

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Р. Н. Ласовский, В. С. Вихренко

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь,
lasovskyt@gmail.com

Рассмотрена модель трехмерного решеточного флюида с кулоновским взаимодействием. Выполнено моделирование легированной разновалентными примесями оксидной керамики, содержащей зерно и межзеренную прослойку по кинетическому методу Монте-Карло. Моделирование выявило появление двойного электрического слоя на границах межзеренных областей.

В последнее время в значительной степени возросла потребность в портативных источниках электрической энергии различного назначения. В современных литиевых батареях в основном применяются жидкие полимерные материалы. Переход к источникам энергии с твердотельными электролитами позволит повысить их долговечность, экологичность и безопасность [1, 2].

Компьютерное моделирование реальных трехмерных кулоновских систем обычно выполняется на относительно небольшом числе частиц в пределах $100 < N < 10\,000$. Размер системы ограничен скоростью компьютерного выполнения программы. Время, затрачиваемое на двойной цикл, используемый для оценки сил взаимодействия или потенциальной энергии, пропорционально количеству парных взаимодействий, то есть N^2 . Система занимает весь предоставляемый ей объем, и если в начале расчета задать координаты частиц системы в некоторой конечной области, то через некоторое время частицы разлетятся на большие расстояния. Чтобы моделировать поведение системы при заданных плотности или давлении, необходимо поместить эти частицы в непроницаемый ящик. Вследствие межчастичных взаимодействий и граничных условий на границах ящика будет накапли-

ваться значительная доля ионов, что нежелательно, если целью исследования является установление макроскопических свойств системы.

Проблема поверхностных эффектов может быть преодолена путем реализации периодических граничных условий. Кубический ящик реплицируется в пространстве, чтобы образовать бесконечную решетку. В процессе моделирования, когда молекула перемещается в исходном ящике, ее периодическое изображение в каждом из соседних ящиков перемещается точно таким же образом. Когда молекула покидает центральный ящик, одно из ее изображений будет входить в ящик через противоположную грань. На границе центрального ящика нет стенок и нет поверхностных молекул. Этот ящик просто образует удобную систему отсчета для измерения координат N молекул.

Рассмотрим систему, состоящую из положительно и отрицательно заряженных частиц. Предполагается, что эти частицы расположены в кубе с ребром L (и объемом $V = L^3$). Будем предполагать периодические граничные условия. Общее число частиц в основном ящике моделирования (элементарная ячейка) равно N и система в целом электрически нейтральна, т. е. $\sum q_i = 0$, где q_i – заряд i -й частицы. Также предполагается, что помимо кулоновского взаимодействия все частицы дополнительно взаимодействуют на достаточно малых расстояниях.

Вклад кулоновских взаимодействий в потенциальную энергию системы N частиц

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (1)$$

где штрих при сумме показывает, что сумма берется по всем \mathbf{n} периодическим изображениям ящика и по всем частицам j , кроме $j = i$ в центральном ящике, т. е. если $n = 0$. Имеется ввиду, что частица i взаимодействует со всеми своими периодическими изображениями, но не с самой собой.

Уравнение (1) не может быть использовано для вычисления электростатической энергии при моделировании, так как оно содержит условно сходящуюся сумму ввиду медленного убывания потенциала кулоновского взаимодействия с расстоянием. Для преодоления возникающих трудностей обычно используется метод Эвальда [3, 4]. Потенциальная энергия содержит сумму в реальном пространстве плюс

сумму в обратном пространстве минус самовзаимодействие и плюс поверхностный вклад. Окончательный результат имеет вид

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\mathbf{n} \neq 0} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{k^2}{\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N q_j^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j \right|^2. \quad (2)$$

Если α выбрано достаточно большим, то единственный член, который вносит вклад в сумму в реальном пространстве – это член при $n = 0$. Второе слагаемое – это сумма по обратным векторам $k = 2\pi n/L$. Большое значение α соответствует узкому распределению компенсирующего заряда, так что для его суммирования в k -пространстве нужно учесть много членов. В моделировании основная задача состоит в том, чтобы выбрать оптимальное значение α и не слишком большое число k -векторов, чтобы уравнение (2) с суммой в реальном пространстве, ограниченной условием $n = 0$, давало адекватные результаты для типичных конфигураций частиц системы. На основании выражения (2) разработан алгоритм моделирования и составлена компьютерная программа моделирования керамического ионного проводника, содержащего межзеренную границу.

На рис. 1 показано распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы системы, которая моделируется слоем из четырех плоскостей, характеризующихся дополнительным энергетическим барьером 0,2 эВ при глубине потенциальных ям в объеме кристалла 0,05 эВ при наличии внешнего поля 3,5-107 В·м. Моделируемая ячейка включала 32x16x16 узлов при $T = 300$ К, $\epsilon = 50$, $a = 0.737$ нм. Ось x проходит перпендикулярно межзеренной границе, ось z – параллельно ей; рассматривается плоскость $y = 0$. По вертикали – распределение концентрации частиц. Как видно из рисунка, на границах межзеренных областей появляются два двойных электрических слоя. Уменьшение заряда в приграничных областях компенсируется его накоплением в области межзеренной границы. Эти локальные отклонения от электронейтральности возникают вследствие затрудненного перехода ионов из объема зерен в межзеренную область и кулоновского межйонного взаимодействия.

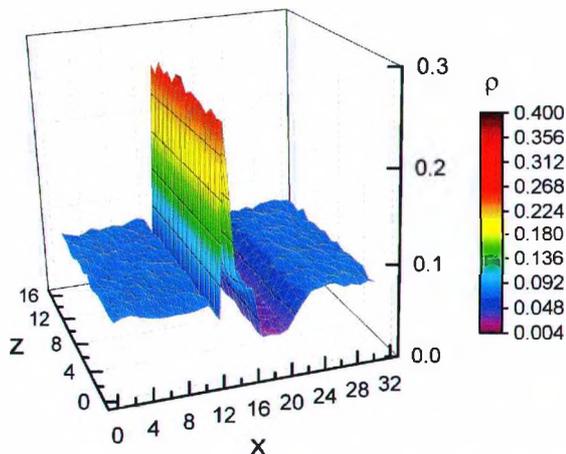


Рис. 1. Распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы

Неоднородное распределение заряда обуславливает возникновение внутреннего электрического поля, которое существенно влияет на электротранспортные характеристики твердых керамических электролитов.

Работа содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси и научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

Литература

1. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry / E. J. Berg [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, No. 14. P. A2468–A2475.
2. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance / J. Fergus [et al.] // CRC Press. 2016. – 298 p.
3. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. New York: Clarendon Press, 1989. – 385 p.
4. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p.