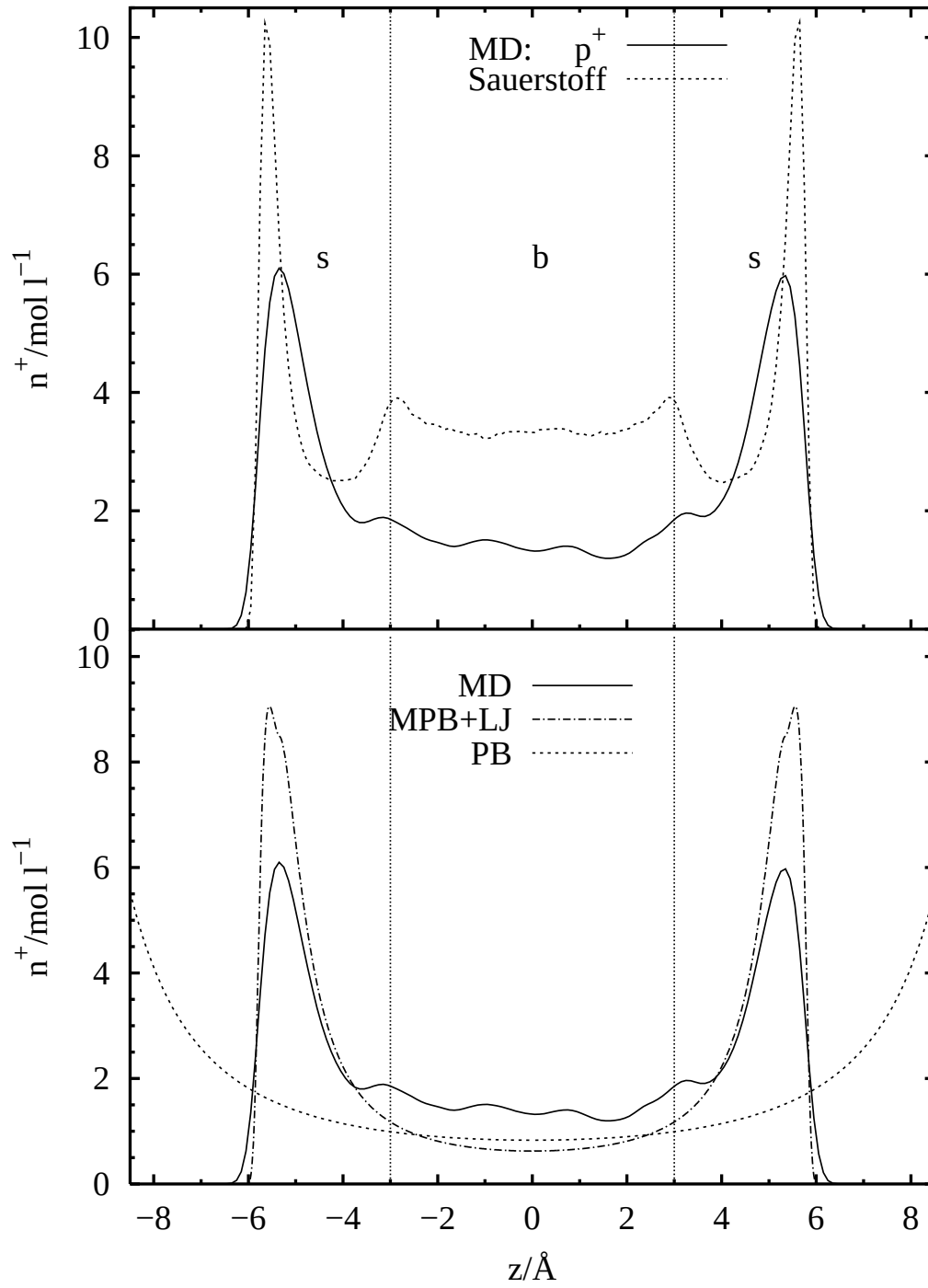


Abbildung 5.6: Vergleich wie in Abb. 5.5, hier $l = 10.8 \text{\AA}$.

Bei beiden Abbildungen zeigt sich im Verlauf der Kurve “MPB+LJ” der Einfluß des LJ-Minimums $r_{\text{LJ}}^{\text{min}} = 2^{1/6} \sigma_{\text{LJ}}$: Für $z > -L/2 + r_{\text{LJ}}^{\text{min}}$ ist $d\Phi_{\text{LJ}}/dz$ positiv, was in Gl. 5.14 zu einem leicht gebremsten Dichteabfall führt. Typischerweise ergibt sich aus dem Gittergasmodell bei hinreichend großen Ionendurchmessern b und nicht zu kleinen Oberflächenladungsdichten ein Plateau in der Ionenkonzentration in der Nähe einer Wand. Für den hier gewählten Durchmesser des Protons von $b = 3.1 \text{ \AA}$ ($\bar{n} = 55.8 \text{ M}$) ist dieser Effekt hier nicht sichtbar. Bei einem größeren Ionendurchmesser von beispielsweise $b = 5.9 \text{ \AA}$ ($\bar{n} = 8.1 \text{ M}$) zeigt sich im Verlauf von n^+ bei gleicher Parameterwahl ($l = 7.61 \text{ \AA}$) ein Plateau anstelle eines ausgeprägten Maximums (Abb. 5.7).

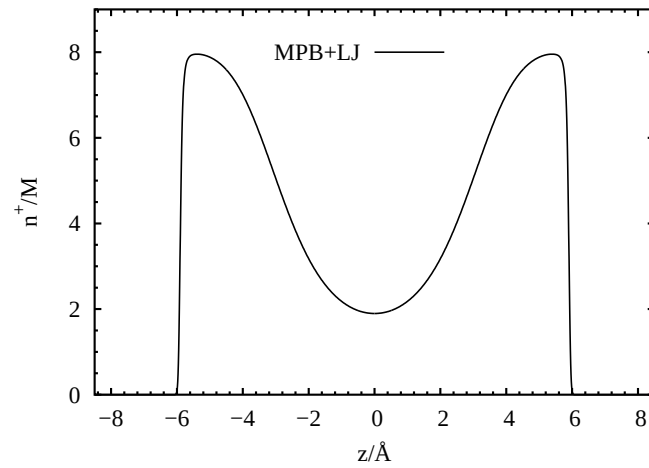


Abbildung 5.7: Ausbildung eines Plateaus in der Ionenkonzentration in Wandnähe bei niedrigeren Packungsdichten $\bar{n}$.
Parameter: $L=17 \text{ \AA}$, $l=7.61 \text{ \AA}$,
 $b=5.9 \text{ \AA}$ ($\bar{n}=8.1 \text{ M}$).

5.3 Leitfähigkeit für Schichtporen

Unter Vernachlässigung von Korrelationseffekten bei der Bewegung von Ladungsträgern gibt die *Nernst-Einstein*-Gleichung (2.7) den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D und spezifischer Leitfähigkeit κ an. In der inhomogenen Umgebung einer Schichtpore der Breite L mit dem Porenquerschnitt $L \times L_y$ hängen ρ^+ und μ vom Ort ab. Die über den Porenquerschnitt der Slabpore gemittelte Leitfähigkeit (Gl. 2.8) ist

$$\Sigma_p = \frac{L_y}{L_x} \int_{-L/2}^{L/2} \mu(z) \rho^+(z) dz, \quad [\Sigma_p] = \text{S}. \quad (5.16)$$

Hier wurde die vereinfachte Annahme gemacht, daß für ρ^+ und μ lediglich eine Abhängigkeit von z besteht. In den Slab-Simulationen ist L_x stest gleich L_y gewählt. Für $\rho^+(z)$ wird die aus dem Gittergasmodell hergeleitete Ladungsverteilung (5.14) verwendet. Sieht

man den Protonentransfer als einen aktivierten Prozess an, dann gilt

$$\mu(z) = k(z) \frac{\omega_{\text{eff}}}{2\pi} \exp[-E_a(z)/(k_B T)], \quad (5.17)$$

mit der ortsabhängigen Gibbsschen freien Aktivierungsenergie $E_a(z)$ und der effektiven Frequenz $\omega_{\text{eff}} = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ für die Bewegung entlang den Atomkoordinaten [21, 31, 49, 52]. Der Transmissionskoeffizient

$$k(z) = \frac{\gamma(z)\nu(z)}{2} \frac{ea^2(z)}{k_B T} \quad (5.18)$$

setzt sich aus der effektiven Distanz a für den eigentlichen Ladungstransfer, der Koordinationszahl ν des Transfers und einem geometrischen Faktor γ zusammen. Für den Protonentransfer im Wassernetzwerk gilt $a \sim 3 \text{ \AA}$, also der effektive Durchmesser eines Wassermoleküls. Die Koordinationszahl nimmt je nach Porenregion unterschiedliche Werte an; im Bulkbereich gilt für den Zundelmechanismus $\nu_b = 4$, während die Adsorption des Zundelions an der Oberfläche kleinere Werte $\nu_s = 2 - 3$ verlangt. Für γ ergibt sich im homogenen und isotropen Bulkbereich $\gamma_b = 1/3$, während dieser Wert in Oberflächennähe im allgemeinen kleinere Werte annimmt [31]. Insgesamt wird für die Extremalbereiche zwischen Oberflächen- und Bulkbereich

$$\frac{1}{8} \leq \frac{\gamma_s \nu_s}{2} < \frac{\gamma_b \nu_b}{2} \leq 1 \quad (5.19)$$

angenommen, so daß beim Berechnen der über die Pore gemittelten Protonenaktivierungsenergie ein möglicher Unterschied zwischen wasserreichen und trockenen Poren deutlich wird. Die Breite der Oberflächenregion wurde auf $5.5 \text{ \AA}$ gesetzt (siehe auch Abb. 5.5 und 5.6) und enthält damit die meisten Protonen des Peaks nahe der Oberfläche.

Die Gibbs'sche freie Aktivierungsenergie E_a setzt sich aus zwei Hauptkomponenten zusammen: $E_a = E_1 + E_2$; die erste beschreibt den mit der Konformationsänderung verbundenen Arbeitsaufwand für die kleinste zu überwindende Potentialbarriere. E_2 ist der beim eigentlichen Transferprozess aufzuwendende Energiebetrag bei einer optimalen Konformation. E_1 ist im allgemeinen schwer zu bestimmen. Beispielsweise resultiert aus dem "Einfrieren" des Wassers in engen Poren eine Erhöhung von E_1 . Hier wird vereinfacht $E_a = E_2$ angenommen [16]. E_2 wird durch die Pekar-Markus Beziehung

$$E_2 = \frac{(E_r + \Delta G)^2}{4E_r}. \quad (5.20)$$

angegeben [59, 80], wobei E_r die freie Gibbsche Reorganisationsenergie im Lösungsmittel angibt. Sie gibt die Differenz der Gibbschen freien Lösungsenergie zwischen der Anfangs- und Endreaktionskoordinate des Protons innerhalb der Solvationsenergiehyperfläche des Anfangszustands an. E_r kann mit

$$E_r = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\mathbf{D}_i - \mathbf{D}_f)^2 \quad (5.21)$$

angegeben werden [59], wobei ϵ_∞ die optische (hoch-frequente) und ϵ_0 die statische (nieder-frequente) dielektrische Konstante des Mediums bezeichnen und $\mathbf{D}_{i,f}$ die durch die Reaktanten verursachten dielektrischen Verschiebungen im Anfangs- bzw. Endzustand bezeichnen. In dieser Arbeit ist keine Ortsabhängigkeit der Reorganisationsenergie berücksichtigt, stattdessen wird vereinfachend $E_r = 0.428$ eV gewählt [30], so daß die experimentelle AE des Protonentransfers in Bulk-Wasser ($\Delta G=0$) mit $E_a = 0.107$ eV über (5.20) korrekt wiedergegeben wird.

ΔG gibt die Differenz der Gibbschen freien Energie von Anfangs- und Endgleichgewichtszustand an. In der Bulkflüssigkeit ist diese gleich Null, da Anfangs- und Endzustand äquivalent sind. In der Nähe der Oberfläche tragen die Coulombbarrieren mit der Energiedifferenz des elektrostatischen Potentials ψ zwischen Anfangs- und Endzustand bei

$$\Delta G = e (\psi_f - \psi_i) . \quad (5.22)$$

Zu beachten ist, daß diese Differenz von z abhängt und damit je nach Abstand von den Ladungszentren unterschiedliche Werte annimmt. $\Delta G(z)$ wird aus der in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten erweiterten PB-Theorie berechnet.

5.3.1 Aktivierungsenergien

Bereits bei einem Abstand von $2 \text{ \AA}$ von den Oberflächenebenen bei $\pm L/2$ zeigen sich niedrigere Coulombbarrieren (Abb. 5.1) als die aus der einfachen PB-Theorie errechneten. Bei einer hohen SO_3^- -Ladungsdichte ($l = 7.6 \text{ \AA}$) beträgt die Barriere etwa $0.1 k_B T$, sie erhöht sich auf $0.6 k_B T$ bei einer geringeren Ladungsdichte ($l = 10.8 \text{ \AA}$). Diese Variation hat jedoch keinen signifikanten Effekt auf die berechnete AE für den Protonentransport entlang der Pore, wie aus Abb. 5.8 ersichtlich wird. Dort ist das Produkt aus Leitfähigkeit und Temperatur gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, was einen Vergleich mit der Arrhenius-Darstellung der MD-Diffusionskoeffizienten bzw. der Leitfähigkeiten

aus Abb. 4.9 erlaubt. Die durch die endliche Größe der Protonen und SO_3^- -Gruppen verursachte Repulsion der Protonen würde deren Verteilung weiter weg von den Sulfonatgruppen verschieben (Kurve “MPB+LJ” in Abb. 5.5). Dieser Effekt ist in der Berechnung von ΔG jedoch nicht berücksichtigt. ΔG nimmt also für das realistischere Modell diskreter SO_3^- -Gruppen sehr kleine Werte an. Mit $\Delta G \ll E_r$ und der Annahme, daß sich E_r innerhalb der Pore nicht ändert, kann also keine Variation des Aktivierungsexponenten E_a aus (5.17) erwartet werden. Die Integration in (5.16) führt zu AEn um 0.11 eV, wobei sich kaum eine Abhängigkeit von der Porengröße bzw. der SO_3^- -Ladungsdichte zeigt.

5.4 Zusammenfassung

Die Verbesserungen der Poisson-Boltzmann-Theorie beinhalten thermische sowie Struktureigenschaften der SO_3^- -Gruppen. Deren Einfluß auf die Potentialverläufe ist eine geringere laterale Variation als im Modell der statischen Punktladungen. Dies sowie die Berücksichtigung eines endlichen Volumens der Protonen und eines repulsiven Wandpotentials ermöglicht die Berechnung einer realistischeren Protonenverteilung innerhalb der Pore. Die mit der modifizierten Poisson-Boltzmann-Theorie errechneten Aktivierungsenergien sind in qualitativer Übereinstimmung mit den Resultaten der Molekulardynamik. Beide wider-

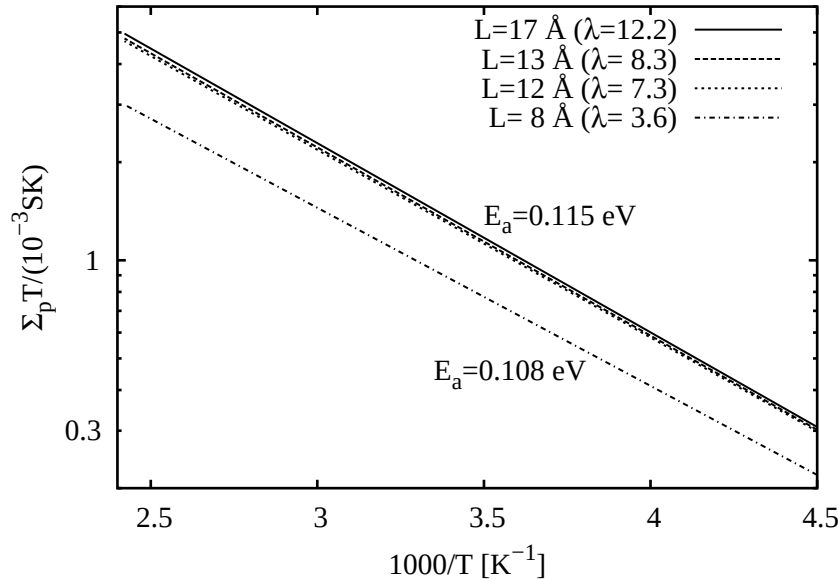


Abbildung 5.8: Arrhenius-Darstellung des Produkts aus Leitfähigkeit Σ_p und Temperatur T [16]. Die SO_3^- -Ladungsdichte beträgt $-e/(58 \text{ \AA})^2$. Die Porengrößen entsprechen den simulierten Poren aus Abb. 4.9.

sprechen jedoch der experimentellen Beobachtung zunehmender AEn bei abnehmendem Wassergehalt in Nafionmembranen [11]. Zu bemerken ist, daß keine Variation der Reorganisationsenergie E_r aus Gl. 5.20 in den Rechnungen enthalten ist. Eine merkliche Änderung der Geradensteigungen in Abb. 5.8 erfordert Temperaturgradienten dE_a/dT , die für Poren unterschiedlichen Wassergehalts über den betrachteten Temperaturbereich von 250-400 K AE-Differenzen von 0.1 eV liefern. Mit den hier aufgezeigten theoretischen Modellen ist dieser Effekt also nicht erklärbar. Andere Effekte, welche zur drastischen Erhöhung der AE in trockenen Poren führen, aber in diesem theoretischen Modell nicht enthalten sind, müssen also die Ursache sein (s. Diskussion in Kap. 7).

Simulationen im NPH-Ensemble

Insbesondere bei kleinen Poren können sich im Falle einer Simulation bei konstantem Volumen bei Unkenntnis der partiellen Molvolumina der beteiligten Stoffe aufgrund eines falsch gewählten Volumens in verschiedenen Simulationen unterschiedliche Drücke ergeben. Beim Vergleich von Simulationsergebnissen für unterschiedliche Porengrößen ist dies eine Fehlerquelle. Die Wahl der richtigen Teilchendichten in kleinen Poren im *NVE*-Ensemble beruhte auf Simulationsergebnissen einer hinreichend großen Pore, in welcher sich nach genügend langer Simulationsdauer die Bulkkonzentration in der Porenmitte einstellte. Davon ausgehend wurden die Teilchendichten für kleinere Poren extrapoliert werden. Neben dem nicht zu vermeidenden Fehler in den Konzentrationen ist auch der Zeitaufwand ein Nachteil, da die große Pore eventuell mehrmals neu simuliert werden muß. Die in Abschnitt 3.3 beschriebene Methode der Simulation bei konstantem Druck besitzt diesen Nachteil nicht und wurde zunächst auf die Schichtporen des Kapitels 4 angewendet, mit dem Ziel, sehr kleine Poren zu simulieren. Mit der gleichen Methode wurde auch die Permeation von Methanol bei verschiedenen Modellierungen der Seitenketten untersucht (Abschnitt 6.2).

6.1 Schichtporen

Die SO_3^- -Ladungsdichte beträgt in allen Simulationen $\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$ ($l = 7.6 \text{ \AA}$). Die SO_3^- -Ladungen beider Porenwände sind schachbrettartig zueinander angeordnet, also $\mathbf{R}_0 = (-l/2, -l/2)$ in Gl. 5.3. Der Solldruck p in Gl. 3.66, welche die Dynamik der Volumencoordinate beschreibt, wurde für das hier verwendete polarisierbare WassermodeLL durch eine Bulk-Simulation mit 256 H_2O -Molekülen ermittelt. Mit der Annahme von 55.6 mol l^{-1} für das experimentelle Molvolumen ergab sich ein Wert von $p = 1598 \text{ bar}$, welcher für alle folgenden Simulationen verwendet wurde. Die “Kolbenmasse” M wurde so gewählt, daß die Zeitskala der Fluktuationen der Volumencoordinate etwa dem Quotienten aus der Boxlänge L_z und der Schallgeschwindigkeit in Wasser (1485 ms^{-1}) entspricht [4]. Für eine Schichtporensimulation mit etwa 70 Wassermolekülen ergibt sich beispielsweise $M \approx 0.01 \text{ g \AA}^{-4}$.

6.1.1 Volumenausdehnung

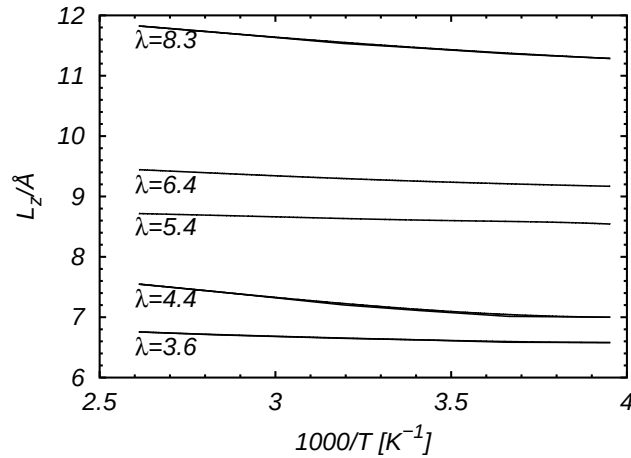


Abbildung 6.1: Volumenausdehnung der Slabporen bei steigender Temperatur.

Die Volumenfluktuationen für Schichtporen wurden durch Änderung von L_z erreicht, wobei L_x und L_y konstant gehalten wurden. Andernfalls würde dies eine Änderung der Abstände der SO_3^- -Gruppen, also von σ bewirken. Dies sollte hier jedoch vermieden werden. Die thermische Expansion der Volumina ist in Abb. 6.1 gezeigt. Je größer der Wassergehalt λ der Pore, desto stärker ist ihre Ausdehnung. Dies kann vor allem bei der Pore $\lambda = 8.3$ beobachtet werden.

Ähnlich wie die wasserreichen Poren zeigt auch die Pore $\lambda = 4.4$ einen hohen Expansionskoeffizienten. Dies ist vermutlich auf die Änderung der Wasserstruktur zurückzuführen und soll im folgenden genauer untersucht werden.

6.1.2 Dichteverteilungen

In Abb. 6.2 sind die Dichteprofile der zu Wassermolekülen und Zundelkomplexen gehörigen Sauerstoffatome (linke Teilbilder) sowie der Protonen (rechte Teilbilder) längs der z -Achse bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Die kleinsten Poren ($\lambda=3.6$ und 4.4) zeigen eine geordnete Struktur mit jeweils zwei Wasserschichten und einer dazwischen liegenden Protonenschicht. Offensichtlich geht von den SO_3^- -Gruppen auf beiden Wänden eine ungefähr gleich starke Coulombanziehung auf die Protonen aus, was zur Bildung einer gemeinsamen Protonenschicht in der Porenmitte führt. Ähnliches wurde für enge Zylinderporen beobachtet (Abschnitt 4.3.1). Erst bei höheren Temperaturen ($T > 313$ K) bildet sich bei der Pore $\lambda = 4.4$ neben jeder Wand eine einzelne Schicht aus, wie sie auch für höhere λ -Werte sichtbar ist. Dies ist eine Folge der Volumenexpansion, welche für die "Übergangspore" $\lambda=4.4$ in Abb. 6.1 relativ hohe Werte zeigte. Durch den mit steigender Temperatur größer werdenden Abstand L_z bildet sich eine Vorzugsrichtung für die Coulombanziehung aus, so daß zwei getrennte Doppelschichten entstehen können. Die Pore $\lambda = 5.4$ zeigt noch keine ausgeprägte dritte Wasserschicht, jedoch bereits zwei Protonenschichten. Die beiden Wasserschichten sind im Gegensatz zur Pore $\lambda = 4.4$ bzw.

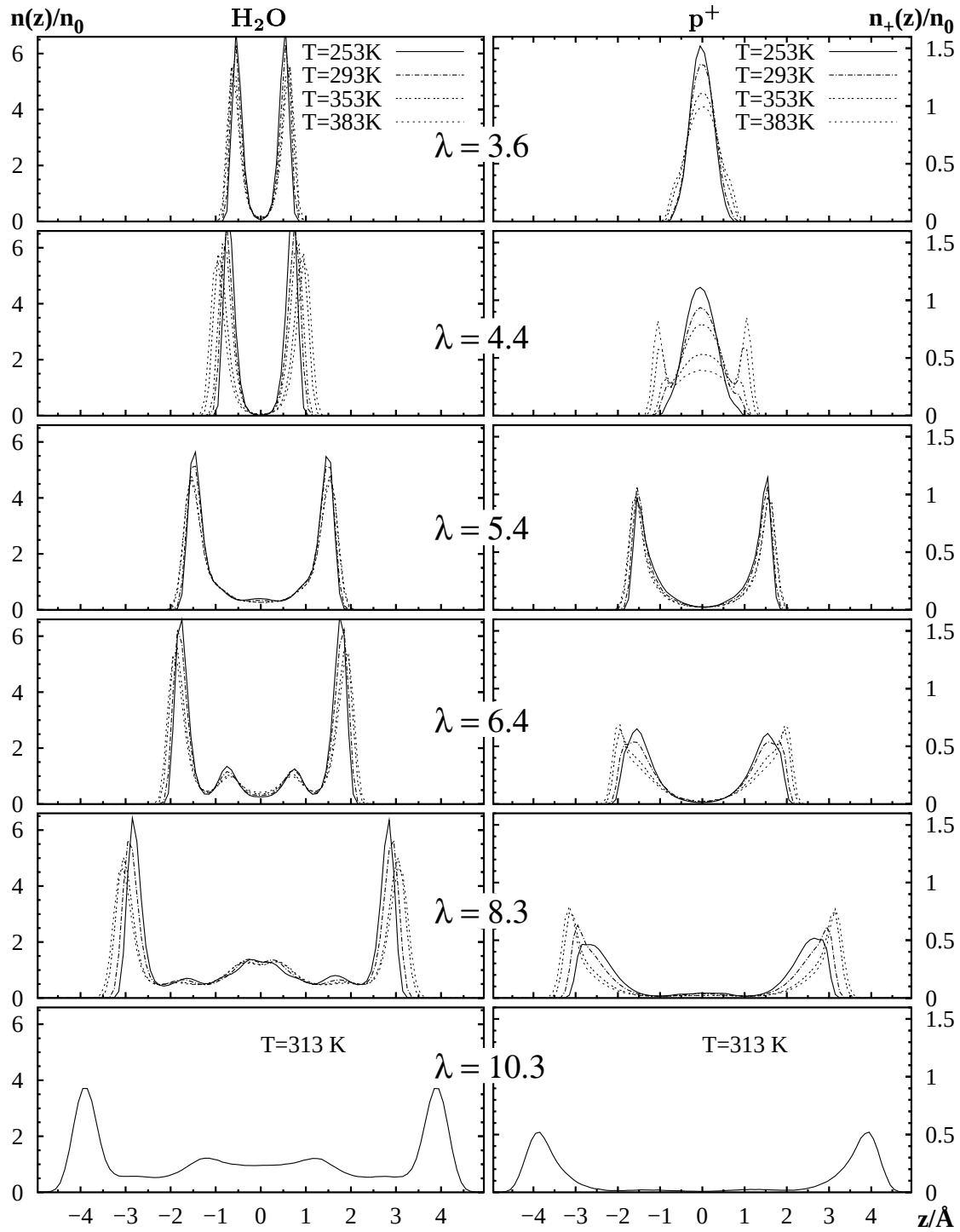
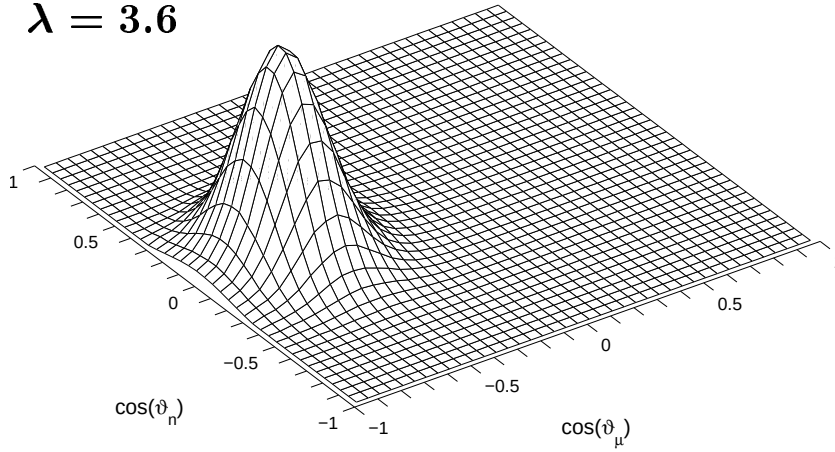


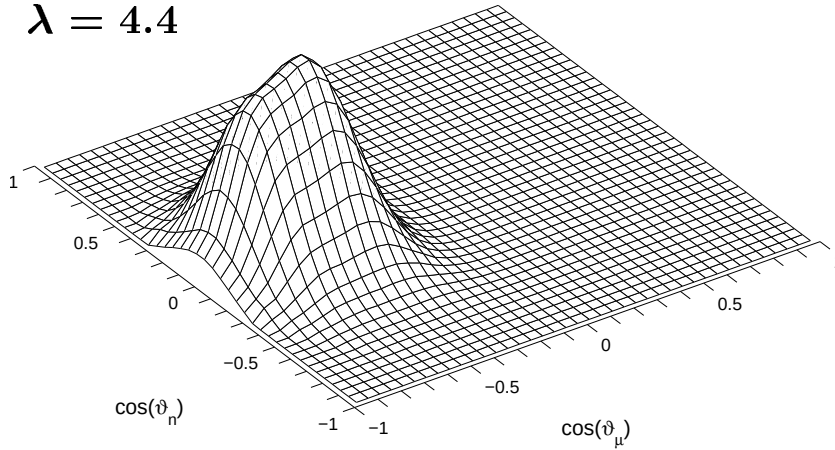
Abbildung 6.2: Dichteverteilungen in Slabporen entlang der z -Achse bei unterschiedlichen Temperaturen T sowie Wassergehalt λ bei konstantem Druck. Links: H_2O -Sauerstoffkonzentrationen, rechts: Protonenkonzentrationen. Die Dichten sind in Einheiten der H_2O -Bulkdichte $n_0 = 55.6\text{ M}$ angegeben.

6.4 leicht verbreitert. Sind also in kleinen Poren nicht ausreichend genug H_2O -Moleküle für die Bildung einer neuen Wasserschicht vorhanden, so reichern sie sich zunächst in den ersten beiden Wasserschichten nahe den Oberflächen an. Bei höheren λ -Werten zeigt sich die für große Poren typische Verteilung, wobei sich die Bulkkonzentration von $n(0) = 1$ erwartungsgemäß in der Mitte der Pore einstellt. Bei höherem Wassergehalt sowie steigender Temperatur ist die Doppelschicht diffuser, eine Eigenschaft, die auch aus PB-Theorie folgt. Die mit steigender Temperatur verbundene Abnahme der Protonenkonzentrationen in Wandnähe ist eine Folge der Ladungsver schmierung der Gegenladungen.

$$\lambda = 3.6$$



$$\lambda = 4.4$$



$$\lambda = 8.3$$

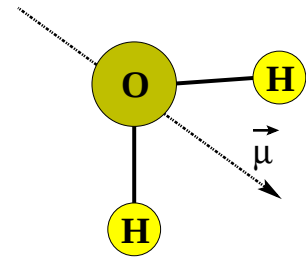
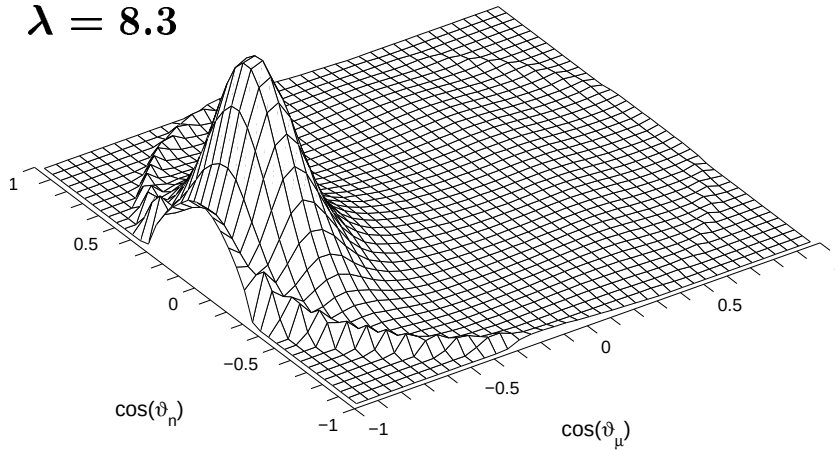


Abbildung 6.3: Normierte Häufigkeitsverteilung des Winkels ϑ_μ zwischen Oberflächennormalen $\vec{n}$ und dem Dipolmoment $\vec{\mu}$ (Skizze) sowie des Winkels ϑ_n zwischen $\vec{n}$ und der H_2O -Molekülebene. Gezeigt sind drei Poren unterschiedlichen Wassergehalts λ (Porengröße) bei $T=253$ K.

6.1.3 Wasserstruktur

Eine vorherrschende Orientierung der Wassermoleküle in den Poren zeigt die dreidimensionale Verteilung der Orientierungen von zwei festen Vektoren $\vec{\mu}$ und $\vec{n}$ im H_2O -Molekül relativ zur Normalen der Porenoberfläche (Abb. 6.3). Der Vektor

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^2 (\mathbf{r}_{\text{H}_i} - \mathbf{r}_{\text{O}}) \quad (6.1)$$

liegt in der H_2O -Ebene (s. Skizze Abb. 6.3) und $\vec{n}$ bezeichnet den Normalenvektor zur Molekülebene.

Für die kleinste Pore $\lambda = 3.6$ zeigt der Kosinus des Winkels ϑ_μ und ϑ_n in Abb. 6.3 ein einzelnes Maximum bei $(\vartheta_\mu, \vartheta_n) = (127^\circ, 90^\circ)$. Der Winkel zwischen dem Vektor $-\vec{\mu}$ und der Oberflächennormalen beträgt also 53° , also etwa der halbe H-O-H-Bindungswinkel im H_2O -Molekül (105°). Dem entspricht eine Verteilung der Wassermoleküle, wie sie in Abb. 6.4 skizziert ist. In solch einem ‐eingefrorenen‐ Zustand besitzen die Wassermoleküle kaum noch translatorische Freiheitsgrade, lediglich Rotationen um die Achse der Oberflächennormalen tragen zu den für den Protonentransferprozeß nötigen Fluktuationen in den Polarisationsmoden bei. Dies hat einen deutlich kleineren exponentiellen Vorfaktor für die Protonenmobilität zur Folge (siehe Gl. 5.17) und führt damit zu einem verminderten Diffusionskoeffizienten. Beim Übergang zur größeren Pore $\lambda = 4.4$ ändert sich die ϑ_n -Verteilung kaum, während das ϑ_μ -Maximum eine Verbreiterung erfährt. Hier wie auch für die Pore $\lambda=3.6$ kann sich kein bulk-ähnliches Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen

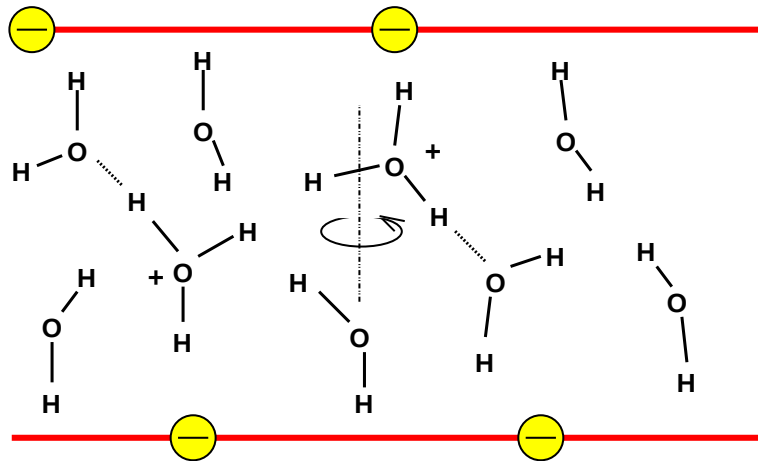


Abbildung 6.4: Oben: Orientierungen der H_2O -Moleküle in engen Poren. Eingezeichnet ist die Achse der Oberflächennormalen $\vec{n}$.

zwischen den H_2O -Molekülen ausbilden. Stattdessen wird die Wasserstruktur vom kurzen Abstand der Porenwände beeinflusst. Die Verbreiterung der Verteilung in Richtung höherer ϑ_μ -Werte deutet auf eine höhere Ausrichtung des Dipolmoments in Richtung Porenwand hin, also einen geringeren Einfluß von jeweils einer gegenüberliegenden Porenwand. Zum Vergleich ist in Abb. 6.3 unten die Verteilung für eine wasserreiche Pore ($\lambda = 8.3$) dargestellt, an dessen ringförmiger Dichteerhöhung ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen, verursacht von den H_2O -Moleküle im Bulkteil, erkennbar ist. Das Maximum bei $(\vartheta_\mu, \vartheta_n) = (138^\circ, 90^\circ)$ wird von der ersten Wasserschicht (nahe der Porenwand) gebildet. Der Dipolvektor μ zeigt also im Vergleich zur trockenen Pore ($\lambda = 3.6$) eine größere Ausrichtung zur Porenwand.

6.1.4 Orientierung des Zundelkomplexes und Verteilung der Zundelzustände

Die Simulationen bei konstantem Druck erlauben das Verhalten des Zundelkomplexes in engen mit dem in weiten Poren zu vergleichen. In den linken Teilbildern der Abb. 6.5 ist die Verteilung des Winkels zwischen Zundelachse (O-O^* -Achse) und der Oberflächennormalen der jeweils nächststehenden Porenwand dargestellt. Die rechten Teilbilder zeigen die Verteilung der Protonentransferkoordinate s . Da sich für die einzelnen λ -Werte ein teilweise sehr unterschiedliches Verhalten ergibt, soll jede Pore einzeln diskutiert werden:

$\lambda = 3.6, 4.4$: Für niedrige Temperaturen liegen ausgeprägte Maxima in den Verteilungen vor. Für $T = 253 \text{ K}$ liegt dies bei $\alpha = 63^\circ$ ($\lambda = 3.6$) bzw. $\alpha = 53^\circ$ ($\lambda = 4.4$). Da diese Poren nur etwa 6.5 bis $7 \text{ \AA}$ breit sind, sind die von beiden Porenwänden auf das Proton wirkenden Coulombkräfte im Mittel gleich groß. Die überwiegend in z -Richtung gerichtete Anziehung, die größer als die von einer Porenwand ausgeübte laterale Anziehung ist, bewirkt, daß der Zundelkomplex zwischen den Oberflächen "gefangen" ist. Dies ist in Abb. 6.6 skizziert. Die effektive Koordinationszahl aus Gl. 5.18 im linken Teilbild (trockene Pore) beträgt dabei $\nu = 2$, während rechts $\nu = 3$ folgt. Besonders deutlich wird dies für die kleinste Pore $\lambda = 3.6$, bei der über den gesamten Temperaturbereich $P(\alpha > 72^\circ) \approx 0$ ist.

Weiterhin werden für die Poren $\lambda = 3.6$ und 4.4 kleinere Winkel (größere Kosinuswerte) bei steigender Temperatur häufiger. Dieses Verhalten wurde bei den *NVE*-Simulationen des Kapitels 4.1 nicht beobachtet und hat zwei Ursachen: Der wachsende Abstand der Porenwände erlaubt die Bildung von getrennten Protonenschichten (Abb. 6.2)

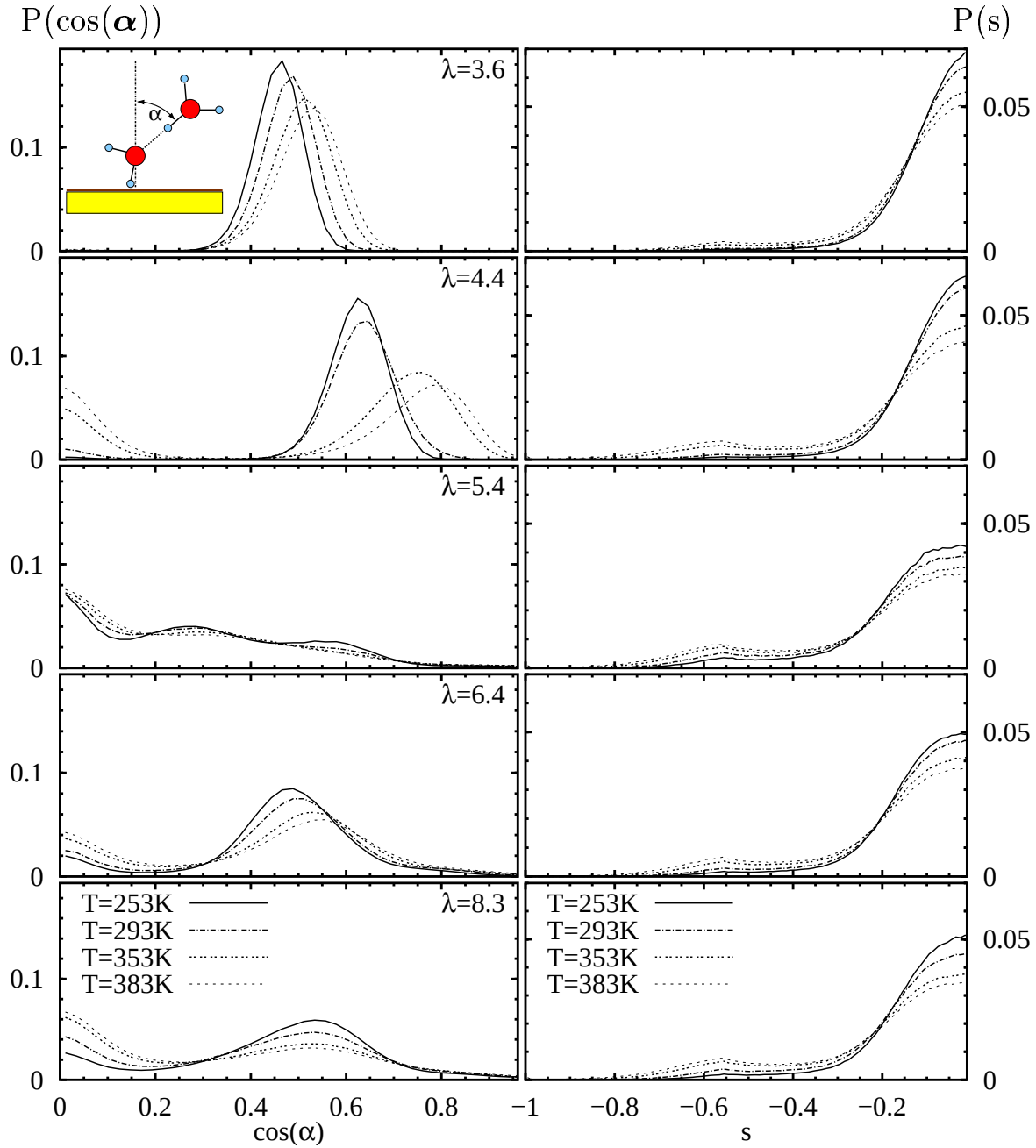


Abbildung 6.5: Links: Verteilungen der Winkel α (Skizze) zwischen Zundelachse und Oberflächennormale geben die Orientierung des Zundelkomplexes in Poren unterschiedlichen Wassergehalts und bei verschiedener Temperatur an. Rechts: Verteilung der Protonentransferkoordinate s .

vor jeder Porenoberfläche. Bei hohen Ladungsdichten zeigten aber bereits die Zylinder-simulationen in Abschnitt 4.3.2, daß eine zur Porenoberfläche vertikale Orientierung der Zundelachse innerhalb einer Doppelschicht energetisch günstiger ist als eine parallele Orientierung. Noch eine Ursache ist der Anordnung der Gleichgewichtspositionen der Sul-

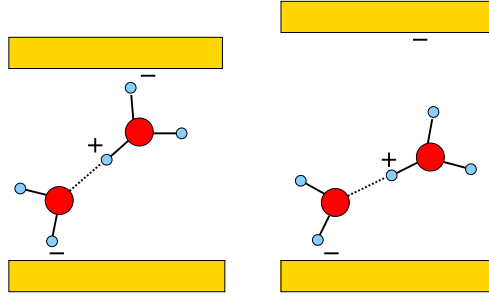


Abbildung 6.6: Für eine enge Pore (links) ist die Protonen-Mobilität herabgesetzt durch eine kleine Koordinationszahl ($\nu = 2$) sowie eine durch erhöhte Ladungsanziehung verursachte höhere Aktivierungsenergie (ΔG aus Gl. 5.17 größer als in wasserreicherer Pore (rechts)). Rechts ist $\nu = 3$.

fonatgruppen: Im Falle der Slab-Simulationen bei konstantem Volumen war die Anordnung der quadratischen SO_3^- -Gitter beider Wände gleich ($\mathbf{R}_0 = 0$). In den Simulationen dieses Kapitels sind die Gitter um $\mathbf{R}_0 = (l/2, l/2)^t$ zueinander versetzt (schachbrettartig). Ein Temperaturanstieg verursacht eine Verschmierung der SO_3^- -Ladungen, was die Abstände des Protons zu seinen beiden nächsten, auf verschiedenen Wänden befindlichen SO_3^- -Gruppen im Mittel verkleinert. Dies wird auch aus der Verteilung in Abb. 6.7 deutlich, in welcher die Summe d dieser beiden Abstände in einer Häufigkeitsverteilung aufgetragen ist. Die durch die Temperaturerhöhung im Mittel verursachte Verkleinerung von d ist mit einer zunehmenden Häufigkeit kleinerer Winkel α verknüpft, d.h. die Zundelachse liegt vermehrt quer zur Porenrichtung (x - oder y -Achse). Die Koordinationszahl sinkt hier also mit wachsendem T .

Weiterhin ist bei engen Poren der symmetrische Zundelzustand ($s \approx 0$) häufiger zu be-

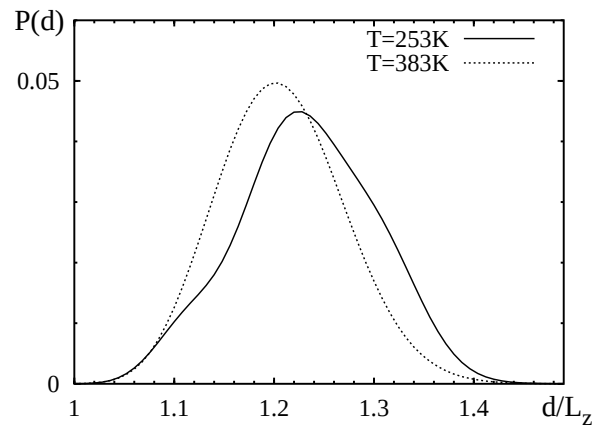


Abbildung 6.7: Abstand d der Summe der beiden Abstände des Protons zu den auf verschiedenen Wänden befindlichen, nächsten SO_3^- -Gruppen in Einheiten der Porenbreite L_z für die Pore $\lambda=5.4$. $L_z(253\text{ K}) = 8.5\text{ \AA}$, $L_z(383\text{ K}) = 8.7\text{ \AA}$.

obachten, da das Proton aufgrund der etwa gleichen Ladungsanziehung beider Wände hauptsächlich in der Porenmitte lokalisiert ist.

$\lambda = 5.4$: Die Winkelverteilung zeigt hier im Gegensatz zu allen anderen Poren kein ausgeprägtes Maximum im Bereich kleiner Winkel. Stattdessen liegt das Maximum bei $\alpha = 90^\circ$, was sich mit der Struktur der Wasserverteilung in Abb. 6.2 erklären lässt: Für $\lambda = 5.4$ sind lediglich die an beiden Porenwänden angrenzenden Wasserschichten vorhanden, die Protonen-Doppelschicht zeigt eine scharfe Begrenzung. Höhere Wasserinhalte ($\lambda = 6.4 - 8.3$) ermöglichen dagegen die Ausbildung mehrerer Schichten im Bulkbereich der Pore. Dabei verlagern sich die Protonenaufenthaltssorte mehr in den Bulkbereich, die Doppelschicht wird diffuser, also kleinere Winkel häufiger. Das Fehlen einer dritten Wasserschicht für die Pore $\lambda = 5.4$ zwingt die Zundelachse also in eine parallele Ausrichtung zur Porenwand. Dies erklärt auch die im Vergleich zu $\lambda = 6.4$ und 8.3 geringere Häufigkeit der Protonentransferkoordinate $s \approx 0$.

$\lambda = 6.4, 8.3$: Diese Poren zeigen die für wasserreiche Poren typische Verteilung eines Maximums bei $\alpha \approx 60^\circ$. Mit steigendem Wassergehalt ($\lambda = 8.3$) wird die Verteilung jedoch gleichmäßiger, was auf einen erhöhten Bulkteil zurückzuführen ist. In diesem sind alle Winkel gleich wahrscheinlich.

Für alle Poren von $\lambda = 4.4 - 8.3$ werden mit steigender Temperatur größere Winkel häufiger, was einer Orientierung längs zur Porenoberfläche entspricht. Die thermische Bewegung der SO_3^- -Gruppen verringert die von den Gruppen hervorgerufenen Potentialbarrieren. Protonentransfer entlang der Oberfläche nimmt zu. Dies korreliert mit der Zunahme des hydronium-ähnlichen Zustands ($s < -0.5$).

6.1.5 Aktivierungsenergien

Die Temperaturabhängigkeit in Arrhenius-Darstellung des über die Pore gemittelten, lateralen Protonendiffusionskoeffizienten $\bar{D}$ zeigt Abb. 6.8. Bis auf die Pore $\lambda = 4.4$ ergibt sich überall eine exponentielle Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur. Dabei beträgt die AE in der wasserreichsten Pore $E_a = 0.13$ eV und $E_a = 0.20$ eV für die trockenste Pore. Kleine Poren zeigten eine hohe Ordnung des Wassernetzwerks (Abb. 6.3, 6.6). Für die Protonenmobilität (Gl. 5.17) folgt eine geringe Koordinationszahl ν (Präexponentialfaktor) sowie eine im Vergleich zu breiteren Poren erhöhte Aktivierungsenergie (Exponentialfaktor), welche durch einen Anstieg der Potentialbarrieren ΔG in Gl. 5.17 verursacht wird.

Die Übergangspore $\lambda = 4.4$ zeigt ein unregelmäßiges Verhalten, welches sich aber mit Hilfe von Abb. 6.5 erklären läßt: Kleine Winkel α sind hier im Vergleich zur Pore $\lambda = 3.6$ sowie allen anderen Poren häufiger, d.h. der Zundelkomplex ist vermehrt quer zum Porenquerschnitt ausgerichtet, eine für die Protonenmobilität ungünstige Lage. Im Temperaturbereich $T = 253 - 285$ K (Abzissenbereich [3.5,4]) ist $d\bar{D}/dT$ mit steigender Temperatur daher kleiner als für alle anderen λ -Werte. Im Temperaturbereich von 353-383 K (Abzissenbereich [2.5,3.5]) dominiert die von hauptsächlich einer Oberfläche ausgehende Ladungsanziehung, d.h. der Zundelkomplex geht mit wachsendem Z von der ungünstigen Lage in eine parallele Ausrichtung zur Porenoberfläche über (große Winkel häufiger in Abb. 6.5), eine für die Protonendiffusion in Porenrichtung (x, y -Richtung) bessere Lage. $d\bar{D}/dT$ ist daher auf diesem Temperaturbereich für steigendes T größer als bei den anderen Poren.

Obwohl die Pore $\lambda = 5.4$ weniger Wasser besitzt als die Pore $\lambda = 6.4$, ergeben sich im Mittel höhere Mobilitäten. Wie bereits oben erwähnt, liegt dies an der maximalen Schichtung des Wassers an den beiden Porenoberflächen, wobei keine zusätzliche dritte Wasserschicht in der Porenmitte vorhanden ist (Abb. 6.2). Damit verbunden zeigten sich im Vergleich zu

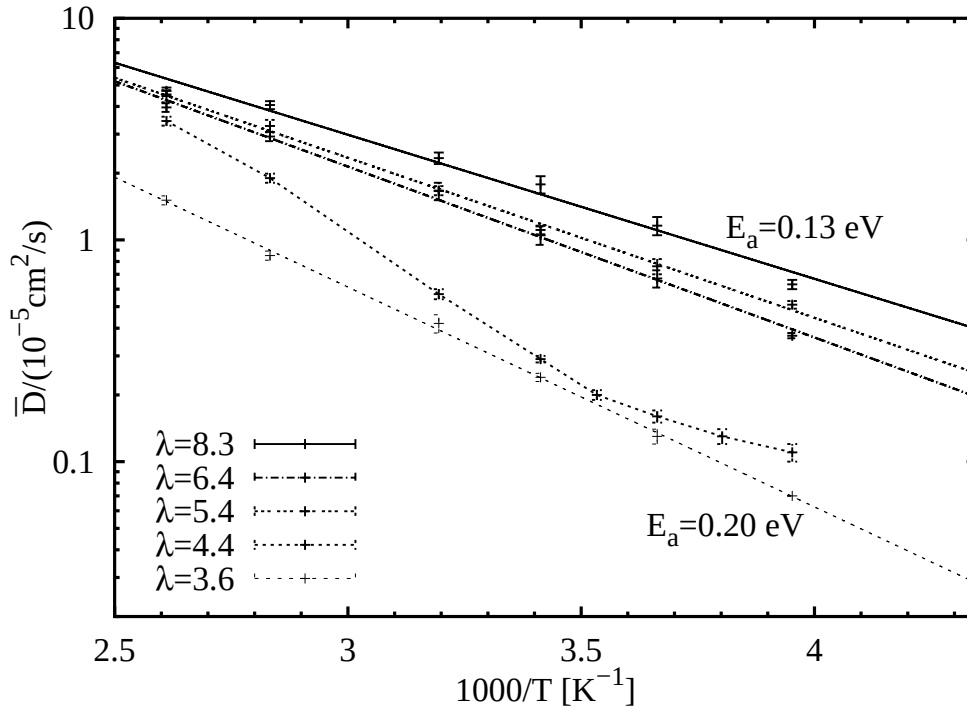


Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit des lateralen Protonendiffusionskoeffizienten $\bar{D}$. Die Aktivierungsenergie ist jeweils für die kleinste und die größte Pore angegeben.

jedem anderen Wassergehalt häufiger große Winkel α zwischen der Zundelachse und der Oberflächennormalen (Abb. 6.5). Das heißt, die parallele Orientierung der Zundelachse überwiegt in dieser Pore, woraus eine relativ hohe Protonenmobilität folgt.

6.1.6 Wasserdiffusion

In Abb. 6.9 ist für verschiedene SO_3^- -Ladungsdichten σ der Diffusionskoeffizient $\bar{D}$ des Wassersauerstoffs gegen λ aufgetragen. Lediglich die kleinen Poren ($\lambda < 6$) sind bei konstantem Druck simuliert. Bei den größeren Poren handelt es sich um die bei konstantem Volumen simulierten aus Abschnitt 4.2, da die Abweichungen von $\bar{D}$ für beide Simulationsarten bei wasserreichen Poren nur geringfügig sind.

Der Anstieg des Wassergehalts ist mit einer gesteigerten Mobilität der Wassermoleküle verbunden. Im oberen Teilbild ($\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$) nimmt der mittlere H_2O -Diffusionskoeffizient bis $\lambda = 8$ deutlich zu, während $dD/d\lambda$ für $\lambda > 8$ asymptotisch gegen Null geht. Mit steigender Temperatur sind die H_2O -Moleküle erwartungsgemäß mobiler. Im unteren Teilbild (Abhängigkeit vom Äquivalentgewicht (EW)) zeigen sich geringere Mobilitäten für ein kleineres EW (σ groß). Eine hohe Ladungsdichte impliziert eine scharf begrenzte Doppelschicht, also eine geordnetere Struktur der Protonenverteilung. Damit verbunden ist aber eine höhere Ausrichtung der H_2O -Dipolmomente, was die Mobilität des Wassers abschwächt. Da man die Entstehung von Wasserströmungen in der Membran vermeiden möchte, sollte diese also ein kleines EW besitzen. Aus den Ergebnissen des Abschnitts 4.2.1 wurde bereits gefolgert, daß ein niedriges EW bei ausreichendem Wassergehalt zudem eine bessere Protonen-Leitfähigkeit liefert als ein hohes.

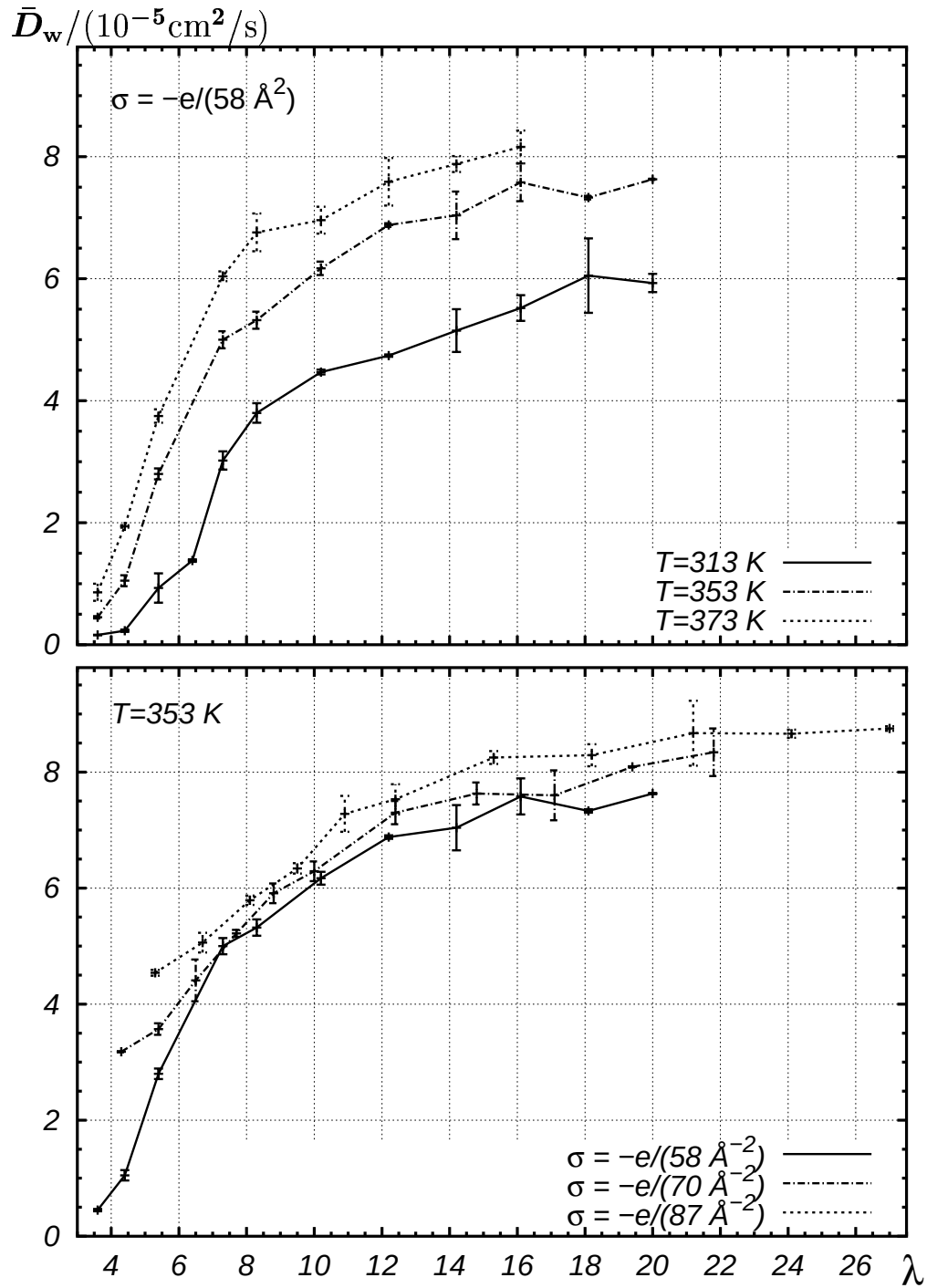


Abbildung 6.9: Mittlerer Wasserdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_w$ in Schichtporen unterschiedlichen Wassergehalts.

Oben: verschiedene Temperaturen, unten: verschiedene Werte für σ (EW).

6.1.7 Zusammenfassung

Schichtporen-Simulationen bei konstantem Druck mit Porendicken von 6.5 bis 12 Å zeigen eine sich mit der Porengröße ändernde Wasserstruktur sowie Protonenverteilung. Dabei sind deutlichere Unterschiede bei verschiedenem Wassergehalt erkennbar als bei den Simulationen bei konstantem Volumen. In *trockenen* (engen) Poren liegt eine hohe Ordnung der Wasserstruktur vor. Die Protonenmobilität in diesen Poren ist durch die spezielle Orientierung des Zundelkomplexes klein: Die positive Überschußladung ist gleichmäßig zwischen den Sulfonatgruppen beider Wände verteilt. Dies hat eine Orientierung zur Folge, in der das Proton zwischen beiden Wänden “trapped” ist (Abb. 6.6) und einen niedrigen präexponentiellen Vorfaktor in Gl. 5.17 bewirkt. Außerdem ist die Coulombbarriere ΔG , und damit die AE erhöht, da im Mittel zwei SO_3^- -Gruppen als Potentialsenken für ein Proton verantwortlich sind. Das Erreichen der Übergangskonfiguration in einem Akzeptor- oder Donatormolekül ergibt sich in sehr engen Poren hauptsächlich aus den Fluktuationen der Rotations- bzw. Vibrationsmoden der ansonsten kaum beweglichen Moleküle. Bereits in [7] wurde postuliert, daß Wasserstoffbrücken-Strukturen niedriger Dimensionalität (Ketten) unvorteilhaft für eine kontinuierliche Sequenz von Protonentransfers sind und niedrige Diffusionskoeffizienten liefern. Trotz der Tatsache, daß die Simulationen mit dem stark vereinfachten Modell der Polymermatrix nur einfache Wasserverteilungen erlauben, ist also bereits eine Schwelle von λ erkennbar, unterhalb derer die Protonendynamik deutlich abgeschwächt ist.

Bei Temperaturerhöhung sowie bei Zunahme der Porengröße zeigt sich eine Aufhebung der Blockierung des Wasserpfades, woraus ein Trend in Richtung niedrigerer Aktivierungsenergien für größere Poren folgt (Abb. 6.8). Die Abbildungen 4.9 und 4.13 der *NVE*-Simulationen zeigen diesen Trend nicht, da mit $L_z > 8$ Å größere Porendicken vorlagen wo der Effekt nicht auftritt. Die maximale Differenz der AE beträgt 0.06 eV. Dieser Wert liegt jedoch noch deutlich unterhalb der gemessenen Differenzen von 0.1-0.25 eV für Nafionmembranen unterschiedlichen Wassergehalts [11] (vgl. auch Abb. 2.5). Eine mögliche logische Schlußfolgerung ist die Unterbrechung der Wasserstruktur durch andere Effekte. Höchstwahrscheinlich spielt das dynamische Verhalten der Polymermatrix eine entscheidende Rolle. Die Diskussion dazu ist ausführlicher in Kap. 7 geführt.

6.2 Methanolpermeation in Schichtporen

Interessant für das Permeationsverhalten von Methanol in Poren mit unterschiedlichem Wassergehalt ist die Beschaffenheit der in die Wasserphase hineinragenden Polymerseitenketten. Da Methanol mit $v_{\text{MeOH}}=0.040 \text{ l mol}^{-1}$ im Vergleich zu $v_{\text{H}_2\text{O}}=0.018 \text{ l mol}^{-1}$ ein höheres Molvolumen als Wasser besitzt, ist eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Seitenkettengröße (Faktor m bzw. n in Strukturformel von Tab. 2.1) zu erwarten.

Im folgenden sind zwei vereinfachte, flexible (Nafion-)Seitenkettenmodelle beschrieben. Diese wurden zwecks Untersuchung der Abhängigkeiten der Protonen- sowie Methanoldiffusion von der räumlichen Ausdehnung der Seitenketten sowie der Ladungsverteilung auf den Seitenketten folgendermaßen konzipiert:

- **LJ-n** $[-\text{C}-(\text{C})_n-\text{SO}_3^-]$: Eine aus $n+1$ ungeladenen Kohlenstoffatomen (LJ-Teilchen) bestehende hydrophobe Seitenkette, terminiert mit SO_3^- -Gruppe, auf welcher die Ladung von $-1e$ gemäß Tab. 3.2 verteilt ist. Die Potentialparameter der Streck-, Biege- und Torsionsschwingung hier und im Modell **NAF** (unten) sind die gleichen wie in Tab. 3.2.
- **NAF-n** $[-\text{O}_{\text{eth}}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3^-]$: Geladene Seitenketten mit n CF_2 -Gruppen (siehe Abb. 6.10), an deren Ende sich ebenfalls die SO_3^- -Gruppe anschließt. Das andere Ende der Kette besteht wie im Fall der Nafionseitenkette aus einem Ethersauerstoffatom O_{eth} , welches als Verbindungsatom zwischen Polymerhauptkette (Wand) und Seitenkette dient. Der Effekt der Ladungsdelokalisation auf der Seitenkette ist hier modelliert. Die Ladungen sind in Tab. 6.1 angegeben und entsprechen der in Referenz [100]. Damit sich die Gesamtladung von $-1e$ pro Kette ergibt, wird die fehlende Ladung jeweils dem O_{eth} -Atom zugeschrieben.

S	1.4124	C2	0.3218
O	-0.6320	F(C2)	-0.1662
C3	0.3216	C1	0.3228
F(C3)	-0.3278	F(C1)	-0.1637

Tabelle 6.1: *Ladungsverteilung auf vereinfachter Seitenkette.*

Damit die Seitenketten in die wässrige Phase hineinragen, sind in beiden Modellen jeweils das erste und zweite Atom (C–C für Modell LJ bzw. O_{eth}–C für Modell NAF) über das Tetherpotential (3.72) an Punkten auf der Oberflächennormalen (Tab. 6.1) verbunden. Dies ergibt ein Modell mit starrer PTFE-Hauptkette. Für k_t wurde für das erste Atom 100 kcal/mol und für das zweite Atom 50 kcal/mol gewählt. Dies erlaubt eine gewisse Beweglichkeit der gesamten Seitenkette, welche in der Realität aufgrund der Flexibilität der Polymerhauptkette auch zu erwarten ist. Die

x, y -Koordinaten der beiden Tetherpunkte $\mathbf{r}_0$ aus (3.72) ergeben ein regelmäßiges quadratisches Gitter ($\sigma = -e/(58 \text{ \AA}^2)$), wobei die Gitter der beiden Wände mit $\mathbf{R}_0 = l/2$ (Gl. 5.3) ebenso wie in den vorhergehenden Simulationen konstanten Drucks schachbrettartig zueinander versetzt sind. Um die Seitenkettenlänge noch zu “erhöhen”, die Zahl der Atome aufgrund des Rechenaufwands jedoch gleichzeitig gering zu halten, hat die z -Koordinate von $\mathbf{r}_0$ des ersten Tetheratoms (C bzw. O_{eth}) einen Abstand von 2 Å zur Wand, da zwischen diesem Atom und der Wand aufgrund des Eigenvolumens des Wassers keine Wassermoleküle zu erwarten sind. Das zweite Tetheratom befindet sich zum ersten im C–C- bzw. C–O_{eth}-Abstand, wie er in Tab. 3.2 angegeben ist.

Ein System des NAF-3-Modells (drei CF₂-Gruppen) mit 908 Atomen ist in Abb. 6.11 gezeigt. Der Wassergehalt beträgt hier $\lambda = 9.5$. Die relative Methanolkonzentration $N_{\text{MeOH}}/N_{\text{H}_2\text{O}}$ beträgt bei allen Simulationen des Typs LJ und NAF 0.13. Dieser bewußt hoch gewählte Wert ergibt eine bessere Statistik für die MeOH-Diffusion. In Wirklichkeit beträgt die sich aufgrund des elektroosmotischen Drags einstellende relative Methanolkonzentrationen in einer Membran etwa 0.03 [22].

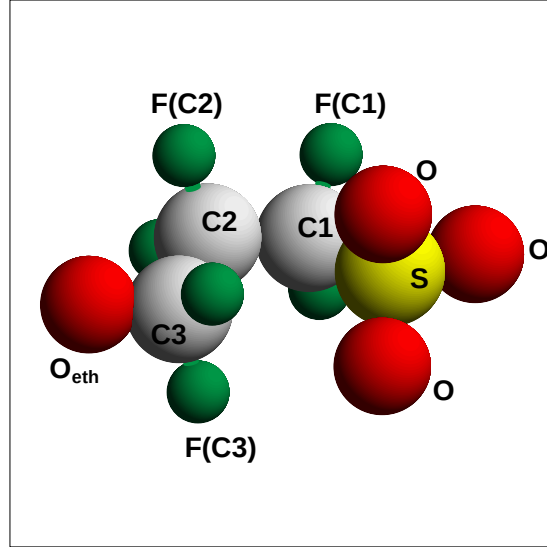


Abbildung 6.10: Modell NAF-3 der vereinfachten Nafionseitenkette. Die Bezeichnung der Atome entspricht der in Tab. 6.1.

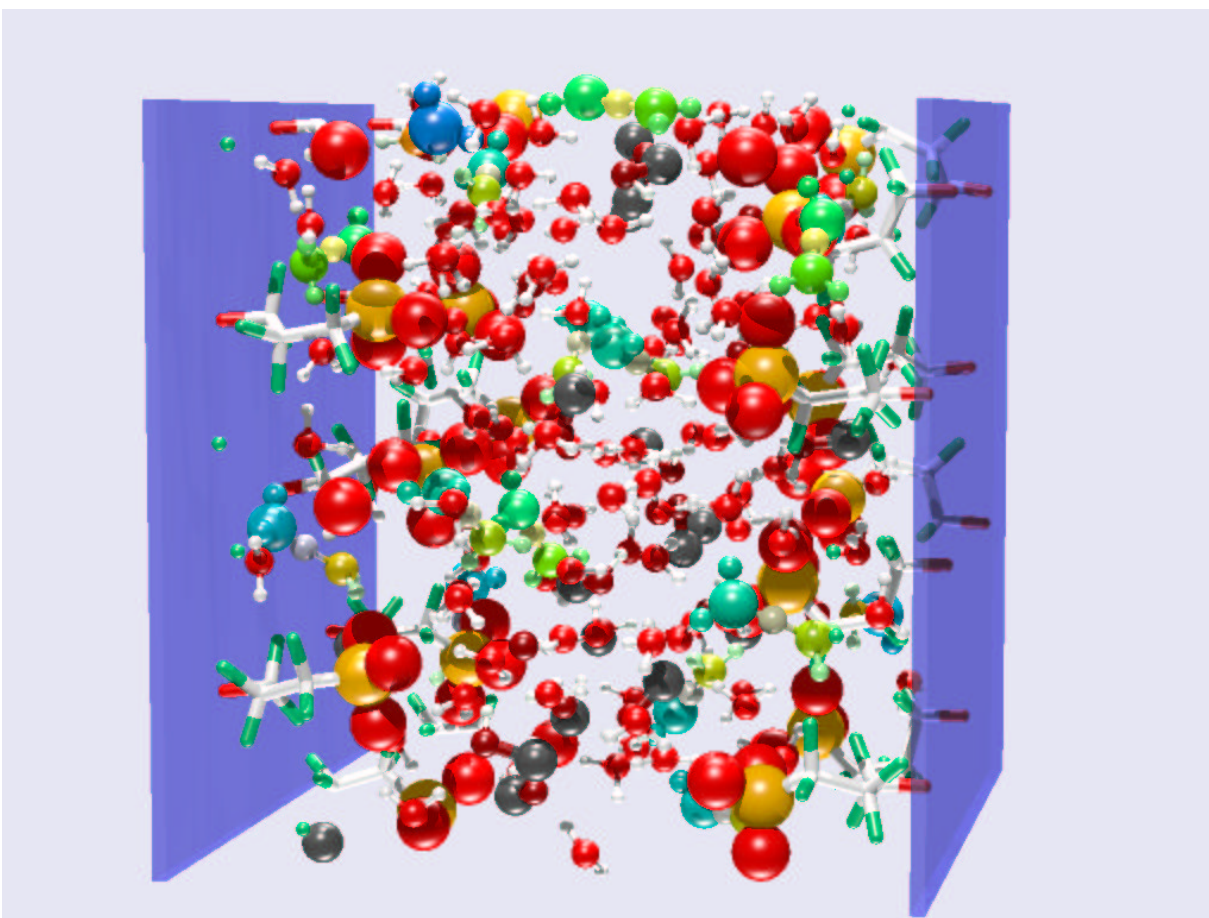


Abbildung 6.11: Ein System bestehend aus 16 $\text{O}_{\text{eth}}-(\text{CF}_2)_3-\text{SO}_3^-$ -Seitenketten (Modell *NAF-3*), 152 H_2O -Molekülen, 16 Protonen und 20 Methanalmolekülen. Die CF_2 -Gruppen sind zur besseren Sichtbarkeit als “Sticks” dargestellt. $\lambda = 9.5$, $N_{\text{MeOH}}/N_{\text{H}_2\text{O}}=0.13$, $\bar{L} = 24.2 \text{ \AA}$.

6.2.1 Dichteprofile

Die MeOH-Verteilung in z -Richtung in Poren mit unterschiedlichem Wassergehalt und den unterschiedlichen Seitenkettenstrukturen ist in Abb. 6.12 dargestellt. Das Verhältnis zwischen Methanol im Bulkbereich und Gesamtmethanolgehalt der Pore ist mit

$$\eta_m = n_m^{\text{Bulk}}/n_m \quad (6.2)$$

angegeben und analog Gl. 4.3 berechnet. Die mittleren z -Koordinaten der Schwefelatome der Seitenkette z_S bilden dabei die äußeren Grenzen des Bulkbereichs. der *Porenrandbereich* zwischen z_S und einer Porenwand wird im folgenden auch mit “Seitenkettenbereich” oder “Region B” (entsprechend der Nomenklatur im Modell von Yeager (Abb. 2.3 unten)) bezeichnet.

Die mit wachsender Kettenlänge sinkenden η_m -Werten für das Modell LJ und NAF deuten darauf hin, daß eine längere Seitenkette über den gesamten λ -Bereich die Verlagerung der Methanolkonzentration in den Porenrandbereich bewirkt. Methanol hat mit $v_{\text{MeOH}}=0.040 \text{ l mol}^{-1}$ im Vergleich zu $v_{\text{H}_2\text{O}}=0.018 \text{ l mol}^{-1}$ ein höheres Molvolumen als Wasser. Insbesondere in trockenen Poren führen also die van-der-Waals-Wechselwirkungen der MeOH-Moleküle mit den SO_3^- -Gruppen und deren angrenzenden C-Atomen bzw. CF_2 -Gruppen zu einem Ausschluß der MeOH-Moleküle aus dem Bulkbereich. . Daraus resultiert deren Dichteerhöhung im Porenrandbereich, was sich vor allem für die ausgedehnteren Seitenkettenmodelle zeigt: Bis zu einem Wassergehalt von $\lambda \leq 6.2$ gilt für Modell LJ-2 $\eta_m \leq 0.21$ und für Modell NAF-3 $\eta_m \leq 0.35$. Bei letzteren beiden Modellen bildet sich erst für $\lambda > 6.2$ eine ausgeprägte dritte MeOH-Schicht im Bulkbereich der Pore. Vergleicht man LJ-2 mit NAF-2 (gleiche Kettenlängen), so zeigen sich für NAF-2 über den gesamten λ -Bereich höhere η_m -Werte. Die Ursache ist das zusätzliche, von den CF_2 -Gruppen ausgeschlossene Volumen im Seitenkettenbereich.

Zusammenfassend folgt aus den Dichteverteilungen in Abb. 6.12: Bei gegebenem λ steigt die Methanoldichte im Seitenkettenbereich an, wenn die Seitenkettenlänge zunimmt. Da vor allem die NAF-Seitenketten sterische Hindernisse darstellen, sollten höhere Molvolumina der Kette die MeOH-Permeation durch die Pore abschwächen (Untersuchung der Diffusionskoeffizienten in Abschnitt 6.2.2). Es folgt aber auch, daß das Wasser im Porenrandbereich eine mit der Kettenlänge wachsende Verdrängung in den Bulkbereich erfahren muß und dies wäre von Vorteil für die Protonendiffusionseigenschaften der Pore. Dies wird im folgenden anhand der Dichteprofile der Sauerstoffatome (Wasserverteilungen) und der Protonen untersucht.

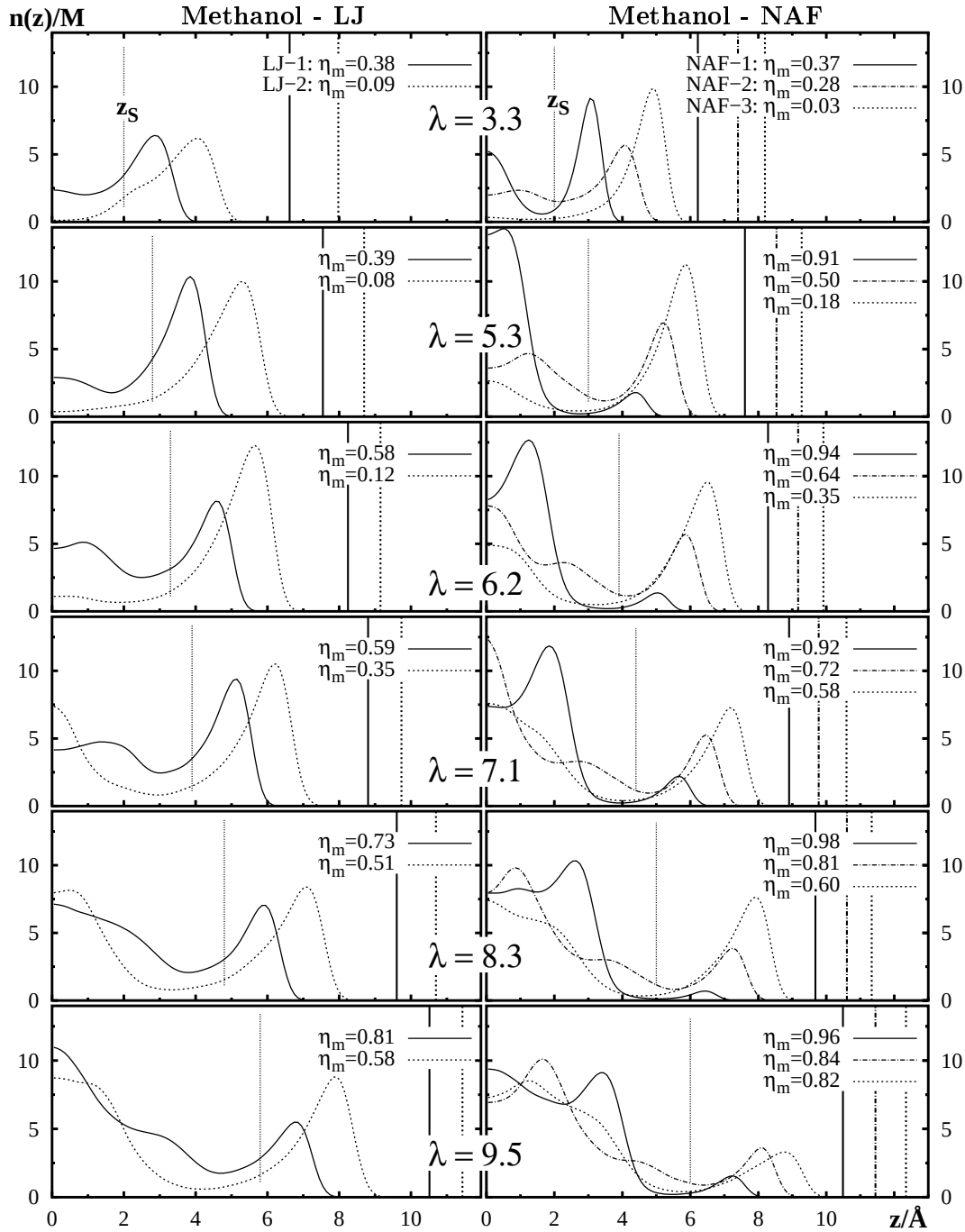


Abbildung 6.12: Methanolkonzentrationen entlang z -Achse für die Seitenkettenmodelle LJ (links) und NAF (rechts) bei unterschiedlichem Wassergehalt λ . Die mit z_s markierte vertikale Linie definiert die mittlere z -Koordinate der Schwefelatome. Da sie sich für die einzelnen Modelle nur geringfügig unterscheiden, ist nur eine Linie eingezeichnet. Die vertikalen Linien rechts markieren die mittleren Positionen der Wände. Der MeOH-Anteil im Bulkbereich bezogen auf den Gesamtanteil ist mit η_m angegeben.

LJ-1: —, LJ-2: ····, NAF-1: —, NAF-2: -·-·-, NAF-3: ····.

Die Sauerstoff- und Protonenkonzentrationen entlang der z -Achse für das Modell LJ sind in Abb. 6.14 gezeigt. Dabei stehen Kettenlängen von zwei und drei Kohlenstoffatomen im Vergleich. Mit jedem weiteren C-Atom in der Seitenkette ragt die SO_3^- -Gruppe um etwa $0.6 \text{ \AA}$ weiter in die wässrige Phase hinein. Trotz der Tatsache, daß sich die Modelle LJ-1 und LJ-2 um lediglich ein C-Atom unterscheiden, ergeben sich große Unterschiede in den Verteilungen. Das Modell LJ-1 der kürzeren Seitenkette (durchgezogen) erlaubt die Ausbildung der Protonenschicht innerhalb des Seitenkettenbereichs, erkennbar an den dort ausgeprägten Maxima in den Wasser- bzw. Protonenverteilungen. Damit ist eine weitere Wasser(Protonen)schicht in der Porenmitte möglich, welche für $\lambda > 6.2$ weiter aufspaltet. Für Modell LJ-2 (gestrichelt) verhindern die zusätzlichen hydrophoben C-Atome in der Seitenkette dort die Ausbildung einer ausgeprägten Wasser- bzw. Doppelschicht. Die wässrige Phase sowie die Doppelschicht ist bis zu einem Wassergehalt von $\lambda = 6.2$ in der Porenmitte konzentriert. Der hydrophobe Charakter ist zwar auch im Modell LJ-1 gegeben, jedoch durch die spezielle Konformation der Seitenkette etwas abgeschwächt.

In der $-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_3^-$ -Seitenkette (Abb. 6.13) stellt sich zwischen den beiden C-Atomen und dem Schwefelatom ein mittlerer Biegewinkel von 112.6° ein (Tab. 3.2). Die Sulfonatgruppe nimmt eine “abgeknickte” Position ein, so daß sich ein hydrophiles Sauerstoffatom im Seitenkettenbereich befindet. Dagegen bildet sich in der Konformation der $-\text{C}-\text{C}_2-\text{SO}_3^-$ -Seitenkette zusätzlich der Biegewinkel von 109.6° zwischen den C-Atomen. Beide Winkel sind etwa gleich groß, was eine fast parallele Ausrichtung der hydrophilen SO_3^- -Molekülebene zur Porenwand zur Folge hat. Damit liegt der hydrophobe

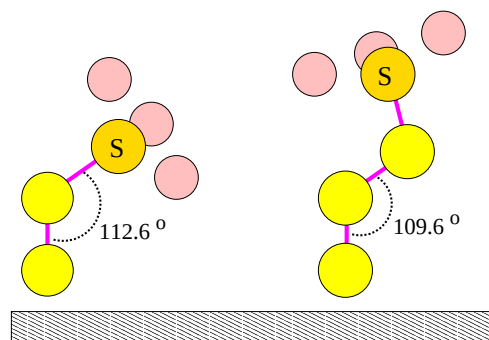


Abbildung 6.13: Die sich während der Simulation ergebenden mittleren Konformationen des Modells LJ-1 (links) und LJ-2 bewirken unterschiedliche Lagen der SO_3^- -Ebenen.

Wechselwirkungsbereich der C-Atome vollständig im Seitenkettenbereich. Die Adsorption von geladenen Teilchen und ihrer Solvathülle findet vornehmlich vor der hydrophilen SO_3^- -Ebene, also außerhalb der Region B statt. Dies zeigen auch die Wasser- und Protonenverteilungen für LJ-2 in Abb. 6.14.

Für kleine Porendurchmesser $\lambda < 7.1$ beträgt η_+ ungefähr 90%. Diese Poren zeigen eine hohe MeOH-Konzentration in Region B ($\eta_m < 1/10$), was zu einer zusätzlichen Verdrängung der Protonen führt.

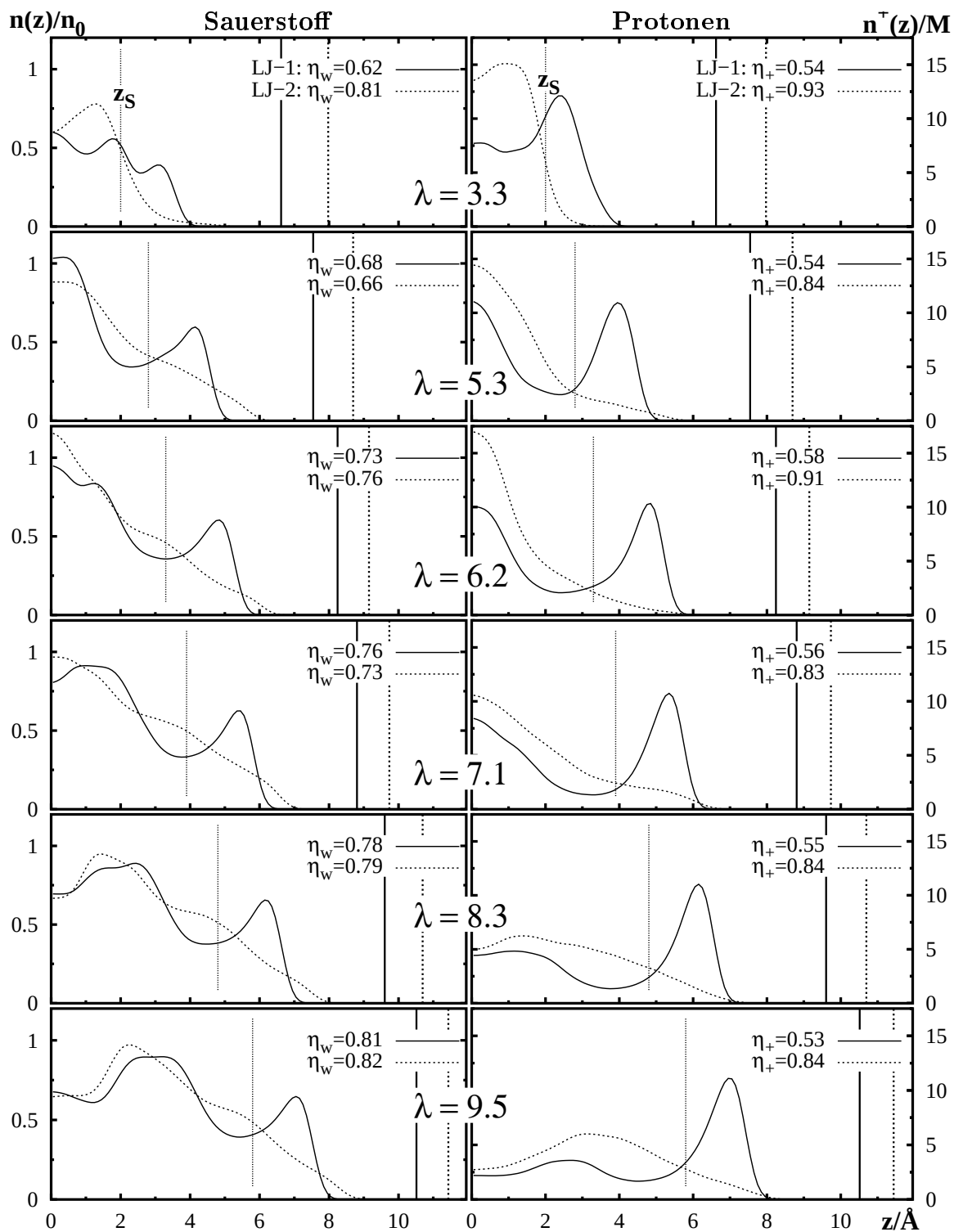


Abbildung 6.14: Dichteprofile für das Seitenkettenmodell LJ bei unterschiedlichem Wassergehalt λ . Links: Sauerstoffdichten, rechts: Protonendichten.

n_0 entspricht der H_2O -Bulkdichte. Die mit z_s markierte vertikale Linie definiert die mittlere z -Koordinate der Schwefelatome. Da sie sich für die einzelnen Modelle nur geringfügig unterscheiden, ist nur eine Linie eingezeichnet. Die vertikalen Linien rechts markieren die mittleren Positionen der Wände. Das auf den Gesamtwasserinhalt bezogene Verhältnis η_w gibt den H_2O -Anteil im Bulkbereich an, entsprechend η^+ für den Protonenanteil.

In Abb. 6.16 sind die Sauerstoff- sowie Protonenprofile für das realistischere Seitenkettenmodell *NAF* (nafion-ähnlich) dargestellt. Die im Vergleich zu LJ komplexere molekulare Struktur der Seitenkette spiegelt sich in der Ausbildung vieler kleiner Wasserschichten wieder. Die Ausbildung einer ausgeprägten Wasserschicht in der Region B zeigt sich auch hier lediglich für das Modell der kürzesten Kette *NAF-1*, da diese eine ähnliche Konformation wie LJ-1 hat. Für höhere Molekulargewichte (*NAF-2*, *NAF-3*) zeigt der Seitenkettenbereich auch hier einen zunehmend hydrophoben Charakter, sichtbar an der diffuser werdenden Protonenschicht, welche sich beim Übergang von nur einer CF_2 -Gruppe zu drei solchen Gruppen für einen bestimmten λ -Wert zeigt. Im Unterschied zu LJ-2 sind jedoch kleine Maxima innerhalb der Region B erkennbar. Die Ursache ist die Partialladungsverteilung auf den CF_2 -Gruppen (Tab. 6.1), womit von den Fluoratomen eine schwache Coulombanziehung auf die Protonen ausgeht. Insgesamt sind damit auch die η_+ -Werte mit $0.5 - 0.6$ niedriger als für LJ-2, wo sich $\eta_+ \sim 0.8 - 0.9$ zeigte.

Für *NAF-2* sind die η_+ -Werte stets niedriger als für die beiden anderen Nafion-ähnlichen Modelle. Wie bereits oben erläutert, ist die im Mittel parallele Ausrichtung der SO_3^- -Ebene zur Porenoberfläche die Ursache (Abb. 6.15). Der van-der-Waals-Wechselwirkungsbereich der CF_2 -Gruppen liegt damit fast ganz im Seitenkettenbereich.

Mit unterschiedlichen Konformationen ergeben sich auch unterschiedlich große ausgeschlossene Volumina im Seitenkettenbereich. Dennoch zeigen beide Seitenkettenmodelle für ein gegebenes λ einen ungefähr konstanten Bulkwasseranteil $\eta_w = n_{\text{Bulk}}/n$ (Definition wie in Gl. 6.2) für alle Kettenlängen. Daraus folgt, daß die wässrige Phase mit zunehmender Seitenkettenlänge weiter in die Region B hineinragen muss, wie z.B. aus Abb. 6.16 ersichtlich wird. Gemessen ab den Schwefelmaxima reicht die Wasserphase für *NAF-3* ca.

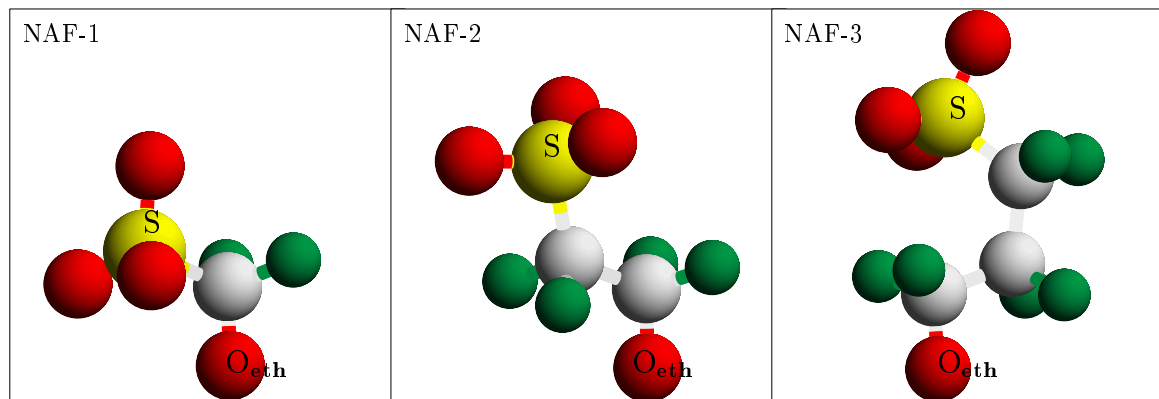


Abbildung 6.15: Die über die Simulationsdauer gemittelten Konformationen der Seitenketten des Modells *NAF*. Die untere Bildkante bezeichne dabei die Porenwand. Je nach Lage der Fluoratome ergeben sich unterschiedliche ausgeschlossene Volumina in Region B.

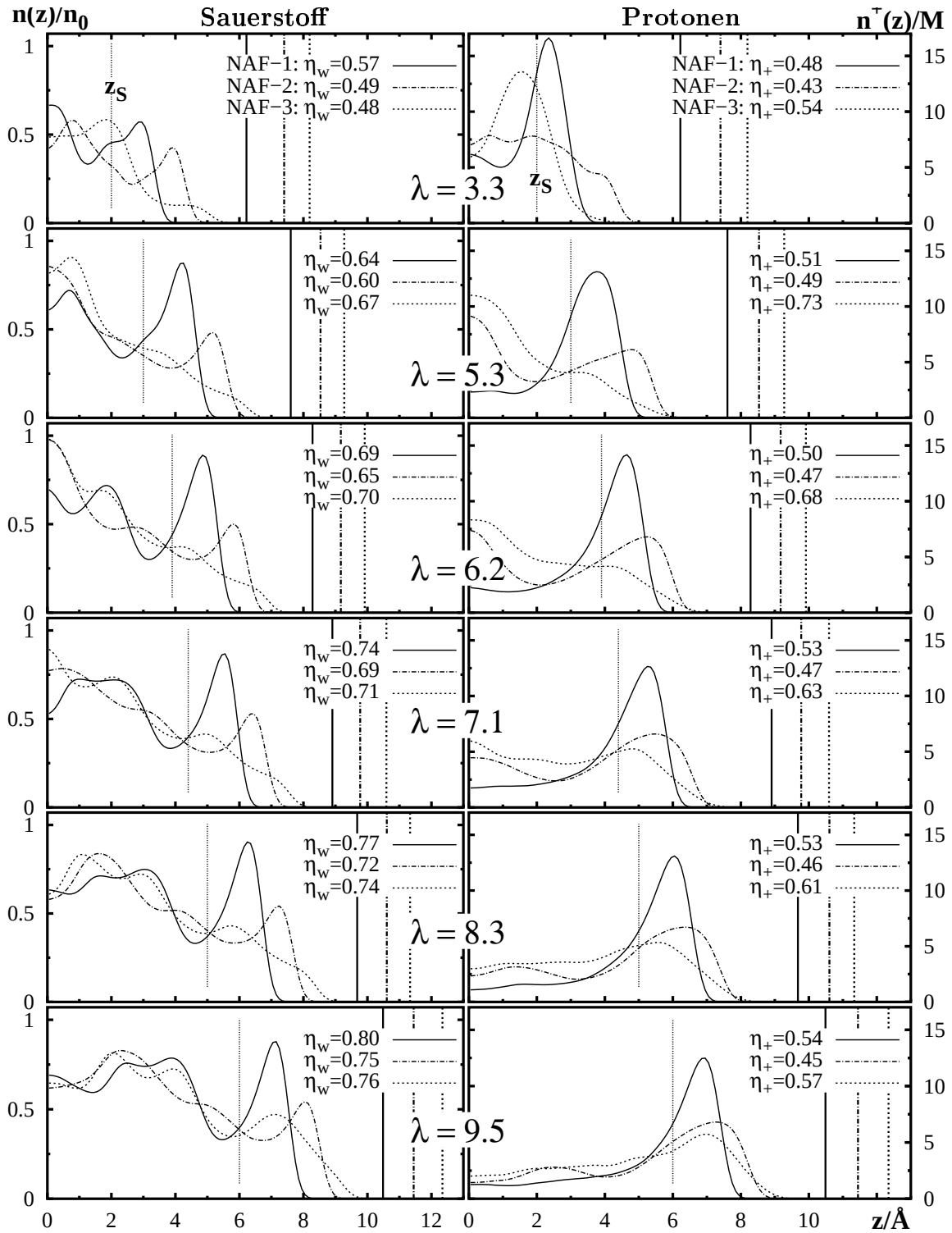


Abbildung 6.16: Wasserverteilung (links) und Protonenkonzentrationen (rechts) in Poren unterschiedlichen Wassergehalts λ für das Seitenkettenmodell NAF (vgl. Abb. 6.14).

4 Å in den Seitenkettenbereich, während es für NAF-1 nur 2 Å ist. Längere Ketten bewirken also eine breitere H₂O-Verteilung innerhalb des Seitenkettenbereichs, nicht jedoch eine signifikante Änderung von η_w .

6.2.2 Dynamik

Die über die gesamte Pore gemittelten lateralen Protonen-Diffusionskoeffizienten sind für die Modelle LJ und NAF in Abb. 6.17 gegen den Wassergehalt der Pore aufgetragen. Dabei zeigt sich für beide Modelle eine höhere Mobilität bei längeren Ketten. Die Dichteprofile (Abb. 6.14 und Abb. 6.16) zeigten eine mit zunehmender Kettenlänge größere Verdrängung der Protonen in den Bulkbereich der Pore. Die Coulombkräfte sind hier schwach und das Wasserstoffbrücken-Netzwerk gut ausgebildet, was eine hohe Protonenmobilität zur Folge hat. Für NAF zeigen sich niedrigere Diffusionskoeffizienten als für LJ, da sich mit den Partialladungen auf den CF₂-Gruppen ein höherer Wirkungsquerschnitt bei der Wechselwirkung der Seitenketten mit den Protonen ergibt. Dies verdeutlicht beispielsweise der Vergleich der η_+ -Werte von Modell NAF-2 mit LJ-2 (gleiche Kettenlängen und Konformationen) in den Abbildungen der Dichteprofile, welche bei jedem λ für das Modell NAF-2 kleiner sind.

Die Dichteprofile zeigten mit zunehmendem Molekulargewicht der Kette eine Konzentrationserhöhung des Methanols in der Region B (Abb. 6.12). Dies beeinflusst hauptsächlich das Permeationsverhalten in der Pore. In Abb. 6.18 sind die mittleren (Mas-

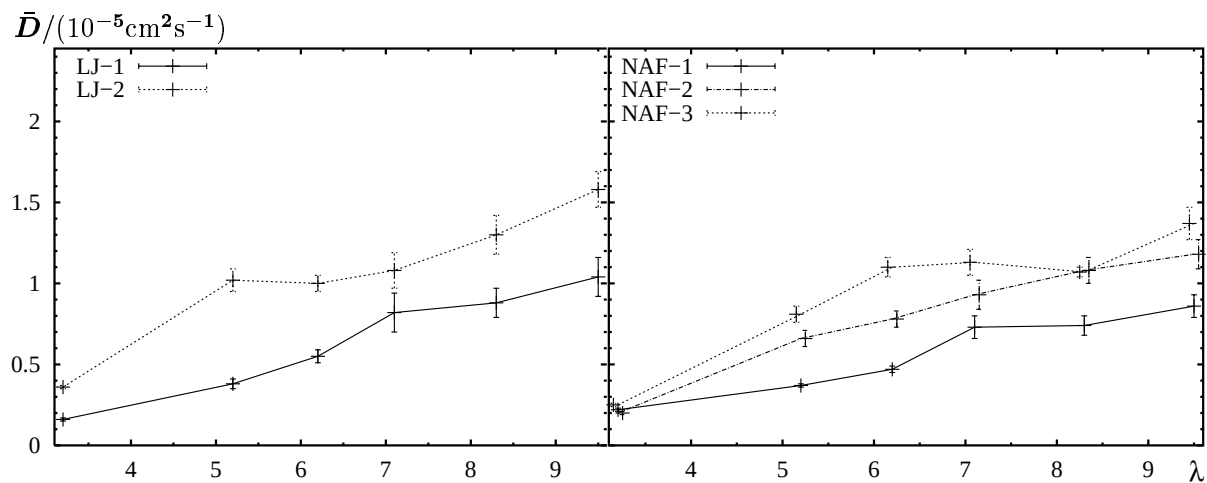


Abbildung 6.17: Protonendiffusionskoeffizienten vs. λ . Links für das Modell LJ und rechts für NAF.

sen) Diffusionskoeffizienten für das Kohlenstoffatom des MeOH-Moleküls für die verschiedenen Poren aufgetragen. Mit steigendem Molekulargewicht der NAF-Seitenketten wird die MeOH-Permeation in der Pore kleiner. Mit der MeOH-Dichteerhöhung im Seitenkettenbereich findet auch eine erhöhte Coulombwechselwirkung des MeOH-Dipolmoments (s. Abb. 3.3) mit den polaren CF_2 -Gruppen der NAF-Kette statt. Damit verbunden ist eine erhöhte Aktivierungsenergie des Transportkoeffizienten, also eine geringere Mobilität.

Das unpolare LJ-Modell zeigt hingegen mobilere MeOH-Moleküle in den LJ-2-Poren als in den Poren mit den kleineren Seitenketten LJ-1 (Abb. 6.18 links). Dies zeigt, daß die durch van-der-Waals-Wechselwirkungen eingeschränkte Mobilität (sterische Hindernisse) geringer als die durch Coulombwechselwirkungen eingeschränkte Mobilität ist. Die ausgeprägte Wasserschicht im Seitenkettenbereich der LJ-1-Pore (Abb. 6.14) verursacht Dipol-Dipol-Wechselwirkung der MeOH-Moleküle mit den H_2O -Molekülen. Für das Modell LJ-2 hingegen befindet sich die MeOH-Schicht am äußeren Rand der Wasserphase (Abb. 6.14), wo nur noch eine geringe Wechselwirkung mit den H_2O -Molekülen besteht. Daher ist das Methanol mobiler in der LJ-2-Pore als in der LJ-1-Pore.

Die Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ der Wassermoleküle (Abb. 6.19) zeigen für die LJ-Poren das gleiche Verhalten, wie es auch für das MeOH beobachtet wurde: $\bar{D}$ ist größer für die größere Seitenkette. Die LJ-2-Poren zeigten keine ausgeprägte Wasserschicht in der Region B (Abb. 6.14), obwohl das Verhältnis η_w für alle λ -Werte etwa gleich groß war wie in den LJ-1-Poren. Eine Wasserschicht bedeutet aber eine erhöhte Ordnung der H_2O -Moleküle innerhalb der Schicht und damit eine geringere Mobilität. Die Wassermoleküle sind in den LJ-2-Poren homogener im Seitenkettenbereich verteilt, daher auch mobiler.

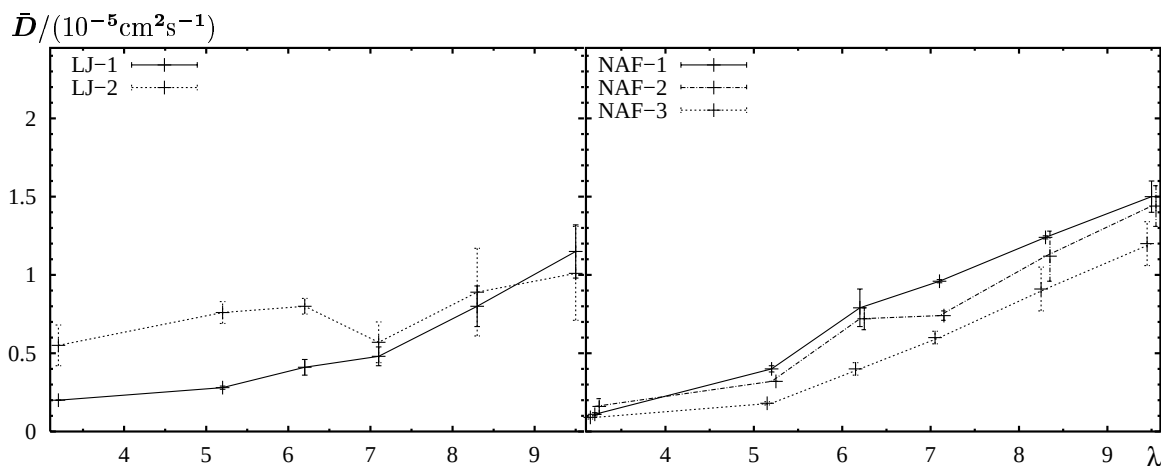


Abbildung 6.18: MeOH-Diffusionskoeffizienten vs. λ . Links für das Modell LJ und rechts für NAF.

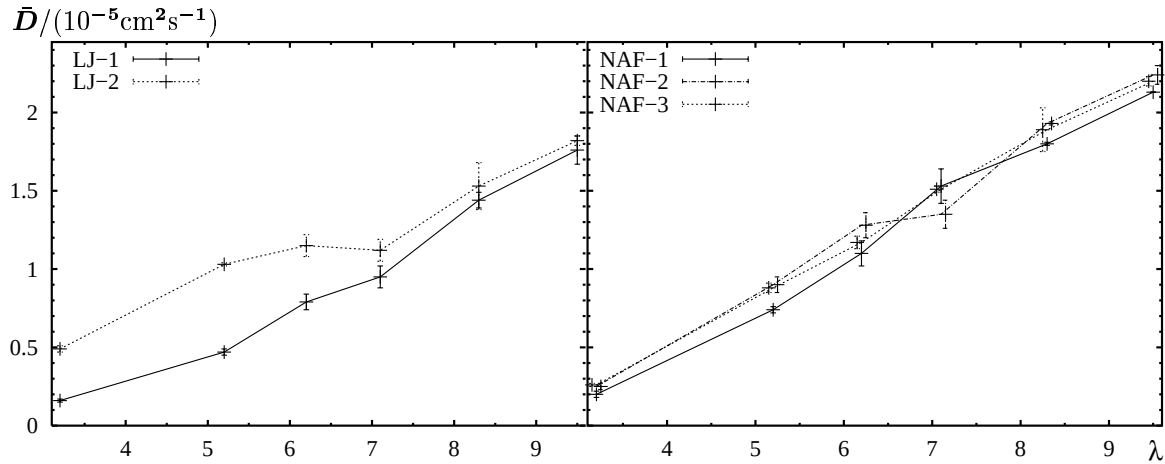


Abbildung 6.19: Sauerstoffdiffusionskoeffizienten. Links für das Modell LJ und rechts für NAF.

Für das Modell NAF ergeben sich für jeden Wassergehalt nur geringfügige Abweichungen in den Diffusionskoeffizienten. Obwohl die Wasserschicht für das Modell NAF-1 am deutlichsten ausgeprägt ist, liegt $\bar{D}$ nur geringfügig unterhalb der Werte für die größeren Seitenkettenmodelle. Für die längeren Ketten wechselwirken die H_2O -Dipole der diffuseren Wasserschichten in Region B vermehrt mit den Dipolmomenten der CF_2 -Gruppen. Die sich daraus ergebende Wechselwirkungsenergie ist ungefähr gleich groß wie die Summe der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in einer scharf begrenzten Wasserschicht.

6.2.3 Zusammenfassung

In PFSI-Membranen möchte man eine hohe Protonenmobilität bei gleichzeitig geringer Methanolpermeation (geringe MeOH-Beweglichkeit) erzielen. Die Simulationen mit zwei vereinfachte PFSI-Seitenkettenmodellen zeigen, daß ausgedehnte Seitenketten (höheres Äquivalentgewicht bei gleichzeitig konstanter SO_3^- -Ladungsdichte) in diesem Sinne vorteilhaft für die Diffusionseigenschaften der Protonen und Methanolmoleküle in PFSI-Poren sein könnten. Folgende Pluspunkte zeigen größere Ketten:

- + *Protonen:* Beim Übergang von NAF-1 nach NAF-3 (bzw. LJ-1 nach LJ-2) steigt die Diffusivität für jeden Wassergehalt λ , da sich eine Dichteerhöhung der Protonen im niedriger aktivierbaren Porenzentrum ergibt. Da der Grotthus-Mechanismus hauptsächlich für die Protonendiffusion verantwortlich ist, stellen ausgedehnte Seitenketten zudem kaum sterische Hindernisse dar.

- + *Methanol*: Beim Übergang von NAF-1 nach NAF-3 zeigt sich für jeden Wassergehalt eine MeOH-Dichteerhöhung im Seitenkettenbereich. Die dort wirkenden Coulombwechselwirkungen mit den CF_2 -Gruppen ergeben für das Methanol im Mittel eine geringere Mobilität als im Bulkteil der Pore.

Zusammenfassung und Ausblick

Eine kritische Komponente der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) und der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), welche vielversprechende Varianten von Niedertemperatur-Energiewandlern ($T < 100^\circ$) darstellen, ist die protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM). Die zur Zeit erfolgreichsten, wenn auch noch nicht ganz ausgereiften Membranmaterialien im Niedertemperatur-Brennstoffzellenbereich sind die perfluorierten, schwefelsauren Ionomere (PFSI), wie z.B. Nafion. In dieser Arbeit wurde der Protonentransport in einzelnen PFSI-Modellporen der PEM mit Hilfe molekulardynamischer Methoden untersucht. Die simulierten Systeme beinhalteten aus Rechenzeitgründen keine ganzen Polymerketten, sondern es wurden vereinfachte Porenmodelle auf der Grundlage der chemischen Struktur der PFSI angenommen: Die hydrophobe PFSI-Hauptkette wurde als glatte Wand in Zylinder- oder Slabgeometrie dargestellt. Die mit Sulfonatgruppen (SO_3^- -Gruppe) terminierten Seitenketten wurden in den meisten Simulationsruns als alleinstehende SO_3^- -Gruppe angenommen. Einige Simulationsruns beinhalteten ganze Nafion- bzw. nafion-ähnliche Seitenketten. Eine ausschlaggebende Größe für die Funktion einer PEM ist der Wassergehalt: Eine gute Protonenleitfähigkeit ergibt sich, falls die Membran bis zur Sättigung mit Wasser gefüllt ist. Daher wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Modellporen mit MD-Simulationen systematisch untersucht, um eine Korrelation zwischen dynamischen und strukturellen Eigenschaften der PFSI-Modelle bei verschiedenem Wassergehalt herzustellen.

Die Simulationen in **Kap. 4**, welche bei konstantem Volumen durchgeführt wurden, zeigten, daß die anionischen Gegenladungen auf den PFSI-Seitenketten starke Säuren sein sollten und außerdem elektronisch stabilisiert sein sollten. Dies gewährleistet eine hohe Protonenmobilität, d.h. eine gute Porenleitfähigkeit. Die Beweglichkeit der Seitenketten führt zu einer Ladungsdelokalisierung der negativen Ladungen, was die Protonendynamik zusätzlich erhöht.

Eine qualitative Übereinstimmung der MD mit experimentellen Ergebnissen zeigte die Bestimmung der Abhängigkeit des über die Pore gemittelten Protonenselbstdiffusionskoeffizienten $\bar{D}$ vom Wassergehalt λ . Die Leitfähigkeit Σ_p als das über die Pore integrierte Produkt zwischen ortsabhängigem Diffusionskoeffizienten und ortsabhängiger Ladungs-

dichte gab die experimentell beobachtete Abhängigkeit von λ korrekt wieder. Darüber hinaus ergab ein niedrigeres Äquivalentgewicht der Pore einen höheren Σ_p -Wert, d.h. eine erhöhte Ladungskonzentration innerhalb der Pore zeigt trotz geringerer Mobilität der individuellen Protonen insgesamt eine höhere Porenleitfähigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit (in Arrhenius-Darstellung) von $\bar{D}$ bzw. dem Produkt $\Sigma_p T$ für die in diesem Kapitel behandelten Modellporen, deren Porendicken von 8 bis 21 Å reichten, ergab keine Erhöhung der Aktivierungsenergie (AE) für kleinere (trockenere) Poren. Experimentell wurde dies jedoch gefunden. Daraufhin wurde vermutet, daß die Coulombbarrieren an den Porenrandbereichen (ΔG) in den MD-Modellen dieser Arbeit insignifikant zur AE beitragen.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurde in **Kap. 5** ein auf der Poisson-Boltzmann-Theorie basierendes verbessertes theoretisches Modell entwickelt, welches die Effekte der Seitenkettenbeweglichkeit und eine realistische Partialladungsverteilung auf den SO_3^- -Gruppen enthielt. Weiterhin wurde der Effekt einer endlichen Protonengröße (keine Punktladungen) sowie die van-der-Waals-Abstoßung von den Porenwänden berücksichtigt. Mit all diesen Verbesserungen wurden Arrhenius-Plots theoretisch berechnet, und diese bestätigten die oben erwähnte Vermutung für Poren: die Coulombbarrieren im Seitenkettenbereich sind nicht ausreichend um zu einer signifikanten Änderung der AE mit der Porengröße zu führen.

Mit den in **Kap. 6** durchgeführten Simulationen bei konstantem Druck war es möglich, die genauere Struktur der Wasser- bzw. Protonenschichten in sehr kleinen, also trockenen Schichtporen zu untersuchen. Damit konnte erstmals die Abhängigkeit des Wasserdiffusionskoeffizienten vom Wassergehalt über einen großen λ -Wertebereich abgeschätzt werden, eine bis dahin nicht bekannte aber für viele Elektroden-Simulationen benötigte Funktion. Weiterhin waren die Wasserdiffusionskoeffizienten bei einem niedrigeren Äquivalentgewicht des Polymers kleiner als bei einem hohen EW. (In Kap. 4 wurde gezeigt, daß ein niedriges Äquivalentgewicht zudem die Protonenleitfähigkeit der Pore Σ_p verbessert (s. oben).) In den kleinsten simulierten Poren zeigte sich, daß das Proton mit mehreren SO_3^- -Gruppen gleichzeitig (stark) wechselwirkte. Die Coulombbarrieren waren damit groß genug, um einen leichten Trend in Richtung höherer AEn für diese Poren zu beobachten. Die Differenz zwischen der AE in der trockensten und der wasserreichsten simulierten Pore lag mit 0.06 eV jedoch noch um eine Größenordnung unterhalb der experimentell beobachteten Werte bei Membranen, die sich im Wassergehalt sehr unterschieden. Da selbst die kleinsten simulierten Poren noch ein zusammenhängendes Was-

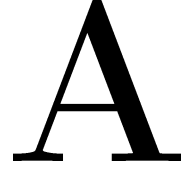
Wassernetzwerk besaßen, könnte man spekulieren, daß trockene Membranen bei hinreichend niedrigen Temperaturen viele vollständig isolierte Wassercluster besitzen, zwischen denen ein Protonentransfer nicht möglich ist. Das Öffnen und Schließen von Wasserpfaden zwischen diesen Clustern wäre dann wahrscheinlich ein temperaturabhängiger Effekt und mit der Polymerdynamik gekoppelt. Dies würde die experimentellen Arrhenius-Plots erklären. Daß sich getrennte Wassercluster in trockenen Membranen bilden, hängt wahrscheinlich mit der mit abnehmendem Wassergehalt steigenden Tortuosität des Protonenpfads in der Membran zusammen (kleiner präexponentieller Faktor der Mobilität). Damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit, daß das Wassernetzwerk unterbrochen ist. Solche Fragestellungen wurden in unserem Institut auch im Rahmen einer Diplomarbeit, welche die MD-Simulation von Nafion-Wasser-Systemen beinhaltet, untersucht [88]. In den dort behandelten komplexeren Systeme konnte bisher ebenfalls keine signifikante Änderung der Energiebarriere im aktivierten Protonentransfer ausgemacht werden.

Zur Untersuchung der Methanolpermeation in DMFCs, wurden Schichtporen-Simulationen mit nafion-ähnlichen Seitenketten durchgeführt, mit dem Ziel, eine mögliche Abhängigkeit der Protonen- sowie Methanoldynamik von der Ausdehnung der Seitenkette zu finden (zweiter Teil von Kap. 6). Es zeigte sich, daß Ketten größerer Ausdehnung eine erhöhte Protonen- sowie eine abgeschwächte Methanolmobilität zur Folge hatten. Dies begünstigt die Porenleitfähigkeit und vermindert die mit der Elektroosmose verbundene Mitführung von Methanol durch die Membran.

Die Möglichkeiten, aus den MD-Simulationen von in dieser Arbeit verwendeten stark vereinfachten Porenmodellen Rückschlüsse für Strukturverbesserungsvorschläge der Membran zu ziehen, sind weitestgehend erschöpft. Es zeigte sich, daß die Dynamik des Polymers entscheidend zur Dynamik der freien Ladungsträger beitragen kann. Daher ist es notwendig, daß die Modelle die molekulare Struktur des Polymers enthalten. Verschiedene Polymere können somit miteinander verglichen werden, so daß detailliertere chemische Details herausgearbeitet werden können, die wichtig für das Membrandesign sind. Große derartige Systeme zeigen vermutlich erst über lange Simulationszeiten hinweg ($\sim 10^2$ ns) eine Veränderung der mizellenartigen Porenstruktur. Daher sollte die Weiterführung der Simulationen stets auch eine Zeit-Optimierung der MD-Algorithmen einschließen. Um realistische physikalische Bedingungen zu gewährleisten, sollte das sampling im NPH - bzw. $NP\mu$ -Ensemble¹ stattfinden.

1. μ bezeichnet das chemische Potential.

Anhang



A.1 Beitrag der langreichweitigen Wechselwirkungen zum externen Druck

Werden in (3.58) zusätzlich die langreichweitigen Wechselwirkungen berücksichtigt, so treten Terme für entferntere Bildteilchen hinzu. Aus Abb. A.1 ist ersichtlich, daß zum Beispiel die Wechselwirkung des Teilchens an der Stelle $\mathbf{r}_i$ mit dem Bildteilchen j , welches sich an der Stelle $\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}}$ befindet, die beiden Virialbeiträge $\mathbf{s}_{i,1}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}}$ und $\mathbf{s}_{i,2}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}}$ ergeben, da die Box zweimal auf der Verbindungslinie geschnitten wird. Für das Teilchen j an der Stelle $\mathbf{r}_j$ existiert aber ein Bildteilchen des i -ten Teilchens an der Stelle $\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}}$, so daß die folgende Relation gilt:

$$\begin{aligned} -3\tilde{p}_{\text{ext}} V &= \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{k=1}^{l(i,j,\mathbf{n})} \mathbf{s}_{i,k}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}} = \sum_{i<j} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{k=1}^{l(i,j,\mathbf{n})} [\mathbf{s}_{i,k}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}} + \mathbf{s}_{j,k}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ji}^{\mathbf{n}}] \\ &= \sum_{i<j} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{k=1}^{l(i,j,\mathbf{n})} (\mathbf{s}_{i,k}^{\mathbf{n}} - \mathbf{s}_{j,k}^{\mathbf{n}}) \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}} = \sum_{i<j} \sum_{\mathbf{n}}' l(i,j,\mathbf{n}) \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}}. \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

Die Anzahl der Schnittpunkte mit den Boxwänden ist mit $l(i,j,\mathbf{n})$ bezeichnet. Die Terme der Selbstwechselwirkung für $\mathbf{R}_{ii}^0$ sind nicht mitgezählt, angedeutet durch den Apostroph.

Physikalisch betrachtet kann eine Kraft aber nur einen Aufstoßpunkt der fiktiven Box besitzen, ansonsten läge der jeweilige Virialbeitrag um ein Vielfaches, nämlich $l(i,j,\mathbf{n})$ höher, da die gleiche Kraft an mehreren Punkten der Box angreift. Aus Symmetriegründen ist ersichtlich, daß die Seite der Box, an welcher $\mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}}$ angreift, der Seite gegenüber liegen muß, an welcher $\mathbf{F}_{ji}^{\mathbf{n}}$ angreift. Wie aus Abb. A.1 ersichtlich, muss somit entweder das Punktpaar $(\mathbf{s}_{i,1}, \mathbf{s}_{j,1})$ oder das Paar $(\mathbf{s}_{i,2}, \mathbf{s}_{j,2})$ im Virial berücksichtigt werden, also $l(i,j,\mathbf{n}) = 1$. Somit ist

$$-3p_{\text{ext}} V = \sum_{i<j} \sum_{\mathbf{n}}' \mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\mathbf{n}}. \quad (\text{A.2})$$

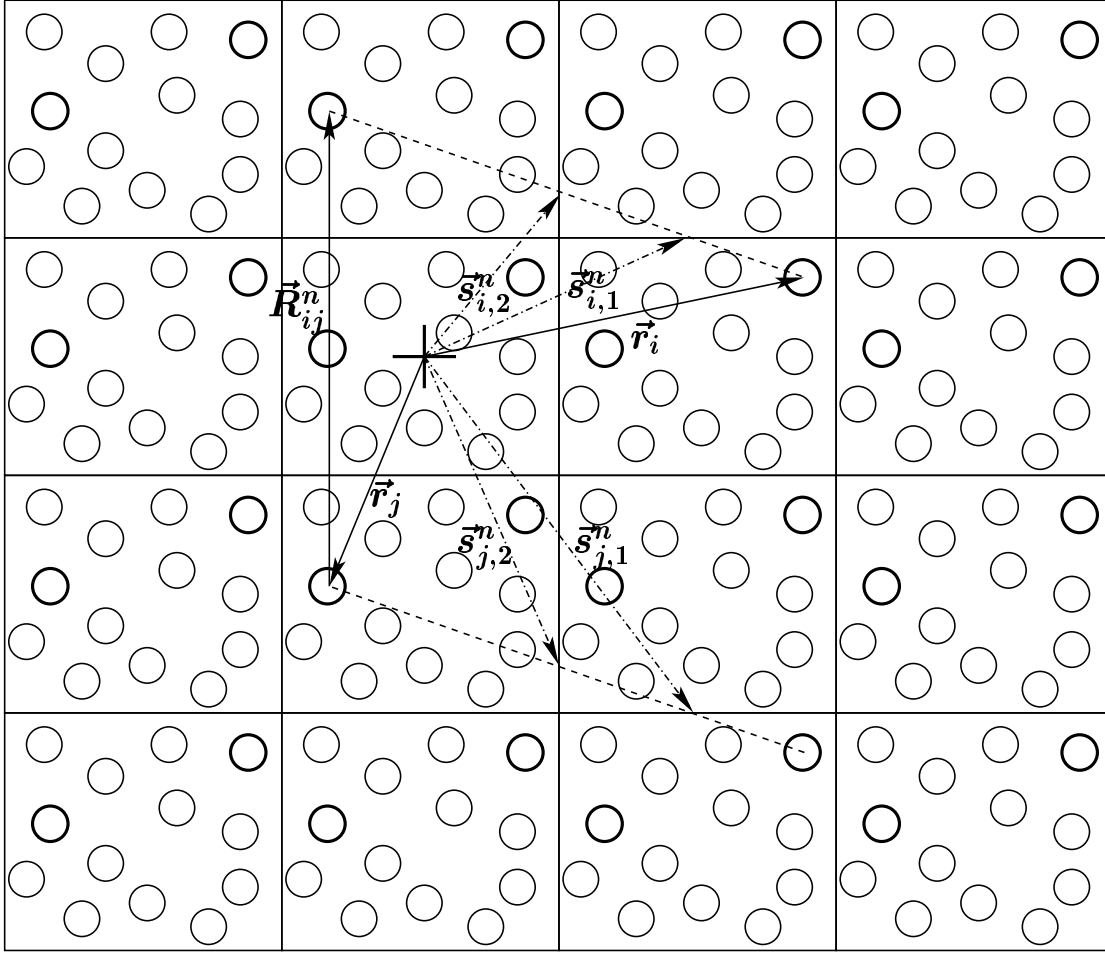


Abbildung A.1: Die Beiträge der langreichweitigen Wechselwirkungen zum externen Druck p_{ext} im periodischen System ohne Wände. Die Boxgrenzen werden als fiktive Wände angesehen, auf deren Angriffspunkte $\vec{s}_{i,k}^n$ die Kräfte $\vec{F}_{ij}^n$ aus den Paarwechselwirkungen einwirken.

(A.2) stellt eine Erweiterung von (3.58) dar und ist identisch mit dem in [108] hergeleiteten Ausdruck.

Üblicherweise jedoch werden langreichweitige Wechselwirkungen so umgeschrieben, daß sich eine effizientere Summationsreihenfolge ergibt, wie z.B. die Einteilchenwechselwirkungen des reziproken Teils V^{rec} der Ewaldsumme (3.36). Die Paarkräfte $\vec{F}_{ij}^n$ zwischen einem Teilchen und seinem entfernten Bildteilchen sind dann nicht mehr reproduzierbar, so daß das Virial nicht mehr explizit nach A.1 berechnet werden kann.

A.2 Virialanteile aus der Ewaldsumme

In diesem Abschnitt wird der Virialbeitrag aus dem reziproken Teil der Ewaldsumme hergeleitet. Ebenso wie die Terme aus den Paarwechselwirkungen sollte auch dieser zur Dynamik der Volumenkoordinate (Gl. 3.64 bzw. 3.66) beitragen. Entgegen der Erwartung ist die Enthalpie (3.67) dann jedoch keine Erhaltungsgröße mehr des Systems. Es ist noch zu untersuchen, warum dies der Fall ist. Im folgenden soll formal der Virialbeitrag angegeben werden.

Die Propagation der Volumenkoordinate durch (3.64) erfordert bei Vorhandensein geladener Teilchen die Bestimmung der Ableitung der Ewaldsumme (3.36) nach dem Volumen. Mit der Kurzreichweitigkeit von V^{sr} lautet (3.36)

$$\begin{aligned}
 V^{\text{el}} &= V^{\text{sr}} + V^{\text{rec}} - V^{\text{self}} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{ij}|} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \\
 &\quad - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2,
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

wobei $\mathbf{R}_{ij}^{\text{n}}$ die minimum-image-Konvention von $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}_j$ erfüllt. Es sei nochmals erwähnt, daß die Teilchenkoordinaten $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ bei der hier verwendeten Methode durchaus Werte außerhalb der primären Box annehmen können, die Teilchen sich also stetig im ganzen Raum bewegen können. Für die Ableitung gilt:

$$\frac{\partial V^{\text{el}}}{\partial V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} -\frac{1}{3V} \mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{\text{sr}} + \frac{\partial V^{\text{rec}}}{\partial V}. \tag{A.4}$$

Die Volumenabhängigkeit der Gittervektoren $\mathbf{k}$ (Gl. 3.38) lautet bei gleichen Boxlängen

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \mathbf{k}. \tag{A.5}$$

Dann ergibt sich für die Ableitung von V^{rec}

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V^{\text{rec}}}{\partial V} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left\{ -\frac{1}{V} (4\pi/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right. \\
&\quad + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{4\pi}{k^2} \right) \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
&\quad + (4\pi/k^2) \left(\frac{\partial}{\partial V} \exp(-k^2/4\kappa^2) \right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
&\quad \left. + (4\pi/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \frac{\partial}{\partial V} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\} \\
&= -\frac{1}{V} V^{\text{rec}} + \frac{2}{3V} V^{\text{rec}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left\{ \frac{4\pi}{k^2} \exp(-k^2/4\kappa^2) \times \right. \\
&\quad \left. \left(\frac{2}{3V} \frac{k^2}{4\kappa^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{3V} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) \right\}. \tag{A.6}
\end{aligned}$$

Mit den Additionstheoremen für die trigonometrischen Funktionen folgt schließlich

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V^{\text{rec}}}{\partial V} &= -\frac{1}{3V} V^{\text{rec}} + \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left\{ \frac{4\pi}{k^2} \exp(-k^2/4\kappa^2) \frac{2}{3V} \times \right. \\
&\quad \left(\frac{k^2}{4\kappa^2} \left[\left(\sum_i q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left(\sum_j q_j \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 \right] \right. \\
&\quad + \left[\sum_i q_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_j q_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right. \\
&\quad \left. \left. \left. - \sum_i q_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_j q_j \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right] \right] \right\}. \tag{A.7}
\end{aligned}$$

Alle Terme können innerhalb der Energieberechnung von V^{el} ohne großen Mehraufwand bestimmt werden.

B.1 Lennard-Jones-Potential im Innern eines Zylinders

Die Wechselwirkung zwischen einem Lennard-Jones-Zentrum im Innern eines Zylinders mit LJ-Zentren auf dem umgebenden Zylindermantel der Fläche A kann durch das Integral

$$V_{\text{LJ}}^{\text{cyl}} = 4\epsilon\rho_c \int_A \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{c} \right)^6 \right] dA \quad (\text{B.1})$$

angegeben werden, wobei c den Abstand zum Flächenelement dA und ρ_c die Atomladungsdichte auf der Zylinderoberfläche angibt. Aus Abb. B.2 geht hervor, daß mit Hilfe des Kosinussatzes

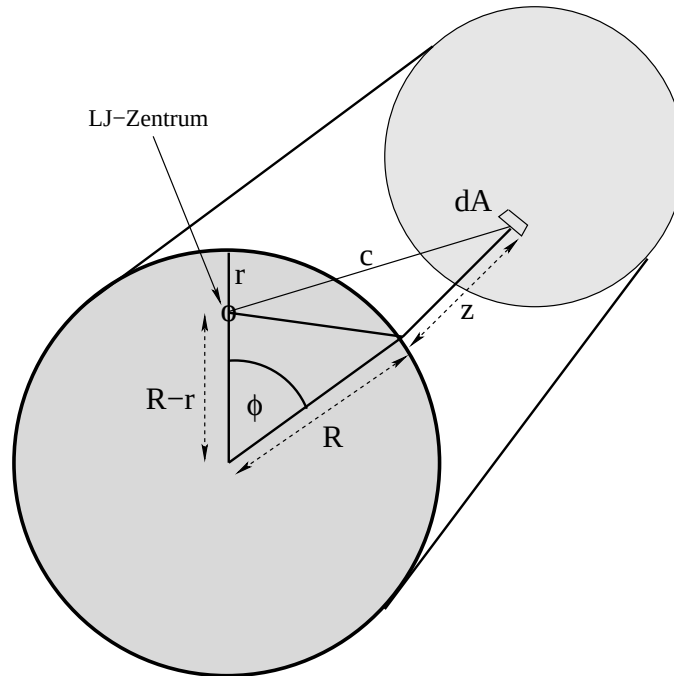


Abbildung B.1: Zur Berechnung des Abstands c eines LJ-Zentrums im Innern eines Zylinders zum Flächenelement dA auf dem Zylindermantel. Der Kürzeste Abstand des LJ-Zentrums zum Zylindermantel ist mit r angegeben.

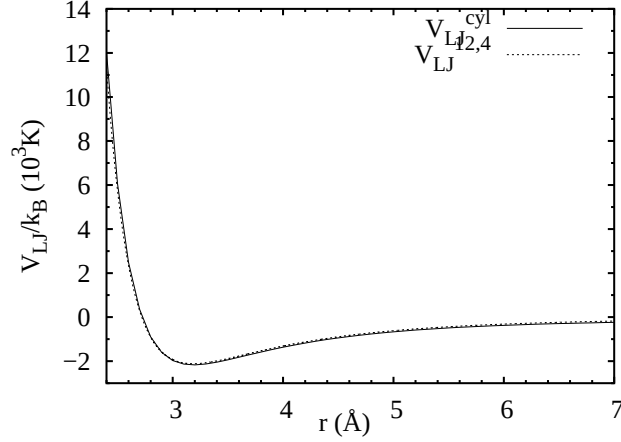


Abbildung B.2: Angenähertes Potential V_{LJ}^{18} und exakte Lösung $V_{\text{LJ}}^{\text{cyl}}$ für die Wechselwirkung eines LJ-Zentrums im Innern eines Zylinders mit einer Atomverteilung der Flächendichte ρ_c auf dem Zylindermantel. Parameter: $R=10$ Å, $\rho_c=0.382$ Atome/Å², $\sigma_{\text{LJ}} = 3.16$ Å, $\epsilon/k_B=120$ K.

$$c^2 = (R - r)^2 + R^2 - 2(R - r)R \cos(\phi) + z^2 \quad (\text{B.2})$$

$$= 2R(R - r)(1 - \cos(\phi)) + r^2 + z^2 \quad (\text{B.3})$$

gilt, wobei r der kürzeste Abstand des LJ-Zentrums zur Zylinderoberfläche, R der Radius und ϕ der Azimutwinkel in der Ebene der Zylindergrundfläche ist. Der Abstand der Azimutebene zum Flächenelement ist z . Mit der Länge des Zylinders L_z lautet (B.1):

$$V_{\text{LJ}}^{\text{cyl}} = \lim_{L_z \rightarrow \infty} 4\epsilon \rho_c 2 \int_0^\pi \int_{-L_z}^{+L_z} \left[\frac{\sigma_{\text{LJ}}^{12}}{\left((2R(R - r)(1 - \cos(\phi)) + r^2 + z^2)^6 \right)} - \frac{\sigma_{\text{LJ}}^6}{\left((2R(R - r)(1 - \cos(\phi)) + r^2 + z^2)^3 \right)} \right] d\phi dz. \quad (\text{B.4})$$

Eine analytische Lösung existiert und kann für nicht zu kleine Radien R durch ein Polynom der Form

$$V_{\text{LJ}}^{12,4}(r) = 4\epsilon \rho_c B \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r + \Delta R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r + \Delta R} \right)^4 \right] \quad (\text{B.5})$$

$R/\text{Å}$	B	$\Delta R/\text{Å}$
7	140	0.44
10	120	0.44
12	120	0.44
> 12	120	0.44

approximiert werden. In der nebenstehenden Tabelle sind die Fit-Parameter ΔR und B für die in dieser Arbeit verwendeten Radien von 7 bis 12 Å und $\sigma_{\text{LJ}} = 3.16$ Å gegeben und Abb. B.2 zeigt einen Vergleich von $V_{\text{LJ}}^{12,4}$ mit der exakten Lösung (B.4) für $R = 10$ Å.

Anhang

C.1 Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung für Schichtporen

Zur Lösung der PB-Gleichung

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_0 \exp[-e\psi/k_B T] \quad (\text{C.1})$$

bei Anwesenheit einer negativen Ladungsverteilung ρ^- , welche in der Form (5.4) auf zwei regelmäßigen, quadratischen Gittern vorliegt, bietet sich eine diskrete Fourierentwicklung der Potential- und Ladungsverteilung an:

$$\psi(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{g}} \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}), \quad (\text{C.2})$$

$$\rho^-(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{g}} \tilde{\rho}^-(\mathbf{g}, z) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}). \quad (\text{C.3})$$

Dabei sind die reziproken Gittervektoren $\mathbf{g}$ auf dem zweidimensionalen Gitter durch $\mathbf{g} = (2\pi/l)(m, n)$ gegeben, mit ganzen Zahlen m und n und der Gitterkonstanten l . Einsetzen von (C.2) in (C.1) und Entwicklung der Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung ergibt

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - g^2 \right) \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) = -\frac{4\pi\rho_0}{\epsilon} \exp\left(-\frac{e\tilde{\phi}(0, z)}{k_B T} \right) \left(\delta_{\mathbf{g}, 0} - \frac{e}{k_B T} \sum_{\mathbf{g}' \neq 0} \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} \tilde{\phi}(\mathbf{g}', z) \right), \quad (\text{C.4})$$

mit $-L/2 < z < L/2$ und dem Kronecker-Symbol δ .

Aus der elektrischen Verschiebung $\mathbf{D} = -\epsilon \nabla \psi$ folgen die Randbedingungen dieser Differentialgleichung durch Integration von $\text{div } \mathbf{D} = 4\pi\rho^-$ an der Phasengrenze Polymer-Wasser über ein Volumen, welches aus zwei infinitesimal benachbarten Oberflächen der Fläche l^2 besteht und die Phasengrenze miteinschließt. Mit der Fourierentwicklung (C.3)

folgt also

$$\begin{aligned}
 \int_V \operatorname{div} \mathbf{D} \, dV &= \int_V 4\pi \rho^- \, dV \Leftrightarrow \\
 \oint_C \mathbf{D} \, d\mathbf{F} &= 4\pi \int_V \rho^- \, dV \Leftrightarrow \\
 \oint_C -\epsilon \nabla \left(\sum_{\mathbf{g}} \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}) \right) d\mathbf{F} &= 4\pi \int_V \sum_{\mathbf{g}} \tilde{\rho}^-(\mathbf{g}, z) \exp(-i\mathbf{g}\mathbf{R}) \, dV. \quad (\text{C.5})
 \end{aligned}$$

Dabei stellt C die Elementarzelle auf dem quadratischen Gitter dar. In der inversen Transformation

$$\tilde{\rho}^-(\mathbf{g}, z) = \frac{1}{l^2} \int_C d^2 R \, \rho^-(\mathbf{R}, z) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{R}) \quad (\text{C.6})$$

ist $\rho^-(\mathbf{R}, z)$ durch Gl. 5.4 auf S. 83 gegeben:

$$\begin{aligned}
 \rho^-(\mathbf{R}, z) &= \int d^2 u \, \rho_{\text{ff}}^-(\mathbf{R} - \mathbf{u}, z) \frac{1}{\pi w} \exp\left[-\frac{u^2}{w}\right] \\
 &= \int d^2 u \, \rho_{\text{ff}}^-(\mathbf{R} - \mathbf{u}, z) f_{\text{DW}}(\mathbf{u}) \\
 &= (\rho_{\text{ff}} * f_{\text{DW}})(\mathbf{R}, z), \quad (\text{C.7})
 \end{aligned}$$

mit der durch Gl. 5.3 gegebenen Ladungsverteilung ρ_{ff}^- und der mittleren quadratischen Abweichung w . Nach dem *Faltungssatz* ist die Fouriertransformierte $\tilde{\rho}^-(\mathbf{g}, z)$ das Produkt der Fouriertransformierten $\tilde{\rho}_{\text{ff}}(\mathbf{g}, z)$ und $\tilde{f}_{\text{DW}}(\mathbf{g}, z)$, mit

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}_{\text{DW}}(\mathbf{g}, z) &= \int d^2 R \, f_{\text{DW}}(\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{R}) \\
 &= \frac{1}{\pi w} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dR \, R e^{-R^2/w} e^{igR \cos(\phi)} \\
 &= \frac{2}{w} \int_0^\infty dR \, R e^{-R^2/w} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \, e^{igR \cos(\phi)}.
 \end{aligned}$$

Das zweite Integral ist

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \, e^{igR \cos(\phi)} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\phi \, \cos(gR \cos(\phi)) = J_0(gR)$$

mit der Besselfunktion erster Art J_0 . Dann folgt

$$\tilde{f}_{\text{DW}}(\mathbf{g}, z) = \frac{2}{w} \int_0^\infty dR R e^{-R^2/w} J_0(gR) = e^{-g^2 w/4}. \quad (\text{C.8})$$

Mit einer ähnlichen Integration ergibt sich

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{\text{ff}}(\mathbf{g}, z) &= \frac{1}{l^2} \int_C d^2 R \rho_{\text{ff}}^-(\mathbf{R}, z) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{R}) \\ &= [J_0(ga)q_0 + q_s] \frac{1}{l^2} [\delta(z) + \delta(z-L)e^{i\mathbf{g}\mathbf{R}_0}]. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Fouriertransformierte $\tilde{\rho}^-(\mathbf{g}, z)$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}^-(\mathbf{g}, z) &= \tilde{\rho}_{\text{ff}}(\mathbf{g}, z) \tilde{f}_{\text{DW}}(\mathbf{g}, z) \\ &= e^{-g^2 w/4} [J_0(ga)q_0 + q_s] \frac{1}{l^2} [\delta(z) + \delta(z-L)e^{i\mathbf{g}\mathbf{R}_0}] \\ &:= q_0^-(g) \frac{1}{l^2} [\delta(z) + \delta(z-L)e^{i\mathbf{g}\mathbf{R}_0}]. \end{aligned}$$

Die Randbedingungen (C.5) lauten schließlich

$$\begin{aligned} \Rightarrow -\epsilon_2 \frac{\partial \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} + \epsilon_1 \frac{\partial \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z)}{\partial z} \Big|_{z=0^-} &= \frac{4\pi}{l^2} q_0^-(g), \\ -\epsilon_1 \frac{\partial \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z)}{\partial z} \Big|_{z=L^+} + \epsilon_2 \frac{\partial \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z)}{\partial z} \Big|_{z=L^-} &= \frac{4\pi}{l^2} q_0^-(g) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Für das Potential in der Polymerphase ($|z| \geq L/2$), welches als homogenes dielektrisches Medium angenommen ist, gilt

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{D} &= 0 \\ \Rightarrow \epsilon_p \text{div}(\nabla \psi_p) &= 0 \\ \Leftrightarrow \left(\frac{d^2}{dz^2} - g^2 \right) \tilde{\phi}_p(\mathbf{g}, z) &= 0, \quad |z| \geq L/2, \end{aligned}$$

mit Lösung

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_p(\mathbf{g}, z) &= C_g \exp(g(z + L/2)), \quad z < -L/2, \\ \tilde{\phi}_p(\mathbf{g}, z) &= C_g \exp(g(L/2 - z)), \quad z > +L/2. \end{aligned}$$

Hieraus folgen zwei weitere Randbedingungen

$$\tilde{\phi}(\mathbf{g}, \pm L/2) = \tilde{\phi}_{\text{p}}(\mathbf{g}, \pm L/2). \quad (\text{C.10})$$

Lösung von (C.4):

- $\mathbf{g} = 0$: Dies ergibt die gewöhnliche Poisson-Boltzmannsche Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dz^2} \tilde{\phi}(0, z) = -\frac{4\pi\rho_0}{\epsilon} \exp\left(-\frac{e\phi(0, z)}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (\text{C.11})$$

welche mit den Randbedingungen

$$\left.\frac{\partial \tilde{\phi}(0, z)}{\partial z}\right|_{z=0} = \frac{4\pi e}{\epsilon l^2} \quad \text{und} \quad \left.\frac{\partial \tilde{\phi}(0, z)}{\partial z}\right|_{z=L/2} = 0$$

und $\kappa = 2\pi e\rho_0/(\epsilon k_{\text{B}}T)$ die bekannte Lösung

$$\tilde{\phi}(0, z) = \frac{k_{\text{B}}T}{e} \ln\left(\cos^2(\kappa z)\right) \quad (\text{C.12})$$

ergibt.

- $\mathbf{g} \neq 0$: Mit Einsetzen von (C.12) in (C.4) folgt

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} - \left(g^2 + 2\kappa^2 \frac{1}{\cos^2(\kappa z)} \right) \right\} \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) = 0 \quad (\text{C.13})$$

mit der allgemeinen Lösung (z.B. [47])

$$\tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) = A_g e^{gz} \left(\frac{g^2}{\kappa^2} + \sqrt{\frac{g}{\kappa}} \tan[\kappa z] \right) + B_g e^{-gz} \left(\frac{g^2}{\kappa^2} - \sqrt{\frac{g}{\kappa}} \tan[\kappa z] \right). \quad (\text{C.14})$$

Die Bestimmung der Konstanten A_g , B_g , C_g über die Randbedingungen (C.9) und (C.10) ergibt die Lösung (hier: $\mathbf{R}_0 = 0$)

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(\mathbf{g}, z) &= \frac{4\pi q_0^-}{\epsilon g l^2} \left(\frac{g}{\kappa} \cosh[gz] + \sinh[gz] \tan[\kappa z] \right) / \\ &\left(\cosh[gL] \left(\frac{\epsilon_{\text{p}}}{\epsilon} \frac{g}{\kappa} + \tan\left[\frac{\kappa L}{2}\right] \right) + \sinh[gL] \left(\frac{g}{\kappa} + \frac{\epsilon_{\text{p}}}{\epsilon} \tan\left[\frac{\kappa L}{2}\right] + \frac{\kappa}{g} \sec^2\left[\frac{\kappa L}{2}\right] \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

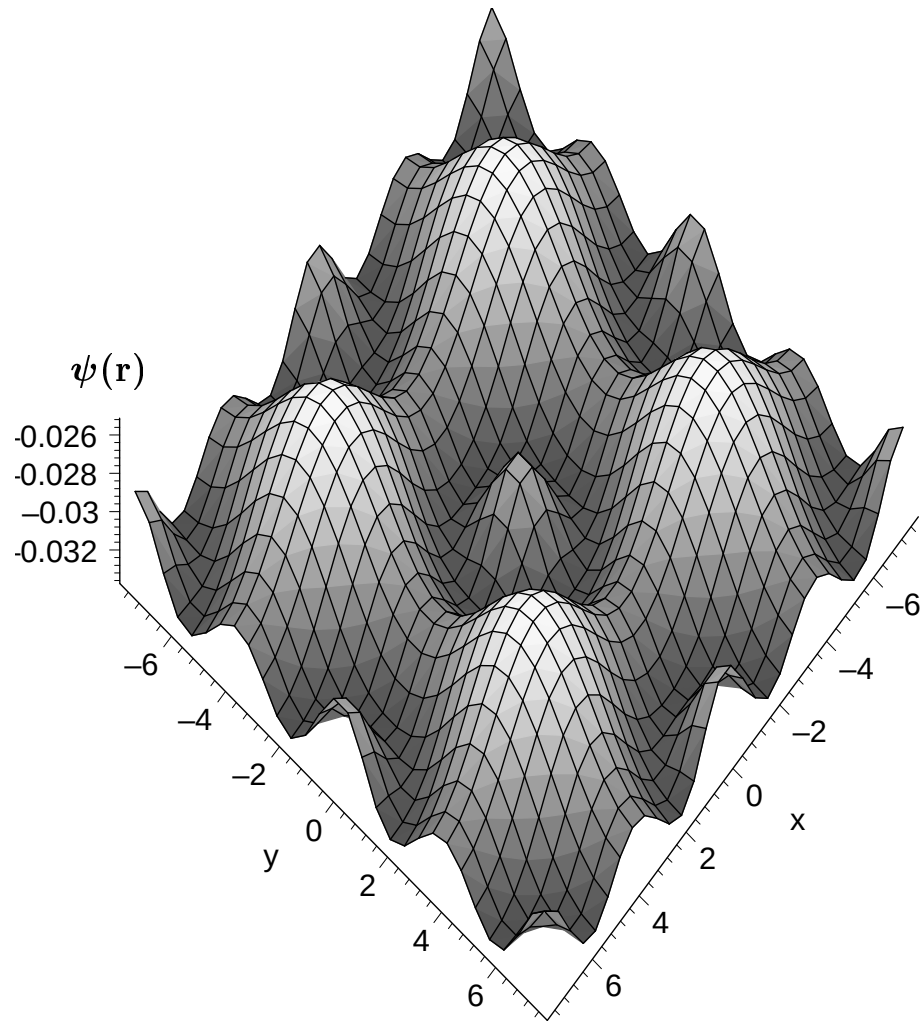


Abbildung C.1: Verlauf des Potentials $\psi(\mathbf{r})$ aus (C.2). Parameter: $L = 12 \text{ \AA}$, $l = 7.61 \text{ \AA}$, $z = 2 \text{ \AA}$.

In Abb. C.1 ist (C.2) mit den über (C.15) bestimmten Koeffizienten in dreidimensionaler Form dargestellt.

C.2 Modifizierte Poisson-Boltzmann Theorie

Die physikalische Grenze der Konzentration von Ionen (hydratisiert oder nicht) ist deren maximale Packungsdichte $\bar{n} = b^{-3}$, wobei die Kompressibilität der Ionensorte nicht berücksichtigt ist. Die endliche Größe der Teilchen erfordert also die Minimierung der freien Energie,

$$dF = d(U - TS), \quad (C.16)$$

also minimale inneren Energie U des Systems bei gleichzeitig maximaler Entropie S . Die Einführung eines Gitters erlaubt die Bestimmung von $S = k_B \ln(\mathcal{Z})$ über die Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \frac{N!}{(N - N^+)! N^+!} \quad (C.17)$$

wobei N die Gesamtzahl der Gitterplätze und N^+ die Anzahl der Ionen (hier Protonen) im Gitter angebe. Da $N \gg 1$ und $N^+ \gg 1$, erhält man mit Hilfe der Stirlingschen Formel

$$S = k_B \left(N^+ \ln \left(\frac{N^+}{N} \right) + (N - N^+) \ln \left(\frac{N - N^+}{N} \right) \right), \quad (C.18)$$

bzw. im Kontinuum

$$S = \frac{k_B}{b^3} \int d^3r [n^+ b^3 \ln(n^+ b^3) + (1 - n^+ b^3) \ln(1 - n^+ b^3)]. \quad (C.19)$$

Die innere Energie kann mit

$$U = \int \left\{ -\frac{\epsilon}{8\pi} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + n^+(\mathbf{r}) \nu e \psi(\mathbf{r}) + n^+(\mathbf{r}) \psi_{LJ}(\mathbf{r}) - \mu n^+(\mathbf{r}) \right\} d^3r, \quad (C.20)$$

angegeben werden, wobei μ das chemische Potential der Ionen bei der Bulk-Konzentration n_0 angibt. Die Ladungszahl ist ν . Der erste Term beschreibt die Selbstenergie des elektrischen Feldes und der zweite die elektrostatische Energie der Ionen. Der Term $n^+(\mathbf{r}) \psi_{LJ}(\mathbf{r})$ beschreibt die LJ-Wechselwirkung (mit der Porenwand). Variation von F führt zur modifizierten PB Gleichung

$$\frac{\delta F}{\delta \psi} = 0 \iff \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi \nu e}{\epsilon} n^+(\mathbf{r}), \quad (C.21)$$

$$\frac{\delta F}{\delta n^+} = 0 \iff n^+(\mathbf{r}) = \frac{n_0 \exp\left(-\frac{\nu e \psi + \psi_{LJ}}{k_B T}\right)}{1 + n_0 b^3 (\exp\left(-\frac{\nu e \psi + \psi_{LJ}}{k_B T}\right) - 1)}, \quad (C.22)$$

also, mit dimensionslosem Potential $\Phi = e\psi/k_B T$ und $\Phi_{LJ} = \psi_{LJ}/k_B T$,

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -\kappa^2 \frac{\exp(-\nu\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_{LJ}(\mathbf{r}))}{1 - \alpha + \alpha \exp(-\nu\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_{LJ}(\mathbf{r}))}, \quad (\text{C.23})$$

wobei $\alpha = n_0 b^3$ und $\kappa^2 = 4\pi l_B \nu n_0$. Im Falle ebener Wände mit homogener Ladungsverteilung hängt Φ und Φ_{LJ} lediglich von der Koordinate z entlang des Porenquerschnitts ab.

C.3 Approximative analytische Lösung

Durch Einteilung von $[0, -L/2]$ in drei Teilintervalle können in diesen jeweils Näherungslösungen von (C.23) erhalten werden:

1. $z \in [0, \sigma_{LJ}]$: Hier ist $\Phi_{LJ} \gg \Phi$ und Entwicklung nach dem Exponentialterm ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi_1}{dz^2} &= -\frac{\kappa^2}{1 - \alpha} e^{-\nu\Phi_1 - \Phi_{LJ}} \\ \Leftrightarrow \frac{d^2 \zeta}{dz^2} &= \frac{\kappa^2}{1 - \alpha} e^{-\zeta} \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

wobei das Potential in diesem Teilintervall mit Φ_1 bezeichnet ist. Auf der linken Seite wurde Φ_1 durch ζ ersetzt, wobei vorausgesetzt ist, daß Φ_{LJ} höchstens eine in z lineare Funktion ist. Abbildung C.2 zeigt das durch eine lineare Funktion angenäherte Lennard-

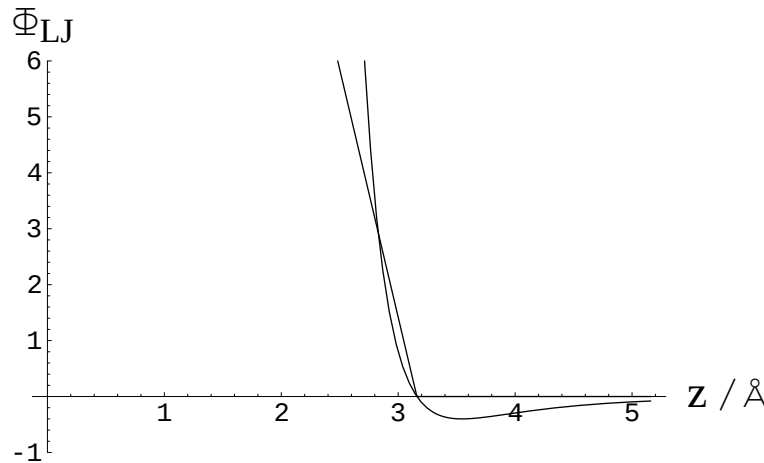


Abbildung C.2: Ein Standard 12-6-LJ-Potential ($\epsilon/k_B T = 0.4, \sigma_{LJ} = 3.16 \text{ \AA}$) mit linearer Approximation $\Phi_{LJ}(z) = v_0 - z v_0 / \sigma_{LJ}$, $v_0 = 28$.

Jones-Potential. Durch den stark repulsiven Anteil des LJ-Potentials hat die Wahl von v_0 bei nicht zu kleinen Werten auf den Verlauf der Lösungskurve Φ wenig Einfluß. Aus (C.24) folgt

$$\frac{1}{2} \frac{d\zeta}{dz} \left(\frac{d\zeta}{dz} \right)^2 = -\frac{\kappa^2}{1-\alpha} e^{-\nu\zeta} \frac{d\zeta}{dz} \quad (C.25)$$

$$\Rightarrow \frac{d\zeta}{dz} = \pm \sqrt{\frac{2\kappa^2}{\nu(1-\alpha)} \left(e^{-\nu\zeta} - e^{-\nu\zeta(0)} \right) + [\zeta'(0)]^2}. \quad (C.26)$$

In dieser Studie wird Bezug auf eine positiv geladene Elektrolytlösung (Protonen mit $\nu=+1$) mit negativ geladenen Wänden genommen, d.h. die Steigung des Potentials im Bereich $0 < z < L/2$ muß positiv sein. Die zu lösende Integralgleichung lautet also

$$\int_0^z \frac{d\zeta}{\sqrt{\frac{2\kappa^2}{\nu(1-\alpha)} e^{-\nu\zeta} + \left(\zeta'(0)^2 - \frac{2\kappa^2}{\nu(1-\alpha)} e^{-\nu\zeta(0)} \right)}} = z. \quad (C.27)$$

Je nach Vorzeichen von $\gamma = \zeta'(0)^2 - \frac{2\kappa^2}{\nu(1-\alpha)} e^{-\nu\zeta(0)}$ ergeben sich zwei Lösungen:

$$\Phi_1(z) = \begin{cases} \frac{1}{\nu} \ln \left[\cos^2 \left(\frac{\nu\sqrt{-\gamma}}{2} z \right) \left(\sqrt{-\gamma} + \left(\Phi_1'(0) - \frac{v_0}{\nu\sigma_{LJ}} \right) \tan \left(\frac{\nu\sqrt{-\gamma}}{2} z \right) \right)^2 / \right. \\ \left. \left(\gamma e^{-\nu\Phi_1(0)+v_0} \right) \right] - \frac{v_0}{\nu} \left(1 - \frac{z}{\sigma_{LJ}} \right) & , \gamma < 0 \\ \frac{2}{\nu} \ln \left[\left(\left(\Phi_1'(0) - \frac{v_0}{\nu\sigma_{LJ}} \right) / \sqrt{\gamma} - 1 \right) \sinh \left(\frac{\nu\sqrt{\gamma}}{2} z \right) + e^{\frac{\nu\sqrt{\gamma}}{2} z} \right] \\ + \Phi_1(0) - \frac{v_1}{\nu} z & , \gamma > 0. \end{cases} \quad (C.28)$$

γ hängt vom Ionenradius b und der noch Unbekannten n_0 ab. Für kleine Ionenradien b folgt meist die zweite Lösung. Die noch zu bestimmende Größe n_0 kann aus der einfachen PB-Gleichung vorläufig approximiert werden, was die Wahl der richtigen Gleichung für Φ_1 ermöglicht. Nach dem Gaußschen Gesetz folgt für $\Phi_1'(0)$ in dimensionslosen Einheiten

$$\Phi_1'(0) = 4\pi l_B / l^2. \quad (C.29)$$

3. $z_m \in]L/2]$: Weit entfernt von der Oberfläche ist $|\Phi_3| \ll 1$, womit sich die Debye-Hückel-Gleichung

$$\frac{d^2\Phi_3}{dz^2} = -\kappa^2(1 - z(1-\alpha)\Phi_3) \quad (C.30)$$

ergibt, mit Lösung

$$\Phi_3(z) = \frac{\kappa^2}{\kappa_D^2} + Ae^{\kappa_D z} + Be^{-\kappa_D z}, \quad (\text{C.31})$$

mit $\kappa_D = \kappa^2 \nu (1 - \alpha)$ und Konstanten A und B . Aus den Bedingungen $\Phi_3(L/2) = \Phi_3'(L/2) = 0$ folgt

$$\Phi_3(z) = \frac{\kappa^2}{\kappa_D^2} \left(1 - \cosh(\kappa_D(x - L/2)) \right). \quad (\text{C.32})$$

2. $z \in [\sigma_{\text{LJ}}, z_m]$: Für Werte $z \in [\sigma_{\text{LJ}}, z_m]$ ist eine Näherung schwieriger. Man erwartet hier jedoch eine Sättigung der Ladungsträgerkonzentration, da diese vom repulsiven LJ-Potential in diesen Bereich gedrängt werden, so daß also $e^{-\nu\Phi_2} \gg 1$ bzw. $e^{\nu\Phi_2} \ll 1$:

$$\frac{d^2\Phi_2}{dz^2} = -\frac{\kappa^2}{\alpha} + \frac{\kappa^2}{\alpha^2}(1 - \alpha)e^{\nu\Phi_2}. \quad (\text{C.33})$$

Eine analytische Lösung existiert nicht, so daß man gezwungen ist, eine weitere Vereinfachung vorzunehmen:

$$\frac{d^2\Phi_2}{dz^2} = -\frac{\kappa^2}{\alpha}, \quad (\text{C.34})$$

mit Lösung

$$\Phi_2(z) = \Phi_2(\sigma_{\text{LJ}}) + \Phi_2'|_{\sigma_{\text{LJ}}}(z - \sigma_{\text{LJ}}) - \frac{\kappa^2}{2\alpha}(z - \sigma_{\text{LJ}})^2. \quad (\text{C.35})$$

Hierin sind z_m und $\Phi_2'|_{\sigma_{\text{LJ}}}$ Unbekannte. Zusammen mit n_0 und $\Phi_1(0)$ werden sie aus den Bedingungen der Stetigkeit der Potentiale und deren Ableitungen an den Punkten σ_{LJ} und x_m ermittelt. Zur Bestimmung von $\Phi_2(\sigma_{\text{LJ}})$ kann die aus Symmetriegründen folgende Bedingung der verschwindenden Ableitung an der Stelle $L/2$ herangezogen werden. Außerdem kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit das Potential bei $L/2$ zu Null gewählt werden. Einmalige Integration von (C.23) im Bereich σ_{LJ} bis $L/2$ mit den obigen Annahmen ergibt

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{d\Phi_2}{dz} \right)^2 \right]_{\sigma_{\text{LJ}}}^{L/2} &= \frac{2\kappa^2}{\nu\alpha} \left[\ln \left(1 - \alpha + \alpha e^{-\nu\Phi_2(z)} \right) \right]_{\sigma_{\text{LJ}}}^{L/2} \\ \Leftrightarrow \Phi_2'(\sigma_{\text{LJ}})^2 &= \frac{2\kappa^2}{\nu\alpha} \ln \left(1 - \alpha + \alpha e^{-\nu\Phi_2(\sigma_{\text{LJ}})} \right) \\ \Leftrightarrow \Phi_2(\sigma_{\text{LJ}}) &= \frac{1}{\nu} \left[\ln \alpha - \ln \left(e^\xi - 1 + \alpha \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{C.36})$$

mit $\xi = \Phi'(\sigma_{\text{LJ}})^2 \nu \alpha / (2\kappa^2)$.

Die vier Unbekannten $\Phi_1(0)$, $\Phi_2(\sigma_{\text{LJ}})$, n_0 und x_m sind numerisch aus den transzendenten Gleichungen

$$\begin{aligned}\Phi_1(\sigma_{\text{LJ}}) &= \Phi_2(\sigma_{\text{LJ}}), & \Phi_1'(\sigma_{\text{LJ}}) &= \Phi_2'(\sigma_{\text{LJ}}), \\ \Phi_2(x_m) &= \Phi_3(x_m), & \Phi_2'(x_m) &= \Phi_3'(x_m)\end{aligned}$$

zu bestimmen.

C.3.1 Ergebnisse

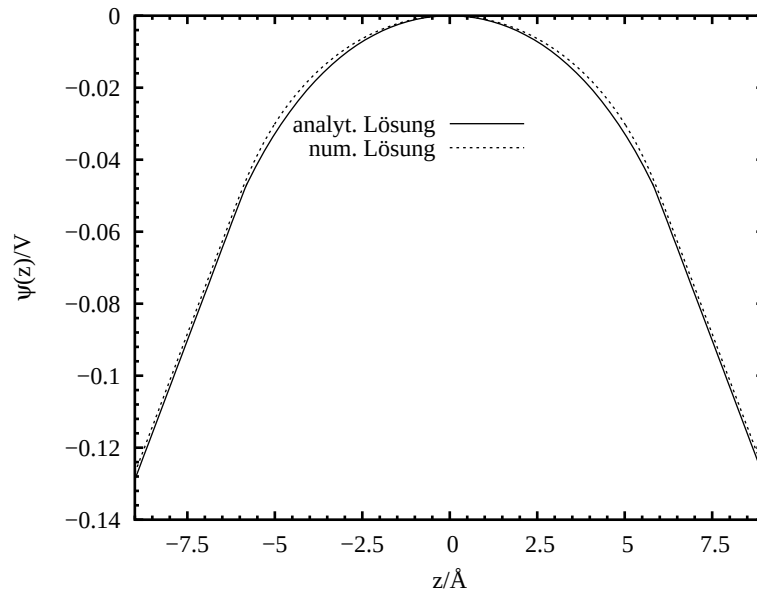


Abbildung C.3: Aus approximierter MPB-Gleichung analytisch berechnetes Potential einer Pore im Vergleich zur numerischen Lösung. Parameter: $L = 18 \text{ \AA}$, $l = 9.5 \text{ \AA}$, $\epsilon = \epsilon_{\text{p}} = 78$, $\sigma_{\text{LJ}} = 3.16 \text{ \AA}$, $b = 3.1 \text{ \AA}$, $v_0 = 28$.

Die Abbildungen C.3 und C.4 zeigen die in den verschiedenen Teilabschnitten erhaltenen Lösungen der obigen Potentialgleichungen bzw. die sich daraus ergebenden Ladungskonzentrationen im Vergleich zur numerischen Lösung. Trotz der teilweise stark vereinfachten Näherungen ist eine recht gute Übereinstimmung gegeben. Für die Parameterwahl von $\bar{n} = 55.6 \text{ M}$ (entspricht $b = 3.1 \text{ \AA}$) und einer Ladungszahl von $\nu = 1$ ergeben sich folgende Werte: $\kappa_{\text{D}}^{-1} = 3.4 \text{ \AA}$, $x_m = 3.2 \text{ \AA}$, $n_0 = 1.66 \text{ M}$, $\Phi_2'(\sigma_{\text{LJ}}) = 0.93$ und $\Phi_1(0) = -0.13 \text{ V}$. Der größte Fehler ergibt sich aus der Tatsache, daß die Bedingung $\kappa_{\text{D}}^{-1} < x_m$ nicht erfüllt ist, so daß es keinen Überlapp der Bereiche 2 und 3 gibt. Der Bereich 3 (Debye-Hückel-Näherung) reicht somit zu weit. An der Schnittstelle x_m ergibt sich für Φ_3 betragsmäßig

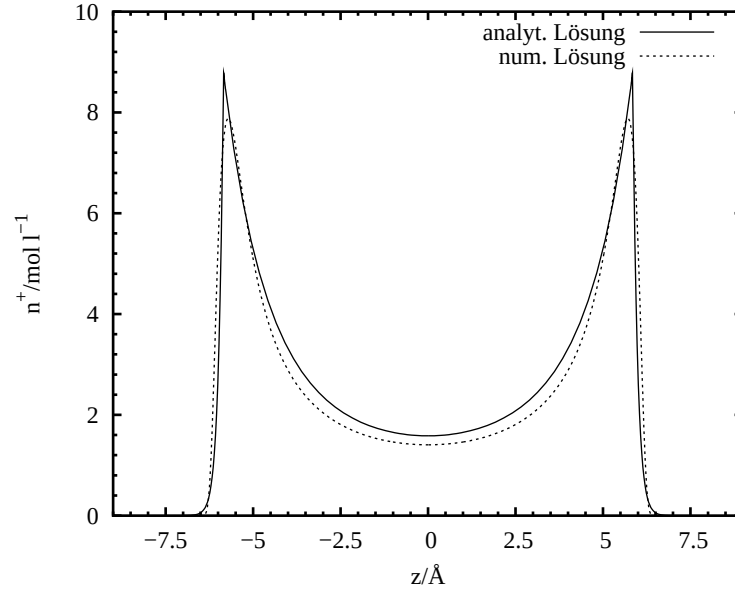


Abbildung C.4: Die aus den Potentialen aus Abb. C.3 sich ergebenden Ladungsträgerkonzentrationen entlang des Porenquerschnitts. Die vereinfachende Annahme eines linearen LJ-Potential ist am spitzen Peak bei $z = \sigma_{\text{LJ}}$ zu erkennen.

ein Wert von 1.8, d.h. deutlich größer als 1, womit der Kurvenverlauf in einem Teilbereich rechts von x_m nur schlecht angenähert wird.

Einsetzen der erhaltenen approximativen Lösungen für das Potential in die exakte Gleichung für Ladungsneutralität,

$$1 = l^2 \left(\int_0^{\sigma_{\text{LJ}}} n^+(\zeta(z)) dz + \int_{\sigma_{\text{LJ}}}^{x_m} n^+(\Phi_2(z)) dz + \int_{x_m}^{L/2} n^+(\Phi_3(z)) dz \right), \quad (\text{C.37})$$

mit

$$n(\Phi) = \frac{n_0 e^{-\nu\Phi}}{1 - \alpha + \alpha e^{-\nu\Phi}}$$

ergibt für das Beispiel aus Abb. C.4 eine Abweichung von 5% von 1. Dies bestätigt eine hinreichende Genauigkeit der Näherungen in den Teilintervallen.

Literaturverzeichnis

- [1] N. AGMON. „The Grotthuss Mechanism.“ *Chem. Phys. Lett.*, **244**: 456–462 (1995).
- [2] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, New York (1987).
- [3] M.P. ALLEN und D.J. TILDESLEY. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, New York, Oxford (1987).
- [4] H. C. ANDERSEN. „Molecular Dynamics Simulations At Constant Pressure And/or Temperature.“ *J. Chem. Phys.*, **72**: 2384–93 (1980).
- [5] P. W. ATKINS. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, 4. Aufl. (1990).
- [6] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, A. DI NO-
LA und J. R. HAAK. „Molecular dynamics with coupling to an external bath.“
J. Chem. Phys., **81**: 3684–3690 (1984).
- [7] N. BJERRUM. „Structure and properties of ice.“ *Science*, **115**: 385–390 (1952).
- [8] I. BORUKHOV, D. ANDELMAN und H. ORLAND. „Steric effects in electrolytes: a
modified Poisson-Boltzmann equation.“ *Phys. Rev. Lett.*, **79**: 435–438 (1997).
- [9] I. BORUKHOV, D. ANDELMAN und H. ORLAND. *Electrochim. Acta*, **46**: 221 (2000).
- [10] F. N. BÜCHI, G. G. SCHERER und A. WOKAUN (Hg.). *1st European PEFC
Forum, 2-6 July, Lucerne, Switzerland*. European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf,
Switzerland (2001).
- [11] M. CAPPADONIA, J. W. ERNING, S. M. S. NIAKI und U. STIMMING. „Conduc-
tance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content.“
Solid State Ionics, **77**: 65–69 (1995).
- [12] M. CAPPADONIA, A. A. KORNYSHEV, S. KRAUSE, A. M. KUZNETSOV und
U. STIMMING. „Low-temperature proton transport in clathrates.“ *J. Chem. Phys.*,
101: 7672–7682 (1994).
- [13] R. CAR und M. PARRINELLO. „Unified Approach for Molecular Dynamics and
Density-Functional Theory.“ *Phys. Rev. Lett.*, **55**: 2471–2474 (1985).

- [14] A. CHERSTVY. *Interaction, recognition and condensation of DNA duplexes*. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (2002).
- [15] N.I. CHRISTOU, J.S. WHITEHOUSE, D. NICHOLSON und N.G. PARSONAGE. „A Monte Carlo study of fluid water in contact with structureless walls.“ *J.C.S. Faraday Symposium*, **16**: 139–149 (1981).
- [16] P. COMMER, , A. G. CHERSTVY, E. SPOHR und A. A. KORNYSHEV. „The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes.“ *Fuel Cells*, **2**: 127–136 (2003).
- [17] P. COMMER und E. SPOHR. „Molekulardynamik-Simulationen von zylindrischen Nafion-Poren.“ to be published.
- [18] G. CORONGIU. „Molecular dynamics simulation for liquid water using a polarizable and flexible potential.“ *Int. J. Quant. Chem.*, **42**: 1209–1235 (1992).
- [19] M. CUMA, U. W. SCHMITT und G. A. VOTH. „A multi-state empirical valence bond model for acid base chemistry in aqueous solution.“ *Chem. Phys.*, **258**: 187–1999 (2000).
- [20] S. W. DE LEEUW, J. W. PERRAM und E. R. SMITH. „Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants.“ *Proc. R. Soc. Lond. A*, **373**: 27–56 (1980).
- [21] R. R. DOGONADZE und A. M. KUZNETSOV. „Theory of Charge Transfer Kinetics at Solid-Polar Liquid Interfaces.“ *Prog. in Surface Science*, **6**: 1 (1975).
- [22] H. DOHLE. *Entwicklung und Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen*. Dissertation, RWTH Aachen (März 2000). Abschnitt 2.5.2.
- [23] H. DOHLE, J. MERGEL, H. SCHMITZ und D. STOLTEN. „Development of a 2.5 kW class DMFC Stack.“ In: *Fuel Cell Seminar 2002* (18-21.11.02 2002).
- [24] H. DOHLE, H. SCHMITZ, J. MERGEL und D. STOLTEN. „Development of a compact 500W-class Direct Methanol Fuel Cell Stack.“ *J. Power Sources*, **106**: 313–323 (2002).
- [25] B. DREYFUS, G. GEBEL, P. ALDEBERT, M. PINERI, M. ESCOUBES und M. THOMAS. „Distribution of the micelles in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments.“ *J. Phys. (France)*, **51**: 1341 (1990).
- [26] M. EIGEN. „Protonenübertragung, Säure-Base-Katalyse und Enzymatische Hydrolyse. 1. Elementarvorgänge.“ *Angew. Chem.*, **75**: 489 (1963).
- [27] M. EIGEN und L. DE MAEYER. „Self-Dissociation and Protonic Charge Transport in Water and Ice.“ *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **A 247**: 505–533 (1958).
- [28] M. EIGEN und E. WICKE. „The thermodynamics of electrolytes at higher concentrations.“ *J. Phys. Chem.*, **58**: 702–714 (1954).

- [29] M. EIKERLING. *Theoretische Modellierung der elektrophysikalischen Eigenschaften, der Struktur und Funktion von Niedertemperatur-Ionenaustauschmembranen*. Dissertation, TU München (1999).
- [30] M. EIKERLING und A. A. KORNYSHEV. „Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane.“ *J. Electroanal. Chem.*, **502**: 1–14 (2001).
- [31] M. EIKERLING, A. A. KORNYSHEV, A. M. KUZNETSOV, J. ULSTRUP und S. WALBRAN. „Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes.“ *J. Phys. Chem. B*, **105**: 3646–3662 (2001).
- [32] M. EIKERLING, S. J. PADDISON und T. A. ZAWODZINSKI JR. „Molecular orbital calculations of proton dissociation and hydration of various acidic moieties for fuel cell polymers.“ *J. New. Mat. Electr. Sys.*, **5**: 15–23 (2002).
- [33] M. ELSTNER, D. POREZAG, G. JUNGNICHEL, J. ELSNER, M. HAUGK, TH. FRAUENHEIM, S. SUHAI und G. SEIFERT. „Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties.“ *Phys. Rev. B*, **58**: 7260 (1998).
- [34] J. J. ERPENBECK und W. W. WOOD. *Statistical Mechanics, Part B: Time-Dependent Processes*. Plenum, Amsterdam (1977).
- [35] D. J. EVANS und G. P. MORRISS. „Non-Newtonian Molecular-Dynamics.“ *Comput. Phys. Rep.*, **1**: 297–343 (1984).
- [36] R. P. FEYNMAN und A. R. HIBBS. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw-Hill, New York (1965).
- [37] G. GEBEL und J. LAMBARD. „Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Inomer Membranes.“ *Macromolecules*, **30**: 7914 (1997).
- [38] M. GEBERT. *Entwicklung einer Benchmarking-Methodik für Kostenanalysen möglicher Herstellprozesse von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen*. Dissertation, RWTH Aachen (2004).
- [39] A. GIERER und K. WIRTZ. „Anomale H^+ und OH^- -Ionenbeweglichkeit in Wasser.“ *Ann. Physik*, **6**: 257–304 (1949).
- [40] T. D. GIERKE, G. E. MUNN und F. C. WILSON. „The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide-Angle and Small-Angle X-Ray Studies.“ *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **19**: 1687–1704 (1981).
- [41] V. I. GORDELIY. *Neutron scattering investigations of the structure of polymer electrolyte membrane for fuel cell applications*. Techn. Ber., Dept of Molecular and Biological Physics, Moscow Institute for Physics and Technology (2001) (9 2001).
- [42] S. GOTTESFELD und T. A. ZAWODZINSKI. „Polymer Electrolyte Fuel Cells.“ In: R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb und C. W. Tobias (Hg.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Bd. 5, S. 195–301, Weinheim (1997). Wiley-VCH.

- [43] YU. YA. GUREVICH und YU. I. KHARKATS. *Dokl Akad. Nauk SSSR*, **229**: 367 (1976).
- [44] J. W. HALLEY, J. R. RUSTAD und A. RAHMAN. „A Polarizable and Dissociating Molecular Dynamics Model For Liquid Water.“ *J. Chem. Phys.*, **98**: 4110 (1993).
- [45] M. P. HOGARTH und T. R. RALPH. „Catalysis for Low Temperature Fuel Cells.“ *Platinum Metals Rev.*, **46**: 146–164 (2002).
- [46] J. H. IRVING und J. G. KIRKWOOD. „The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics.“ *J. Chem. Phys.*, **19**: 817–829 (1950).
- [47] E. KAMKE. *Gewöhnliche Differentialgleichungen I, Lösungsmethoden und Lösungen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1967).
- [48] A. KOHLMAYER. *Computersimulationen von Wasserensembles unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit*. Diplomarbeit, Universität Ulm (April 1995).
- [49] A. A. KORNYSHEV, A. M. KUZNETSOV, J. ULSTRUP und U. STIMMING. „Medium Effects on Elementary Charge Transfer Processes in Liquid and Solid Environments.“ *J. Phys. Chem. B*, **101**: 5917–5935 (1997).
- [50] A. A. KORNYSHEV und M. A. VOROTYNTSEV. *Electrochim. Acta*, **26**: 303 (1981).
- [51] K.-D. KREUER. In: P. Colomban (Hg.), *Proton Conductors*, S. 474, Cambridge (1992). Cambridge University Press.
- [52] A. M. KUZNETSOV. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*. Gordon & Breach, Reading (1995).
- [53] A. M. KUZNETSOV. *Charge Transfer in Chemical Reaction Kinetics*. Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [54] K. LEDJEFF. *Brennstoffzellen*. C. F. Müller, Heidelberg (1995).
- [55] C.Y. LEE, J.A. MCCAMMON und P.J. ROSSKY. „The Structure of Liquid Water at an Extended Hydrophobic Surface.“ *J. Chem. Phys.*, **80**: 4448–4455 (1985).
- [56] S. H. LEE und P.J. ROSSKY. „A Comparison of the Structure and Dynamics of Liquid Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces - a Molecular Dynamics Simulation Study.“ *J. Chem. Phys.*, **100**: 3334 (1994).
- [57] V. HLAVACEK M. KUBICEK. *Numerical Solution of Nonlinear Boundary Value Problems with Applications*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 07632 (1983).
- [58] C.J. MUNDY M. TUCKERMAN und G.J. MARTYNA. „On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systemsllen.“ *EUROPHYS LETT*, **45**: 149–155 (1999).
- [59] R. MARCUS. „On the energy of oxidation-reduction reactions involving electron transfer.“ *J. Chem. Phys.*, **24**: 966 (1956).

- [60] D. MARX, M. E. TUCKERMAN, J. HUTTER und M. PARRINELLO. „The nature of the hydrated excess proton in water.“ *Nature*, **397**: 601–604 (1999).
- [61] D. MARX, M. E. TUCKERMAN und M. PARRINELLO. „Solvated Excess Protons in Water: quantum effects on the hydration structure.“ *J. Phys.: Cond. Matter.*, **12**: A153–A159 (2000).
- [62] S. L. MAYO, B. D. OLAFSON und W. A. GODDARD. „Dreiding: a generic force field for molecular simulations.“ *J. Phys. Chem.*, **94**: 8897–8709 (1990).
- [63] W. MUENCH, K.-D. KREUER, G. SEIFERT und J. MAIER. „Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO₃, BaZrO₃, SrTiO₃, and CaTiO₃ using quantum molecular dynamics.“ *Solid State Ionics*, **136-137**: 183–189 (2000).
- [64] W. MÜNCH, K.-D. KREUER, W. SILVESTRI, J. MAIER und G. SEIFERT. „The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study.“ *Solid State Ionics*, **145**: 437–443 (2001).
- [65] J. F. NAGLE. *Proton Transfer in Hydrogen Bonded Systems*. Plenum, New York, Florida 32887 (1992).
- [66] M. D. NEWTON. „Ab initio studies of the hydrated H₃O⁺ ion. II. The energetics of proton motion in higher hydrates (n=3–5).“ *J. Chem. Phys.*, **67**: 5535 (1977).
- [67] M. D. NEWTON und S. EHRENBERG. „Ab initio studies on the structures and energetics of inner- and outer-shell hydrates of the proton and the hydroxide ion.“ *J. Am. Chem. Soc.*, **93**: 4971–4990 (1971).
- [68] S. NOSE. „A Md Method For Simulations Of The Canonical Ensemble.“ *Mol. Phys.*, **52**: 255–68 (1984).
- [69] S. NOSÉ. „A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble.“ *Mol. Phys.*, **52**: 255–268 (1984).
- [70] S. NOSE. „A Unified Formulation Of The Constant Temperature Molecular Dynamics Method.“ *J. Chem. Phys.*, **81**: 511–519 (1984).
- [71] S. NOSE und M. L. KLEIN. „Constant pressure molecular dynamics for molecular systems.“ *Mol. Phys.*, **50**: 1055–1076 (1983).
- [72] S. J. PADDISON und R. PAUL. „The nature of proton transport in fully hydrated Nafion.“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**: 1158–1163 (2002).
- [73] S. J. PADDISON, R. PAUL und T. A. ZAWODZINSKI, JR. „A Statistical Mechanical Model of Proton and Water Transport in a Proton Exchange Membrane.“ *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 617–626 (2000).
- [74] S. J. PADDISON, L. R. PRATT, T. ZAWODZINSKI und D. W. REAGOR. „Molecular Modeling of trifluoromethanesulfonic acid for solvation theory.“ *Fluid Phase Equil.*, **150-151**: 235–243 (1998).

- [75] S. J. PADDISON und T. ZAWODZINSKI JR. „Molecular modeling of the pendant chain in Nafion.“ *Solid State Ionics*, **113-115**: 333–340 (1998).
- [76] STEPHEN J. PADDISON, REGINALD PAUL und KLAUS-DIETER KREUER. „Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes.“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**: 1151–1157 (2002).
- [77] G. PALINKAS, E. HAWLICKA und K. HEINZINGER. „A Molecular Dynamics Study Of Liquid Methanol With A Flexible Three-Site Mode.“ *J. Phys. Chem.*, **91**: 4334 (1987).
- [78] G. PALINKAS, E. HAWLICKA und K. HEINZINGER. „Molecular dynamics simulations of water-methanol mixtures.“ *Chem. Phys.*, **158**: 65–76 (1991).
- [79] M. PARRINELLO und A. RAHMAN. „Crystal-Structur and Pair Potentials - A Molecular-Dynamics Study.“ *Phys. Rev. Lett.*, **45**: 1196–1199 (1980).
- [80] S. I. PEKAR. *Untersuchungen über Elektronentheorie der Kristalle*. Akademie Verlag, Berlin (1954).
- [81] D. PROEZAG, TH. FRAUENHEIM, TH. KÖHLER, G. SEIFERT und R. KASCHNER. „Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon.“ *Phys. Rev. B*, **51**: 12947 (1995).
- [82] B. RODMACQ, J. M. COEY, M. ESCOUBES, E. ROCHE, R. DUPLESSIX, F. VOLINO, A. EISENBERG und M. PINERI. „Ion Transfer in Ion-exchange and Membrane Materials.“ In: S. P. Rowland (Hg.), *Water in Polymers*, Bd. 127 von *ACS Symposium Series*, S. Chap. 29, Washington, DC (1980). American Chemical Society.
- [83] K.-H. ROHE. *Elektronik für Physiker*. Teubner Verlag, Stuttgart, 3. Aufl. (1986).
- [84] M. SAKURAI, H. TAMAGAWA, K. ARIGA, T. KUNITAKE und Y. INOUE. „Molecular Dynamics Simulation of Water between Hydrophobic surfaces. Implication for the Long-Range Hydrophobic Force.“ *Chem. Phys. Lett.*, **289**: 567–571 (1998).
- [85] W. SCHMICKLER. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg, Braunschweig (1996). Kap. 4.2.
- [86] U. W. SCHMITT und G. A. VOTH. „Multistate Empirical Valence Bond Model for Proton Transport in Water.“ *J. Phys. Chem. B*, **102**: 5547–5551 (1998).
- [87] U. W. SCHMITT und G. A. VOTH. „The computer simulation of proton transport in water.“ *J. Chem. Phys.*, **111**: 9361–9381 (1999).
- [88] D. SEELIGER. *Computersimulation von protonierten Wasser/Nafion-Systemen*. Diplomarbeit, Universität Ulm (October 2003).
- [89] R. SONNENSCHNIG und K. HEINZINGER. „A molecular-dynamics study of water between Lennard-Jones walls.“ *Chem. Phys. Lett.*, **102**: 550–554 (1983).
- [90] E. SPOHR, P. COMMER und A. A. KORNYSHEV. „Enhancing Proton Mobility in Polymer Electrolyte Membranes: Lessons from Molecular Dynamics Simulations.“ *J. Phys. Chem. B*, **106**: 10560 (2002).

- [91] M. SPRIK und M. L. KLEIN. „A Polarizable Model For Water Using Distributed Charge Sites.“ *J. Chem. Phys.*, **89**: 7556 (1988).
- [92] F. H. STILLINGER und C. W. DAVID. „Polarization Model For Water and Its Ionic Dissociation Products.“ *J. Chem. Phys.*, **69**: 1473 (1978).
- [93] K. TOUKAN und A. RAHMAN. „Molecular-Dynamics Study Of Atomic Motions In Water.“ *Phys. Rev. B*, **31**: 2643 (1985).
- [94] M. TUCKERMAN, K. LAASONEN, M. SPRIK und M. PARRINELLO. „Ab Initio Molecular Dynamics Simualtion of the Solvation and Transport of H_3O^+ and OH^- Ions in Water.“ *J. Phys. Chem.*, **99**: 5749 (1995).
- [95] M. E. TUCKERMAN. „Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications.“ *J. Phys. Chem. B*, **104**: 159–178 (2000).
- [96] M. E. TUCKERMAN, Y. LIU, G. CICCOTTI und G. J. MARTYNA. „Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles ot non-Hamiltonian systems.“ *J. Chem. Phys.*, **115**: 1678–1702 (2001).
- [97] M.E. TUCKERMAN, D. MARX, M.L. KLEIN und M. PARRINELLO. „On The Quantum Nature Of The Shared Proton In Hydrogen Bonds.“ *Science*, **275**: 817–820 (1997).
- [98] A. VISHNYAKOV und A. V. NEIMARK. „Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol.“ *J. Phys. Chem. B*, **104**: 4471–4478 (2000).
- [99] A. VISHYNAKOV und A. V. NEIMARK. „Molecular Dynamics Simulation of Microstructure and Molecular Mobilities in Swollen Nafion Membranes.“ *J. Phys. Chem. B*, **105**: 9586–9594 (2001).
- [100] A. VISHYNAKOV und A. V. NEIMARK. „Molecular Dynamics Simulation of Nafion Oligomer Solvation in Equimolar Methanol-Water Mixture.“ *J. Phys. Chem. B*, **105**: 7830–7834 (2001).
- [101] F. VOLINO, M. PINERI, A. J. DIANOUX und A. DE GEYER. „Water Mobility in a Water-soaked Nafion Membrane: A High-resolution Neutron Quasielastic Study.“ *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **20**: 481–496 (1982).
- [102] C. J. D. VON GROTHUS. „Mémoire sur la décomposition de l’eau et des corps qu’elle tien en dissolution à l’aide de l’électricité galvanique.“ *Ann. Chim.*, **LVIII**: 54 (1806).
- [103] M. A. VOROTYNTSEV und A. A. KORNYSHEV. *Dokl Akad. Nauk SSSR*, **230**: 631 (1976).
- [104] R. VUILLEUMIER und D. BORGIS. „An extended empirical valence bond model for describing proton transfer in $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters and liquid water.“ *Chem. Phys. Lett.*, **284**: 71–77 (1998).
- [105] S. WALBRAN und A. A. KORNYSHEV. „Proton Transport in Polarizable Water.“ *J. Chem. Phys.*, **114**: 10039–10048 (2001).

- [106] A. WALLQVIST. „Polarizable Water at a Hydrophobic Wall.“ *Chem. Phys. Lett.*, **165**: 437 (1990).
- [107] A. WARSHEL und R. WEISS. „An empirical valence bond approach for comparing reactions in solutions and in enzymes.“ *J. Am. Chem. Soc.*, **102**: 6218–6226 (1980).
- [108] R. G. WINKLER und R. HENTSCHE. „Liquid benzene confined between graphite surface. A constant pressure molecular dynamics study.“ *J. Chem. Phys.*, **99** (7): 5405–5417 (1993).
- [109] R. G. WINKLER, H. MORAWITZ und D. Y. YOON. „Novel molecular dynamics simulations at constant pressure.“ *Mol. Phys.*, **75**: 669–688 (1992).
- [110] H. L. YEAGER und A. STECK. „Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure.“ *J. Electrochem. Soc.*, **128**: 1880 (1981).
- [111] D. M. YOUNG. *Iterative Solution of Large Linear Systems*. Academic Press, Orlando, Florida 32887 (1971).
- [112] T. A. ZAWODZINSKI, C. DEROUIN, S. RADZINSKI, R. J. SHERMAN, V. T. SMITH, T. E. SPRINGER und S. GOTTESFELD. „Water Uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes.“ *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 1041–1047 (1993).
- [113] S.-B. ZHU, S. SINGH und G. W. ROBINSON. „A New Flexible/Polarizable Water Model.“ *J. Chem. Phys.*, **95**: 2791 (1991).

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3) des Forschungszentrums Jülich, geleitet von Herrn Dr. Stolten. Ihm danke ich besonders für die entgegenkommende organisatorische Unterstützung.

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Alexej Kornyshev bedanke ich mich für die Ausgabe und Betreuung der Arbeit, für die interessante Aufgabenstellung, für viele hilfreiche Anregungen sowie Kritik und nicht zuletzt für die Schaffung einer guten Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Eckhard Spohr, der als Betreuer vor Ort seine Aufgabe sehr ernst genommen hat und mir stets als kompetenter Ansprechpartner zur Verfügung stand. Seine fundierten Kenntnisse in der Molekulardynamik waren mir eine große Hilfe.

Dem Zentralinstitut für Angewandte Mathematik (ZAM) des Forschungszentrums Jülich danke ich für die bereitgestellte Rechenzeit. Bei Herrn Dr. Andrej Cherstvy bedanke ich mich für die Unterstützung in theoretischen Fragestellungen sowie interessanten Diskussionen. Herrn D. Sci. Andrej Kulikovsky danke ich für die Hilfe bei der Ausarbeitung numerischer Algorithmen.

Herrn Dr. Christoph Hartnig gilt mein Dank bei technischen Fragen zur Molekulardynamik. Besonders für seine unschätzbaren Dienste als Netzwerkadministrator möchte ich mich bei ihm bedanken. Unserem EDV-Team Herrn Stefan Beer und Herrn Andreas Maintz gilt an dieser Stelle ebenso mein Dank für technische Unterstützung.

Besonders wichtig ist es mir, an dieser Stelle meiner Mutter Ursula Commer, sowie meinem Vater Hans Commer zu danken. Ohne deren Einsatz und liebevolle Unterstützung wäre ich nicht zu dieser Arbeit gekommen.

Jülich, im September 2003