

K23

Andrzej EILMES¹, Robert W. MUNN² i Simon SCARLE²¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Ingardena 3, 30-060 Kraków*²*Department of Chemistry, UMIST, Manchester M60 1QD, UK*

Modelowanie transportu jonów w amorficznych polimerach

Wprowadzenie

Stałe elektrolity bazujące na polimerach (amorficzny polimer z rozpuszczoną solą nieorganiczną) są intensywnie badane ze względu na ich potencjalne zastosowanie, np. w bateriach czy urządzeniach elektrochromowych. Zdolność tych układów do przechowywania i transportowania jonów uzależniona jest od rozkładu (przestrzennego i energetycznego) pułapek dla jonów w matrycy polimerowej. Energia polaryzacji polimeru przez jon stanowi istotny wkład do energii stabilizacji jonu (głębokości pułapki), jej rozkład powinien być zatem uwzględniany w mikroskopowym modelowaniu transportu jonów w stałych elektrolitach.

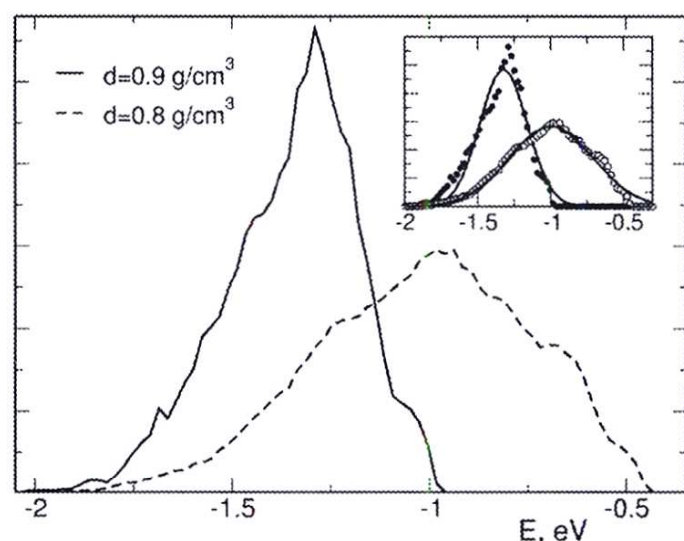
Często czynionym założeniem jest przyjęcie rozkładu normalnego dla energii stabilizacji jonów w matrycy. W takim jednak przypadku parametry rozkładu (wartość średnia, odchylenie standardowe) są dopasowywane. Jednym z celów prezentowanej pracy było zbadanie, jak parametry te wynikają z mikrostruktury elektrolitu. W następnym etapie obliczone energie stabilizacji zostały wykorzystane w symulacjach transportu metodą Monte Carlo.

Jako modelowy układ do badania transportu jonów w polimerze wybrany został polietylen (PE). Jakkolwiek nie jest to polimer wykorzystywany do produkcji stałych elektrolitów, dzięki prostej budowie powtarzalnej jednostki polimeru i dostępności niezbędnych danych (polaryzowalności) pozwala na łatwe przetestowanie parametryzacji oraz stosowanej metodologii. Ponieważ jednym z typowych kationów soli używanych w stałych elektrolitach są jony Li^+ , obliczono energie polaryzacji dla umieszczonych w matrycy jednododatnich ładunków o zerowej polaryzowalności.

Modelowanie struktur polietylenu i obliczenia energii polaryzacji

Struktury amorficznego polietylenu modelowano przy pomocy oprogramowania Accelrys (Cerius² Polymer Builder i Amorphous Builder). Struktury zawierały od 4 do 6 łańcuchów PE od długościach od 200 do 400 grup CH₂; gęstość próbek wynosiła 0.8 lub 0.9 g/cm³. Skonstruowane struktury zrelaksowano następnie przy pomocy Cerius² Minimizer z użyciem uniwersalnego pola siłowego UFF [1].

W mikroelektrostatycznych obliczeniach energii polaryzacji wykorzystano iteracyjną metodę Self-Consistent Polarization Field (SCPF) [2]. Dla opisu polaryzowalności cząsteczek polimeru użyto polaryzowalności segmentów CH₂ wyprowadzonych z eksperymentalnych polaryzowalności wiązań C-C i C-H [3]. Dodatkowo jony umieszczano w pustych przestrzeniach polimeru, narzucając warunek, iż odległość od jonu do najbliższego atomu wynosi co najmniej 2.5 Å. Dla każdego położenia jonu obliczono następnie energię polaryzacji. Podejście to pozwala określić, jak głębokości pułapek dla jonów korelują z lokalną strukturą polimeru. Stwierdzono, iż położenia jonów o dużej energii stabilizacji (duże bezwzględne wartości energii polaryzacji) są stosunkowo izolowane, natomiast punkty, w których stabilizacja jest niewielka (małe bezwzględne wartości energii polaryzacji), mają tendencję do grupowania się, tworząc możliwe ścieżki łatwego transportu jonów.



Rys. 1. Rozkłady energii polaryzacji uśrednione po serii struktur polietylenu. Wstawka: dopasowanie krzywej Gaussa do obliczonych rozkładów

Przykładowe rozkłady energii polaryzacji zostały przedstawione na rys. 1. Jak widać, położenie maksimum rozkładu oraz jego szerokość zależą wyraźnie od gęstości polimeru. Przy obniżeniu gęstości polimeru średnia stabilizacja przez polaryzację maleje, co związane jest z większymi rozmiarami pustych przestrzeni w polimerze.

Wstawka na rys. 1. przedstawia dopasowanie krzywych Gaussa do danych pokazanych na głównym rysunku. Należy podkreślić, że otrzymane parametry

rozkładu są wynikiem obliczeń, a nie efektem dopasowywania do danych doświadczalnych. Można zaobserwować lekką asymetrię otrzymanych rozkładów (bardziej wydłużony ogon od strony niskich energii), co może okazać się istotne w przypadku szczegółowego modelowania.

Symulacje transportu jonów metodą Monte Carlo

Energie polaryzacji dla jonów w matrycy polimeru obliczane w sposób opisany powyżej zostały następnie wykorzystane w symulacjach transportu jonów metodą Monte Carlo.

Na użytek symulacji struktura polimeru została zdyskretyzowana jako macierz $100 \times 100 \times 100$ węzłów (stała sieci w zależności od gęstości próbki wynosiła $0.3 - 0.4 \text{ \AA}$). Dla każdego węzła sprawdzono, czy może w nim znaleźć się jon (tzn. czy odległość od najbliższej cząsteczki jest dostatecznie duża), a następnie obliczono energie polaryzacji dla wszystkich dozwolonych położeń.

Dla wszystkich badanych struktur polimeru przeprowadzono następnie symulacje transportu w temperaturach od 250 do 1000 K. Dla każdej temperatury wykonano serię 100 000 symulacji startując z losowo wybranego położenia jonu i wykonując 10 000 jego przeskoków.

Symulację przeskoków jonów między dopuszczalnymi położeniami prowadziło metodą n-fold Monte Carlo [4]. Dla jonu położonego w komórce i możliwe są ewentualne przeskoki do sąsiednich komórek (jeśli nie wyklucza ich kryterium odległości od cząsteczki polimeru). Ich prawdopodobieństwa zadane są przez

$$r_{ij} = \sigma \exp(-\Delta E_{ij} / k_B T)$$

gdzie j numeruje sąsiedni węzeł, $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ jest zmianą energii polaryzacji przy przeskoku, a σ określa częstotliwość prób.

W odróżnieniu od schematów, w których w każdym kroku zdarzenie jest akceptowane lub odrzucane na podstawie kryterium Boltzmannowskiego (np. algorytm Metropolis), w metodzie n-fold MC w każdym kroku wykonuje się jeden przeskok m z wszystkich M możliwych w oparciu o ich względne prawdopodobieństwa, tzn.

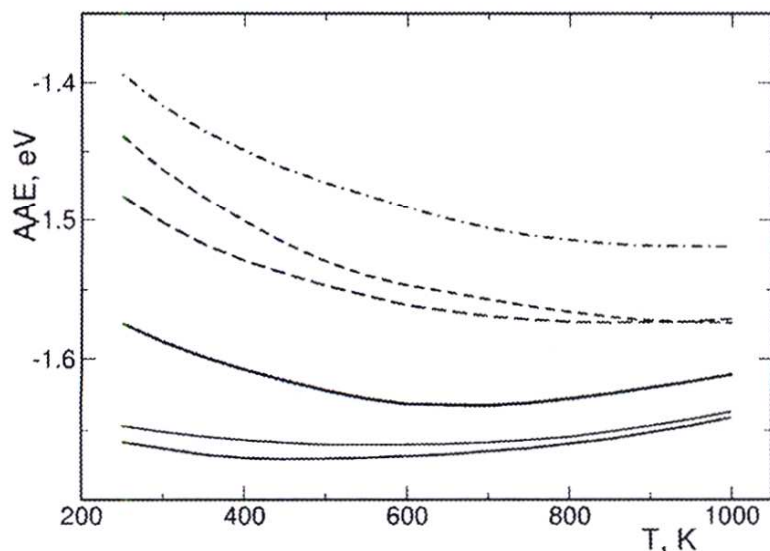
$$\frac{\sum_{i=1}^{m-1} r_i}{\sum_{i=1}^M r_i} < \xi_1 < \frac{\sum_{i=1}^m r_i}{\sum_{i=1}^M r_i}$$

gdzie ξ_1 jest liczbą losową z przedziału $(0,1)$. Krok czasowy dt jest w metodzie n-fold MC stochastyczny i dynamiczny. Zadany jest on przez

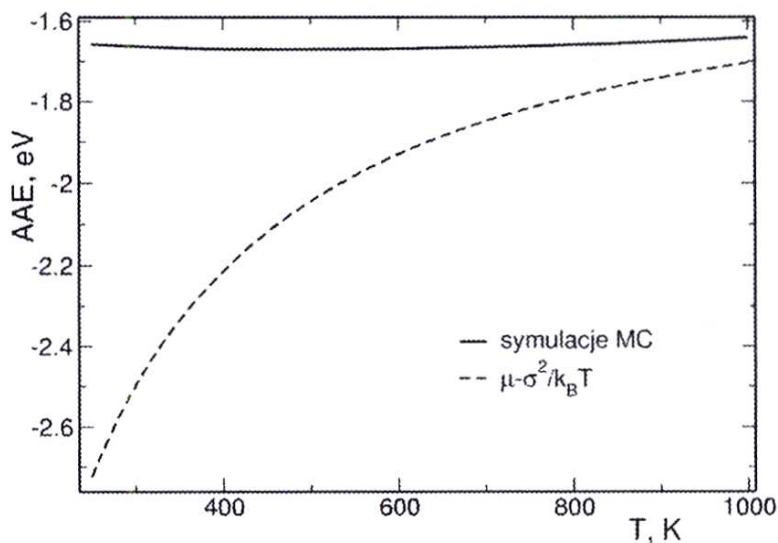
$$dt = \frac{\ln \xi_2}{\sum_{i=1}^M r_i},$$

gdzie ξ_2 jest drugą liczbą losową z przedziału $(0,1)$. Ponieważ przeskok jonu wykonywany jest w każdym kroku MC, wyeliminowany zostaje długi „martwy” czas w porównaniu z metodami korzystającymi ze stałego kroku czasowego.

Po przeprowadzeniu serii symulacji obliczyć można dla każdej próbki średnią energię uzyskiwaną przez jon w danej temperaturze (accumulated average energy, AAE). Jej zależność temperaturowa przedstawiona została na rys. 2. W miarę wzrostu temperatury jon jest w stanie pokonywać wyższe bariery energetyczne i trafiać dzięki temu do głębszych pułapek. Tłumaczy to początkowy spadek średniej energii ze wzrostem T . Przy dalszym podwyższaniu temperatury jon mniej odczuwa strukturę polimeru przy przemieszczaniu się i jest w stanie eksplorować mniej korzystnie energetycznie rejony próbki, co powoduje wzrost jego średniej energii, widoczny dla próbek o większej gęstości.



Rys. 2. Wartości średniej energii uzyskiwanej przez jon w różnych temperaturach. Linie ciągłe — próbki o gęstości 0.9 g/cm^3 , linie przerywane — struktury o gęstości 0.8 g/cm^3



Rys. 3. Porównanie średniej energii jonu uzyskanej w symulacjach MC z przewidywaniem modelu zakładającego gaussowski rozkład głębokości pułapek

W nieobecności pola elektrycznego energia cząstki poruszającej się w układzie wykazującym gaussowski rozkład gęstości stanów dąży do $\mu - \sigma^2/k_B T$, gdzie μ jest średnią wartością energii, a σ jej odchyleniem standardowym [5]. Wynik ten można porównać z rezultatami przeprowadzonych symulacji (rys. 3). Jak widać, zachowanie obu modeli w niskich temperaturach jest całkowicie

różne: w przypadku gaussowskiego rozkładu gęstości stanów średnia energia szybko spada (tzn. jon jest silniej stabilizowany). Przyczyną jest fakt, iż rozkład Gaussa rozciąga się do $-\infty$, co oznacza, iż po dostatecznie długim czasie jon jest w stanie relaksować w matrycy do niskich energii. W przypadku realnego rozkładu energii stabilizacji sytuacja taka nie może mieć miejsca, ponieważ możliwe wartości energii polaryzacji są ograniczone (z góry i z dołu) poprzez strukturę próbki. Wynik ten sugeruje potrzebę szczegółowej analizy przewidywań modeli używanych do opisu transportu jonów i porównania z wynikami symulacji uwzględniających *explicite* mikrostrukturę polimeru.

Podsumowanie

W oparciu o modelowaną strukturę amorficznego polietylenu uzyskano rozkłady energii polaryzacji dla jonów w matrycy polimerowej. Przeprowadzając symulacje transportu jonów metodą *n-fold Monte Carlo* obliczono średnie energie uzyskiwane przez jon i porównano z przewidywaniami innych modeli.

Wyniki otrzymane dla modelowego układu pozwalają na rozszerzenie stosowanych metod na realistyczne, bardziej skomplikowane stałe elektrolity, np. poli(tlenek etylenu) + LiClO_4 . W tym przypadku niezbędne będzie włączenie do modelu elementów dynamiki molekularnej dla uwzględnienia zmian struktury polimeru podczas ruchu jonów.

Praca finansowana w ramach projektu EU FP5 ELEVAG, nr ENK6-CT-2001-00547.

Literatura

1. Eilmes A., Munn R.W., Mavrantzas V.G., Theodorou D.N. i Góra A., *J. Chem. Phys.*, **119**, 11458 (2003).
2. Eilmes A., Munn R.W. i Góra A., *J. Chem. Phys.*, **119**, 11467 (2003).
3. Mavrantzas V.G. i Theodorou D.N., *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **10**, 1 (2000).
4. Bulnes F. M., Pereyra V.D. i Riccardo J.L., *Phys. Rev. E*, **58**, 86 (1998).
5. Ries B., Bäessler H., Grünewald M. i Movaghar B., *Phys. Rev. B*, **37**, 5508 (1988).