

Ispitivanje tečno-čvrstog kontakta TM jonskih tečnosti i kristalne podloge metodom molekularne dinamike

U ovom radu ispitana je uticaj određenih faktora na tečno-čvrsti kontakt jonske tečnosti i podloge. Za jonsku tečnost korišćen je TM model (Tail Model – model sa repom) koji se sastoji od anjona i katjona povezanog sa neutralnim repom. Jednoslojna podloga ima kristalnu strukturu pravilne FCC (Face centered Cubic) 111 rešetke. Faktori koji su ispitani su asimetrija unutar jonske tečnosti, uticaj međusobne LJ (Lennard-Jones) interakcije između kristalne podloge i tečnosti, kao i uticaj početnog oblika kapljice jonske tečnosti. Posmatrana su dva početna oblika: sfera i kocka. Podloga je elektroneutralna, i Kulonova interakcija ne utiče direktno na tečno-čvrsti kontakt. Indirektni uticaj Kulonove interakcije manifestuje se kroz interakciju anjona i katjona unutar same tečnosti. Uticaj ovih faktora se izražava kroz promenu kohezije i adhezije. Ova promena se demonstrira promenom ugla kvašenja, pomoću kojeg su i izvedeni zaključci o uticaju ispitanih faktora.

Teorijski uvod

Jonske tečnosti su tečnosti organskih soli visoke asimetrije. Asimetrija potiče od velike razlike u veličini anjona i katjona, kao i od postojanja neutralnog repa povezanog sa katjom. Posledice te asimetrije su niska temperatura topljenja i nemogućnost formiranja kristalne strukture (Dašić *et al.* 2019; Hayes *et al.* 2010). Tečnosti koje ćemo koristiti, po asimetriji liče na $[BMIM]^+[PF_6]^-$ i $[BMIM]^+[TFSI]^-$ jonske tečnosti. Kod $[BMIM]^+[PF_6]^-$ se očekuje potpuno, a

kod $[BMIM]^+[TFSI]^-$ delimično kvašenje (Beattie *et al.* 2013; Bou-Malham i Bureau 2010; Wang i Priest 2013). Zbog mogućnosti varijacije velikog broja parametara u strukturi jonske tečnosti, postoji veliki broj različitih jonskih tečnosti. Procenjuje se da je taj broj reda veličine 10^{18} (Dold *et al.* 2013). Kvašenje ovih tečnosti potpuno varira u zavisnosti od vrste tečnosti i podloge koju ona kvasi. Parametri za koje ispitujemo uticaj na kvašenje su odnos veličina katjona, anjona i repova, jačina interakcije sa podlogom i početni oblik kapljice. Za simulacije interakcije nije bitna realna veličina atoma, već njihov Van der Valsov (VDW) radijus. To je prečnik sfere do čije površine najbliže može doći drugi atom.

Jedna vrsta interakcije do koje dolazi u simulacijama je Lenard-Džonsova interakcija (Lennard-Jones), u oznaci LJ interakcija (slika 1). Ona predstavlja pojednostavljen matematički model (1) međuatomskog potencijala. Ovako interaguju svi tipovi atoma u simulaciji. Ovaj potencijal zavisi od rastojanja između atoma i njihovih VDW radijusa. Sastoji se iz odbojnog i privlačnog dela (Dašić *et al.* 2019):

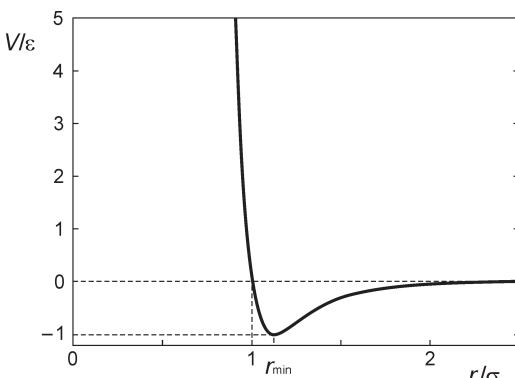
$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

gde se prvi član odnosi na odbijanje, a drugi na privlačenje. Oznake su sledeće:

ϵ – dubina potencijala. Što je dublji potencijal to je jača interakcija (i odbojna i privlačna). U simulaciji postoje dva različita

Aleksandar Filipović (2002), Kragujevac,
učenik 2. razreda Prve kragujevačke gimnazije
Matej Vučković (2002), Beograd, učenik 2.
razreda Treće beogradske gimnazije

MENTOR: dr Miljan Dašić, Institut za Fiziku,
Beograd



Slika 1. Grafik zavisnosti odnosa potencijala i maksimalne dubine potencijala od odnosa rastojanja i srednjeg VDW radijusa čestica

Figure 1. Graph depicting the dependency of the ratio between potential and maximal potential depth and the ratio of distance and average VDW radius of particles

ϵ parametra. Jedan se odnosi na interakciju svih atoma unutar tečnosti (ϵ_{II}), a drugi na interakciju atoma tečnosti sa atomima podloge (ϵ_{IP}).

σ – rastojanje između atoma na kojem je potencijal jednak 0; jednako aritmetičkoj sredini VDW radijusa atomske vrste koje interaguju.

r – rastojanje između atoma

V – potencijal

r_{min} – rastojanje na kom je potencijal najdublji.

Rastojanje r_{min} na kom je potencijal najdublji iznosi $\frac{1}{2^6} \sigma$.

Prvlačni deo nadjačava odbjoni dokle god je r veće od σ . Kada je r jednako σ ovi delovi su jednaki i potencijal je jednak 0. Odbojni deo dolazi do izražaja kada r postane manje od σ .

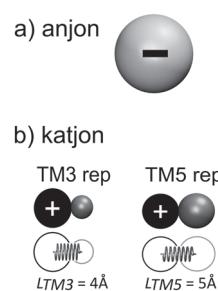
Osim Lenard-Džonsove, postoji i Kulonova interakcija (2). Do nje dolazi samo kod interakcije dve nanelektrisane čestice. U našem sistemu to su anjoni i katjoni. Za njihovo nanelektrisanje uzeto je elementarno nanelektrisanje jednog elektrona:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2)$$

Cilj ispitivanja je određivanje uticaja vrste tečnosti (odnosno asimetrije u tečnosti) na kvašeњe podloge. Takođe se razmatra i uticaj Lenard-Džonsove interakcije koji se ispituje variranjem ϵ_{IP} parametra. Još jedan faktor koji je ispitana je početni oblik jonske kapljice, pri čemu su razmatrana dva slučaja: sfera i kocka.

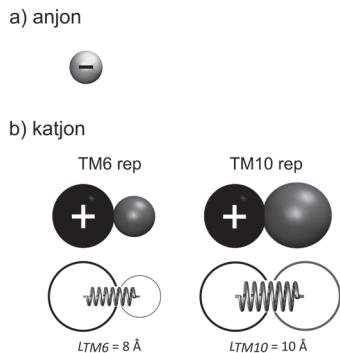
Model

U radu će biti ispitana dva različita modela TM jonske tečnosti. Razlika između ovih modela je u tipu asimetrije. Za čvrstu podlogu korišćen je jedan model kristalne strukture. Model je sličan onome u referentnom radu Rozarija, Kapoce i saradnika (Capozza *et al.* 2015).



Slika 2. Šematski prikaz molekula anjona (a) i katjona (b) u I TM modelu. Anjon je predstavljen kao sferna čestica sa prečnikom $\sigma_A = 10 \text{ \AA}$. Molekul katjona se sastoji od nanelektrisane glave sa prečnikom $\sigma_C = 5 \text{ \AA}$ i neutralnog repa. Radi lakšeg analiziranja smatraćemo samo glavu katjona kao katjon. Katjon i rep su povezani oprugom dužine $L = (\sigma_C + \sigma_T)/2$. Veličine repova za TM-3 i TM-5 jonske tečnosti su redom 3 i 5 angstroma.
(Adaptirano prema: Dašić *et al.* 2019)

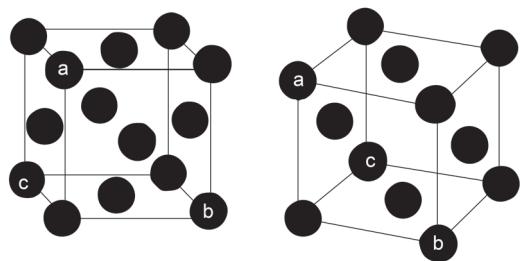
Figure 2. Schematic display of anion (a) and cation (b) molecules in the I TM model. The anion is a spherical particle, radius of $\sigma_A = 10 \text{ \AA}$. The cation molecule is made of a charged head, radius $\sigma_C = 5 \text{ \AA}$, and neutral tail. For easier observation we consider just the head of the cation as cation. Cation and tail are connected via spring, lenght $L = (\sigma_C + \sigma_T)/2$. The sizes of tails for TM-3 and TM-5 ionic liquids are respectively 3 and 5 angstroms. (Adapted from: Dašić *et al.* 2019)



Slika 3. Šematski prikaz molekula anjona (a) i katjona (b) u II TM modelu. Anjon je predstavljen kao sferna čestica sa prečnikom $\sigma_A = 5 \text{ \AA}$, a katjon je duplo veća čestica. Molekul katjona se sastoji od nanelektrisane glave sa prečnikom $\sigma_C = 10 \text{ \AA}$ i neutralnog repa. Radi lakšeg analiziranja, smatraćemo samo glavu katjona kao katjon. Katjon i rep su povezani oprugom dužine $L = (\sigma_C + \sigma_T)/2$. Veličine repova za TM-6 i TM-10 jonske tečnosti su redom 6 i 10 angstroma. (adaptirano prema: Dašić *et al.* 2019)

Figure 3. Schematic display of anion (a) and cation (b) molecules in the II TM model. The anion is a spherical particle, radius $\sigma_A = 5 \text{ \AA}$. The cation is twice as big. The cation molecule is made of a charged head, radius $\sigma_C = 10 \text{ \AA}$, and neutral tail. For easier observation we consider just the head of the cation as cation. Cation and tail are connected via spring, lenght $L = (\sigma_C + \sigma_T)/2$. The sizes of tails for TM-6 and TM-10 ionic liquids are respectively 6, 10 angstroms. (Adapted from: Dašić *et al.* 2019)

I model jonske tečnosti. U prvom modelu, anjon je predstavljen kao negativno nanelektrisana velika sferna čestica. Katjon je dimer koji se sastoji od pozitivno nanelektrisanih malih sfernih čestica (glava katjona), i neutralno nanelektrisane sferne čestice (repa) koji je vezan za glavu katjona elastičnom oprugom (slika 2). Pošto je katjonski rep glavna karakteristika modela korišćenog u ovom istraživanju nazivaćemo ga TM model (tail model – model sa repom). Asimetrija katjona dovodi do amorfnih (staklenih) stanja za realne vrednosti parametara interakcije (npr. za ugljovodonike).



Slika 4. FCC (Face Centered Cubic) raspored atoma u kocki

Figure 4. FCC (Face Centered Cubic) layout of atoms in a cube

II model jonske tečnosti. Za razliku od prvog modela koji smo koristili, u ovom slučaju je katjon duplo veća čestica (slika 3). Osim ovoga razlikuju se i veličine repova.

FCC 111 rešetka. U simulaciji je korišćen jedan sloj FCC (Face Centered Cubic) 111 rešetke. Ovo je najgušći mogući raspored atoma u jednom sloju. Osnovna jedinica ove rešetke dobija se kada se iz FCC kocke (slika 4) izdvoje svi atomi na ravni koja prolazi kroz atome a, b i c (Dašić *et al.* 2018).

Simulacije

Parametri

U slučaju gde je anjon duplo veća čestica, fiksirali smo VDW prečnike katjonskih glava i anjona. Ovo smo uradili zbog asimetrije koja je u skladu sa ostalim modelima jonskih tečnosti npr. $[\text{BMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$ (Fajardo *et al.* 2015b; Hayes *et al.* 2010). Svaki par katjon-rep je povezan elastičnom oprugom koja je definisana sa sledeća dva parametra: koeficijent elastičnosti K i srednja dužina opruge $L = \frac{\sigma_C + \sigma_T}{2}$. LJ parametri su izabrani tako da se dobro porede sa jednom od najistraženijih jonskih tečnosti $[\text{BMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$. Repovi deluju na sve ostale čestice isključivo od bojnom LJ interakcijom. Prema referentnim ra-

Tabela 1. Vrednosti parametara u simulacijama

| Parametar | Definicija | Jedinica | Vrednosti | |
|-----------------|---|---------------------------|--------------------|--------------------|
| | | | I TM model | II TM model |
| σ_C | VDW radijus katjona | angstrom | 5 | 10 |
| σ_A | VDW radijus anjona | angstrom | 10 | 5 |
| σ_T | VDW radijus repa | angstrom | 3, 5 | 6 |
| σ_P | VDW radijus atoma podloge | angstrom | 3 | 3 |
| m_C | masa katjona | g/mol | 130 | 290 |
| m_A | masa anjona | g/mol | 290 | 130 |
| m_T | masa repa | g/mol | 130 | 290 |
| m_P | masa atoma kristalne podloge | g/mol | 75 | 75 |
| ϵ_{II} | parametar LJ interakcije između atoma u jonskoj tečnosti | kcal/mol | 1.1 | 1.1 |
| ϵ_{IP} | parametar LJ interakcije između jonske tečnosti i podloge | kcal/mol | 1.1, 5.3 | 1.1, 5.3 |
| ρ_{IL} | gustina jonske tečnosti | g/(mol · Å ³) | 0.68 | 0.68 |
| K | koeficijent elastičnosti opruge | g/(mol · Å ²) | 80 | 80 |
| L | dužina elastične opruge | angstrom | 4, 5 | 8 |
| q_C | nanelektrisanje katjona | kulon (C) | -e ⁻ /C | -e ⁻ /C |
| q_A | nanelektrisanje anjona | kulon (C) | e ⁻ /C | e ⁻ /C |
| ϵ_r | deilektrična propustljivost | | 2 | 2 |

dovima dielektrična konstanta je $\epsilon_r = 2$ (Capozza *et al.* 2015; Fajardo *et al.* 2019; Gkagkas *et al.* 2017).

Posmatrana su dva slučaja asimetrije: kada je anjon duplo veći od katjona i kada je katjon duplo veći od anjona (tabela 1).

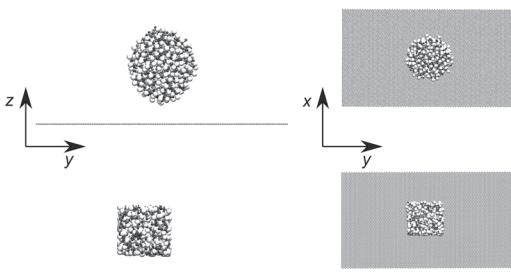
Metoda rada

Ispitivanje problema smo podelili u tri faze:

1. Preprocesiranje (priprema početnih konfiguracija)
2. Procesiranje (simulacija i generisanje podataka)
3. Postprocesiranje (obrada podataka i dobijanje rezultata)

Preprocesiranje Za veliki broj simulacija koje spadaju u molekularnu dinamiku koristi se programski paket LAMMPS (Plimpton 1995). Da bi se pokrenule simulacije u ovom programu, neophodno je imati fajlove sa početnim parametrima vezanim za sistem u kome se odvija

simulacija. Takvi fajlovi se generišu u preprocesiranju. Oni sadrže informacije o početnom položaju svakog atoma, tipovima tih atoma i međusobnim interakcijama. Ove fajlove smo generisali koristeći C++ programski jezik. Nama su bile potrebne dve vrste fajlova: data fajlovi (data files), odnosno fajlovi sa podacima i parametarski fajlovi (parameter files). Unutar svakog data fajla je zapisan tačan broj svih atoma i njihove koordinate unutar simulacione kutije. Koordinate atoma tečnosti su nasumično birane pod uslovom da se nalaze u okviru sfere čiji je centar na visini od jednog prečnika od podloge. Poluprečnik lopte se računa tako da broj atoma i gustina tečnosti u svakom slučaju ostanu konstantni. U varijanti kada je početni oblik kocka, njen centar se nalazi za jednu dužinu ivice odiagnut od podloge (slika 5). Dužina ivice se takođe računa tako da broj atoma i gustina ostanu konstantni. Uz svaki atom naznačeno je i kojem tipu pripada, kao i njegovo nanelektrisanje. Takođe, zapisan je tačan broj veza, između kojih atoma su formirane, kao i njihovi tipovi. U okviru parame-



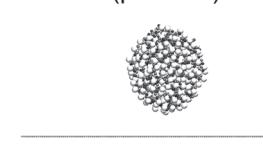
Slika 5. Početne konfiguracije dve simulacije sa različitim oblikom, a istom tečnošću (TM3)

Figure 5. Starting configurations of two simulations with different starting shape and same liquid (TM3)

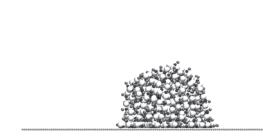
tarskih fajlova opisan je tip veze i njena jačina, mase svih tipova atoma kao i međusobne interakcije između svih tipova atoma. Sve međusobne interakcije su Lenard-Džonsove interakcije, za čije je odsecanje uzeta dužina od tri srednja VDW prečnika atoma koji učestvuju u toj interakciji. Pored ovoga, nanelektrisane čestice (anjoni i katjoni) podležu i Kulonovoj interakciji.

Procesiranje. Kao što je ranije spomenuto simulacije se vrše u LAMMPS-u pomoću ran skripte (run scripte). Ona se pokreće iz konzole, i u sebe učitava data i parametarski fajl. Svaka simulacija je podeljena u dva dela (slika 6), tj. dve manje simulacije tako da postoji dva tipa ran skripti koje koristimo. Prvi tip je namenjen za prvu manju simulaciju i koristi parmetarski i data fajl koji smo generisali u pretprocesiranju. Tokom te simulacije ploča se podiže za $3/4$ prečnika, odnosno $3/4$ ivice kad je početna konfiguracija kocka. Brzina ploče po x i y osama je jednaka 0, a po z osi je nenulta konstantna i jednaka u svim slučajevima. Kako je brzina ploče uvek ista, a put koji treba da pređe varira od slučaja do slučaja, prilagođen je broj koraka simulacije za svaki tip tečnosti. Takođe, da bi ovaj uslov bio ispunjen nije bitno samo da broj koraka bude prilagođen, već i da jedan korak u svakom ran fajlu ima istu vrednost. Ova veličina u LAMMPS-u se naziva vremenski korak (time-step), a korišćena je vrednost od pola femtosekunde (0.5 fs). Takođe, bitna razlika za ovaj deo simulacije je minimizacija koja se odigrava

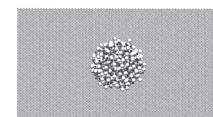
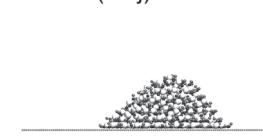
FAZA 1 (početak)



FAZA 1/2



FAZA 2 (kraj)



Slika 6. Prikaz dve faze simulacije

Figure 6. Display of two simulation phases

pre početka podizanja podloge. Njena uloga je da umanji početnu energiju jonske kapljice i dovede je na željenu početnu temperaturu. U slučaju kada ne bi bilo minimizacije, kapljica bi se pri pokretanju simulacije rasprsla zbog prevelike početne energije. Razlog zbog kog je energija sistema na početku toliko velika su preklapanja položaja čestica, jer su njihove početne koordinate nasumično izabrane. Lenard-Džonsov potencijal dostiže velike vrednosti odbojnog potencijala za male razdaljine između atoma (preklapanja). Time celokupna početna energija dostiže znatno veću vrednost od one za koju je kapljica održiva u željenom obliku.

Ostatak ran skripte se većinom poklapa sa skriptom za drugi deo simulacije. U njemu je definisano da se simulacija odgirava u NVT termostatu. Ovo znači da broj čestica, zapremina sistema i temperatura sistema ostaju konstantni tokom simulacije (N – number, V – volume, T – temperature). Granice simulacione kutije po x i y osi su periodične, a po z osi granica je fiksna. Ovo znači da ako neki atom pređe granicu kutije po x ili y osi on će se pojaviti na drugom kraju simulacione kutije po toj osi po kojoj je prešao

granicu. Fiksna granica po z osi ne dozvoljava da atom pređe tu granicu, odnosno došlo bi do prekidanja simulacije.

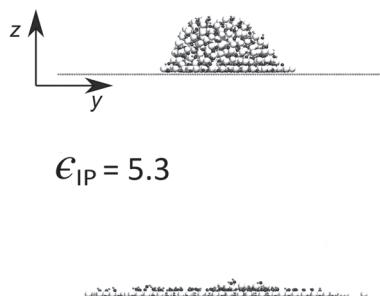
Drugi tip skripti koristi isti parametarski fajl, a umesto data fajla učitava se fajl koji je generisala prva simulacija sa krajnjim položajima atoma. Tokom ovog dela simulacije ploča mrijuje, a kapljici se daje vreme da se razlije po njoj. Broj koraka ovog dela simulacije se određuje tako, da ukupno vreme jedne simulacije (prvi i drugi deo zajedno) bude uvek isto. Finalni broj koraka je 1 200 000. Kako je vremenski korak u svakoj simulaciji isti, onda je i ukupan broj koraka prvog i drugog dela simulacije zajedno takođe uvek isti (1 200 000).

Postprocesiranje. Ova faza predstavlja obradu podataka dobijenih simulacijama i dobi-

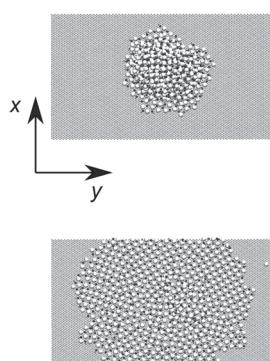
janje krajnjih rezultata. Tokom svake simulacije, nakon određenog broja koraka, vrši se upisavanje trenutnog stanja simulacije (koordinate svih atoma i ukupna energija) u dump fajl. Svako ovo stanje kada se taj fajl učita u program za vizualizaciju VMD (Visual Molecular Dynamics), predstavlja jednu sliku ili frejm. Iz ovog programa se izvoze slike krajnjeg stanja sistema. Za svaki slučaj izvezene su dve slike. Jedna slika predstavlja normalan pogled na xy , a druga zy ravan. Ove slike se dalje učitavaju u program za grafičku obradu slika Inkscape. Tu se slažu tako da možemo da uporedimo različite slučajevе, i izvučemo zaključke. Pored ovoga, iz simulacija su dobijeni data fajlovi koji sadrže vrednost ukupne energije sistema na svakih 100 koraka simulacije. Iz ovih podataka dobili smo

TM-3

$$\epsilon_{IP} = 1.1$$

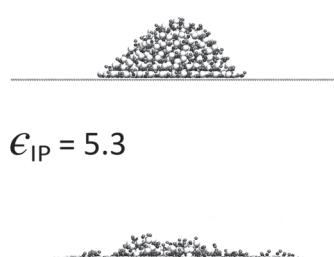


$$\epsilon_{IP} = 5.3$$

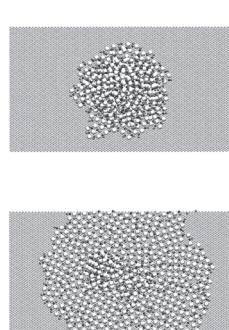


TM-5

$$\epsilon_{IP} = 1.1$$



$$\epsilon_{IP} = 5.3$$



Slika 7. TM-3 i TM-5 jonske tečnosti nakon završetka simulacije sa početnom konfiguracijom sfere i obe razmatrane vrednosti parametra ϵ_{IP}

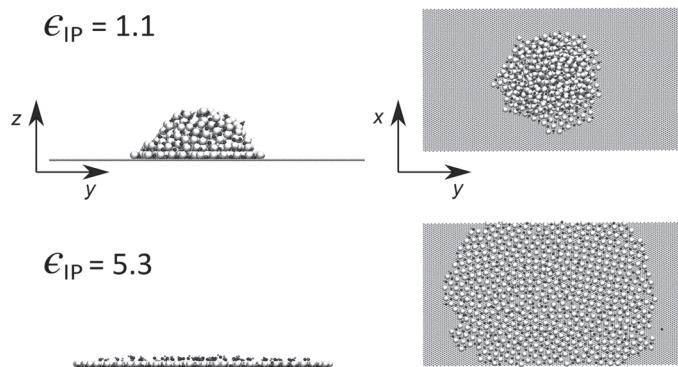
Figure 7. TM-3 and TM-5 ionic liquids at the end of simulations with a starting shape of sphere and both considered values of the ϵ_{IP} parameter

grafike zavisnosti energije po čestici od vremena. Energiju po čestici smo dobili tako što smo ukupnu energiju sistema podelili sa brojem atoma. Broj koraka je pretvoren u vreme u pikosekundama (ps), pošto smo znali vreme za jedan korak (timestep), dok je jedinica za energiju eV.

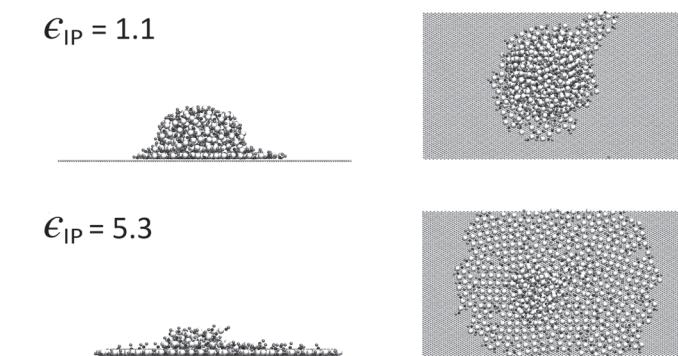
Rezultati

TM-3 i TM-5 jonske tečnosti. Za početnu konfiguraciju sfere ovih tečnosti dobijeni su rezultati prikazani na slici (slika 7). U slučaju kada TM-3 jonska tečnost ima ϵ_{IP} parametar jednak ϵ_{II} parametru, ugao kvašenja θ je $\theta \sim 45^\circ$. Međutim, ako je parametar ϵ_{IP} veći, kvašenje je skoro maksimalno ($\theta \sim 180^\circ$). TM-5 jonska tečnost za prvu vrednost parametra ϵ_{IP} takođe jako slabo

TM-3



TM-5



kiasi podlogu i ima približno isti ugao kvašenja. Za drugu vrednost kvašenje je slabije. Većina kapljice se razlije (isto kao u TM-3 jonskoj tečnosti), ali u sredini ostaje osnova kapljice.

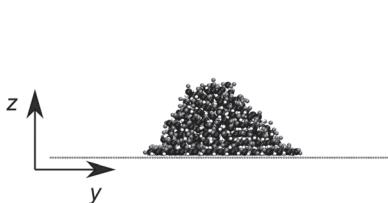
Za početnu konfiguraciju kocke (slika 8) rezultati su veoma slični kao za sfernu početnu konfiguraciju. Jedina primetna razlika je kod TM-5 jonske tečnosti u slučaju da je ϵ_{IP} jednako ϵ_{II} . U tom slučaju kvašenje je isto slabo, samo je ugao kvašenja veći ($\theta \sim 60^\circ$).

TM-6 jonske tečnosti. TM-6 jonske tečnosti sa početnim oblikom sfere prikazane su na slici 9. Kada ϵ_{IP} ima manju vrednost tečnost delimično kiasi podlogu ($\theta \sim 50^\circ$). U drugom slučaju jedan deo kapljice kiasi podlogu, ali u sredini ostaje grupacija atoma koja se vidno odupire kvašenju. Tako da je i u ovom slučaju kvašenje delimično.

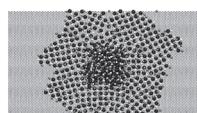
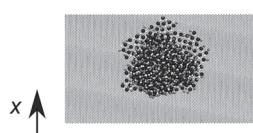
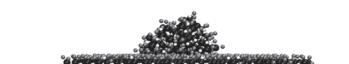
Slika 8. TM-3 i TM-5 jonske tečnosti nakon završetka simulacije sa početnom konfiguracijom kocke i obe razmatrane vrednosti parametra ϵ_{IP}

Figure 8. TM-3 and TM-5 ionic liquids at the end of simulations with a starting shape of cube and both considered values of the ϵ_{IP} parameter

$\epsilon_{IP} = 1.1$



$\epsilon_{IP} = 5.3$



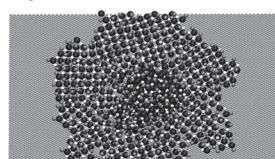
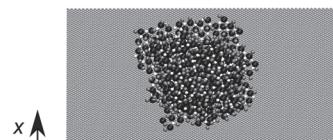
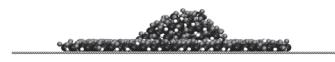
Slika 9. TM-6 jonske tečnosti nakon završetka simulacije sa početnom konfiguracijom sfere i obe razmatrane vrednosti parametra ϵ_{IP}

Figure 9. TM-6 ionic liquids at the end of simulations with a starting shape of sphere and both considered values of the ϵ_{IP} parameter

$\epsilon_{IP} = 1.1$



$\epsilon_{IP} = 5.3$



Slika 10. TM-6 jonske tečnosti nakon završetka simulacije sa početnom konfiguracijom kocke i obe razmatrane vrednosti parametra ϵ_{IP}

Figure 10. TM-6 ionic liquids at the end of simulations with a starting shape of cube and both considered values of the ϵ_{IP} parameter

Ukoliko je početni oblik kocka rezultati (slika 10) su praktično identični onima sa početnim oblikom sfere. Za prvu vrednost ϵ_{IP} ugao kvašenja je približno jednak onome sa drugim početnim oblikom: $\theta_1 \sim \theta_2 \sim 50^\circ$. U drugom slučaju kvašenje je isto delimično.

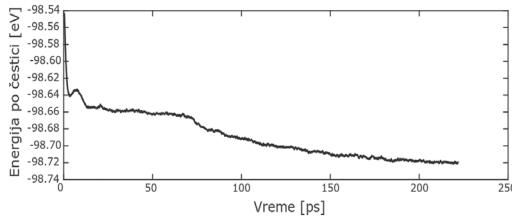
Grafički prikaz energije sistema. Svi grafici na x osi imaju vreme izraženo u pikosekundama, a na y osi ukupnu mehaničku energiju po jednoj čestici u elektronvoltima. Kako su na y osi eV, opadanje grafika znači porast energije i obrnuto. Svaka simulacija ima dva grafika, jedan grafik za prvi deo, a drugi grafik za drugi deo simulacije. Prikazani su samo grafici za početnu konfiguraciju kocke, jer se iste pojave uočavaju i kada je početni oblik sfera. Takođe nema razlike

ni u rezultatima na tim graficima, jer energija ne zavisi od početnog oblika kapljice.

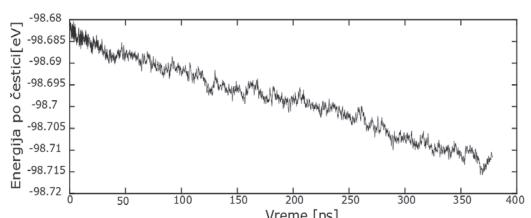
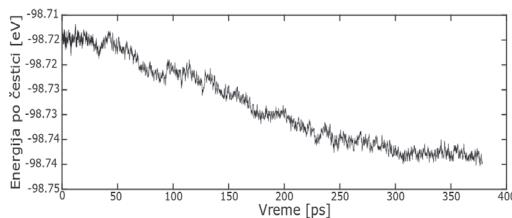
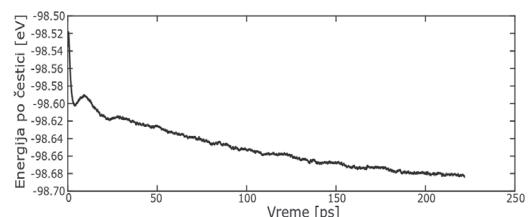
Za TM-3 jonske tečnosti na svim graficima (slika 11) se uočava povećanje energije, sa time što je kod veće vrednosti ϵ_{IP} to povećanje eksremnije. Energija u slučaju manje vrednosti ϵ_{IP} takođe konstantno raste, ali sporije i sa težnjom da se vremenom stabilizuje. Iz ovoga se može zaključiti da je energija čestica veća kada je kvašenje veće. Osobine grafika za TM-5 jonske tečnosti (slika 12) su iste kao na graficima za TM-3 jonske tečnosti.

Što se tiče grafika za TM-6 jonske tečnosti (slika 13), većina karakteristika je ista kao i kod prethodnih. Najveća razlika je u drugom delu simulacije za veću vrednost ϵ_{IP} parametra. Ovde dolazi do iste stabilizacije kao u slučajevima

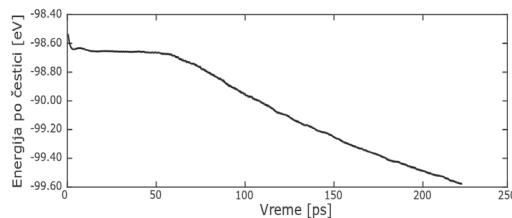
$$\epsilon_{IP} = 1.1$$



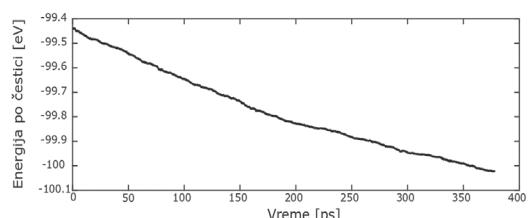
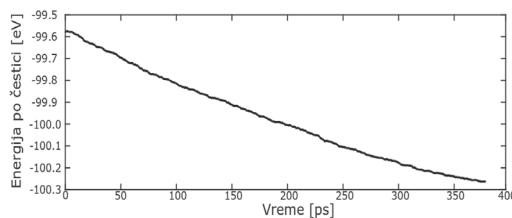
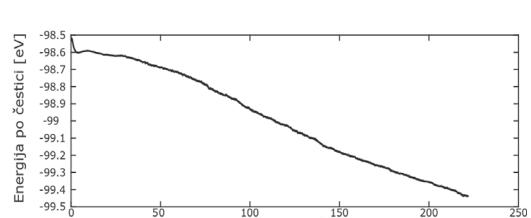
$$\epsilon_{IP} = 1.1$$



$$\epsilon_{IP} = 5.3$$



$$\epsilon_{IP} = 5.3$$

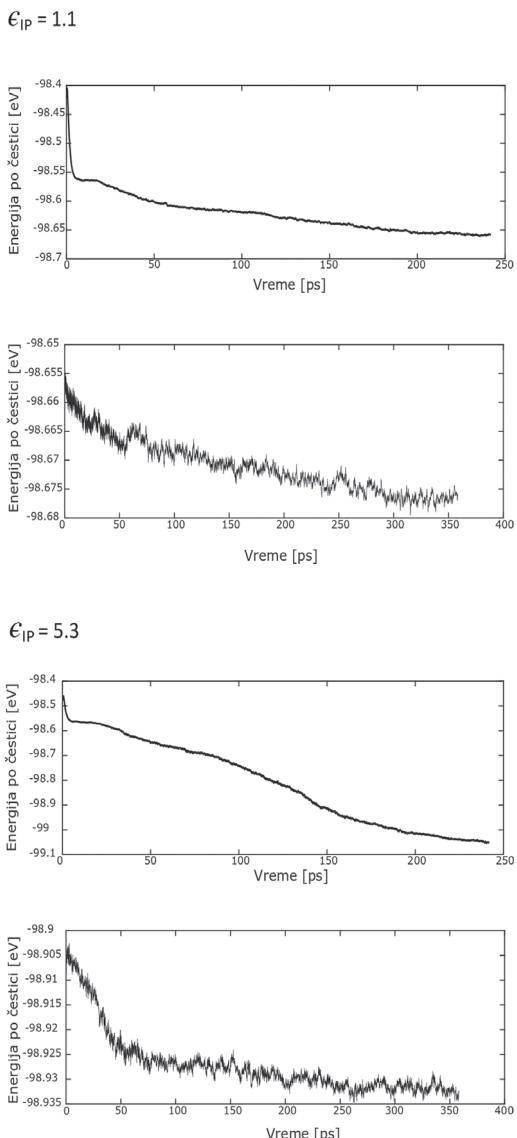


Slika 11. Grafici zavisnosti ukupne mehaničke energije po čestici [eV] od vremena [ps] za TM-3 jonsku tečnost i obe vrednosti ϵ_{IP} parametra. Gornji panel se odnosi na prvu, a donji na drugu fazu simulacije.

Figure 11. Graphs depicting the dependency of total mechanical energy per particle [eV] on time [ps] for the TM-3 ionic liquid and both considered values of the ϵ_{IP} parameter. The top panel relates to the first, and the bottom panel to the second simulation phase.

Slika 12. Grafici zavisnosti ukupne mehaničke energije po čestici [eV] od vremena [ps] za TM-5 jonsku tečnost i obe vrednosti ϵ_{IP} parametra. Gornji panel se odnosi na prvu, a donji na drugu fazu simulacije.

Figure 12. Graphs depicting the dependency of total mechanical energy per particle [eV] on time [ps] for the TM-5 ionic liquid and both considered values of the ϵ_{IP} parameter. The top panel relates to the first, and the bottom panel to the second simulation phase.



Slika 13. Grafici zavisnosti ukupne mehaničke energije po čestici [eV] od vremena [ps] za TM-6 jonsku tečnost i obe vrednosti ϵ_{IP} parametra. Gornji panel se odnosi na prvu, a donji na drugu fazu simulacije.

Figure 13. Graphs depicting the dependency of total mechanical energy per particle [eV] on time [ps] for the TM-6 ionic liquid and both considered values of the ϵ_{IP} parameter. The top panel relates to the first, and the bottom panel to the second simulation phase.

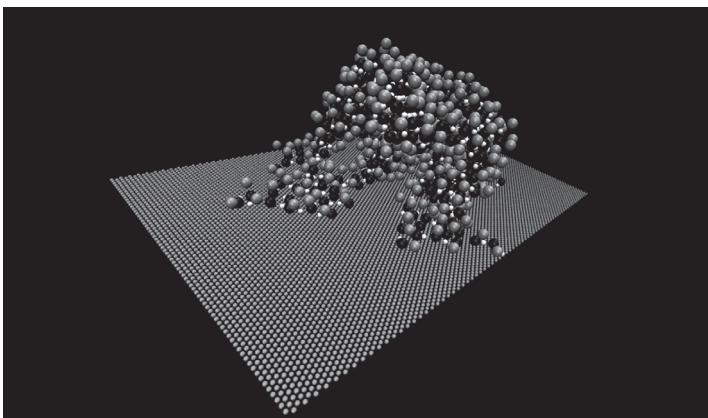
kada ϵ_{IP} ima drugu vrednost. Razlog za to je što kvašenje nije dovoljno jako kao u slučaju sa TM-3 i TM-5 jonskim tečnostima.

Diskusija i zaključak

Da bi se ispitao uticaj željenih parametara na kvašenje, bilo je neophodno fiksirati parametre poput gustine jonske tečnosti (odnos ukupne mase i ukupne zapremine). Vrednost gustine je uzeta iz referentnog rada koji koristi isti tip tečnosti (Fajardo *et al.* 2015a). Vrednosti ϵ_{IP} su takođe preuzete iz referentnih radova (Fajardo *et al.* 2015a; Gkagkas *et al.* 2017). Da bi svaka simulacija bila simetrična, sve imaju istu dužinu trajanja. Pošto su ovi parametri jednaki, možemo da upoređujemo dobijene rezultate.

Na osnovu rezultata jasno je da najveći uticaj na kvašenje ima ϵ_{IP} parametar, čime je potvrđeno tvrđenje iz referentnog rada (Fajardo *et al.* 2015b). Veći ϵ_{IP} parametar znači veće kvašenje (Capozza *et al.* 2015). Takođe, može se zaključiti da početna konfiguracija jonske tečnosti (razmatrani su sfera i kocka) nema značajnog uticaja na kontakt sa podlogom. Što se tiče uticaja asimetrije između jona na kvašenje, TM-6 jonske tečnosti najmanje kvasi, a ima najizraženiju asimetriju. Što se tiče asimetrije u slučaju kada je anjon veći, TM-5 jonske tečnosti manje kvasi podlogu. Uticaj asimetrije je dosta manji nego uticaj LJ interakcije između jona i podloge, ali svakako postoji (Dašić *et al.* 2018). Odavde možemo zaključiti da u slučaju kada je katjon veći, tečnost slabije interaguje sa podlogom. Drugi faktor je i veličina repa, koja svojim porastom smanjuje kvašenje podloge. To je u skladu sa činjenicom da repovi imaju isključivo odbojnu interakciju.

Na dobijenim graficima prvih delova simulacija, na početku se vidi nagli porast energije koji je prouzrokovani minimizacijom. Minimizacija veštački umanjuje energiju sistema, i onda po njenom završetku sistem se vrati u optimalno („ravnotežno“) stanje. Na svim graficima gde je $\epsilon_{IP} = 1.1 \text{ kcal/mol}$, energija znatno manje raste i teži da se stabilizuje. Takođe, gde god da se tečnost izrazito slabo razliva (ili u slučaju TM-6 jonske tečnosti koja ima specifičan način razdvajanja), na graficima drugih faza simulacija javljaju



Slika 14. Vizuelizacija TM-10 jonske tečnosti u VMD-u

Figure 14. Visualisation of TM-10 ionic liquid in VMD

se oscilacije. Oscilacije nastaju jer čestice kreću da interaguju sa pločom, ali ne dovoljno kako da bi energija rasla, već se nastavlja isti trend stabilizacije samo im je „ravnoteža” narušena. Kada dolazi do kvašenja, grafici pokazuju nagli porast energije koji je i očekivan, jer on potiče od jake interakcije sa podlogom. Tako je dodatno potvrđen uticaj ϵ_{IP} parametra.

Početna ideja projekta je bila da se ispituje i TM-10 jonska tečnost, međutim to nije bilo moguće uraditi. Razlog je taj što bi se pri simulacijama kapljica raspadala, i ne bi dobijali valide rezultate (slika 14). Ovo je posledica veličine repova. Kako je VDW radijus repova znatno veći u TM-10 nego u ostalim jonskim tečnostima, dolazi do većeg broja preklapanja. Ovo nije moguće izbeći, jer zapremina kapljice mora ostati ista kao i u TM-6 jonskoj tečnosti, pošto masa repova ne zavisi od njihove veličine, već od modela koji koristimo. Iz tog razloga je početna energija toliko velika, da se i nakon minimizacije vide posledice, i kapljica ne može da se zadrži u željenom obliku. Zbog ovoga slike u slučaju TM-10 jonske tečnosti nisu validne.

Literatura

Beattie D. A., Espinosa-Marzal R. M., Ho T. T., Popescu M. N., Ralston J., et al. 2013.

Molecularly-Thin Precursor Films of Imidazolium-Based Ionic Liquids on Mica. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**: 23676.

Bou-Malham I., Bureau L. 2010. Nanoconfined ionic liquids: effect of surface charges on flow and molecular layering. *Soft Matter*, **6**: 4062.

Capozza R., Vanossi A., Benassi A., Tosatti E. 2015. Squeezout phenomena and boundary layer formation of a model ionic liquid under confinement and charging. *The Journal of chemical physics*, **142**: 064707.

Dašić M., Stanković I., Gkagkas K. 2018. Influence of confinement on flow and lubrication properties of a salt model ionic liquid investigated with molecular dynamics. *The European Physical Journal E*, **41**: 130.

Dašić M., Stanković I., Gkagkas K. 2019. Molecular dynamics investigation of the influence of the shape of cation on the structure and lubrication properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**: 4375.

Dold C., Amann T., Kailer A. 2013. Influence of structural variations on imidazolium-based ionic liquids. *Lubrication Science*, **4**: 251.

Fajardo O. Y., Bresme F., Kornyshev A. A., Urbakh M. 2015a. Electrotunable lubricity with ionic liquid nanoscale films. *Scientific Reports*, **5**: 7698.

Fajardo O. Y., Bresme F., Kornyshev A. A., Urbakh M. 2015b. Electrotunable friction with ionic liquid lubricants: how important is the molecular structure of the ions? *The journal of physical chemistry letters*, **6**: 3998.

Gkagkas K., Ponnuchamy V., Dašić M., Stanković I. 2017. Molecular dynamics investigation of a model ionic liquid lubricant for automotive applications. *Tribology International*, **113**: 83.

Hayes R., Warr G. G., Atkin R. 2010. At the interface: solvation and designing ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**: 1709.

Plimpton S. 1995. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of computational physics*, **117**, 1– 19.

Wang Z., Priest C. 2013. Impact of Nanoscale Surface Heterogeneity on Precursor Film Growth and Macroscopic Spreading of [Rmim][NTf₂] Ionic Liquids on Mica. *Langmuir*, **29**: 11344.

Zhou F., Liang Y., Liu W. 2009. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. *Chemical Society Reviews*, **38**: 2590.

Aleksandar Filipović and Matej Vučković

Examining Liquid-Solid Contact of TM Ionic Liquids and Crystal Plate Using the Method of Molecular Dynamics

TM (Tail Model) ionic liquids are built from cations connected to neutral tails and anions. Monolayer crystal plate is built from metal atoms deployed in an FCC (Face Centered Cubic) 111 crystal lattice. Ionic liquid and crystal plate come

into solid-liquid contact by collision, i.e. the fall of an ionic drop on a crystal plate is simulated. We examine the influence of asymmetry type in the TM ionic liquid which depends on the size of its anions, cations and tails, the influence of mutual LJ (Lennard-Jones) interaction between the crystal plate and the ionic liquid drop. The influence of droplet shape has also been examined. There are two possible shapes (sphere and cube). The crystal plate in all simulations remains electrically neutral so the Coulomb interaction does not directly affect the liquid-solid contact. By influence on the liquid-solid contact, it is meant to impact the change of cohesion and adhesion, which can be represented as the change of the wetting angle, in accordance with the change of input parameters. The LAMMPS software package was used for all the simulations, as it is used in many simulations of molecular dynamics. For the visualisation of simulations the VMD (Visual Molecular Dynamics) program was used, and for the final processing of results we used Inkscape and Matlab.

