

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

整合型計畫

功能性高分子應用技術開發

下冊

(共三冊)

中華民國八十八年七月三十一日

## 功能性高分子應用技術開發 下冊 (共三冊)

子計畫十 林志興 高分子、小分子及離子間作用力的研究

子計畫十一 宋博厚 寬頻抗震水性環氧樹脂材料開發

子計畫十二 張正良 薄膜分離用含磷酯矽酮複合材料之開發

子計畫十五 林清彬 金屬化塑膠橡膠粒暨其射出成形製品之研製

子計畫十六 陳炤彰 導電高分子材料射出成形之模流分析與應用

功能性高分子應用技術開發---子計畫十：  
高分子，小分子，及離子間作用力的電腦模擬

**computer modeling study of the interaction between  
polymer molecule and ion**

## 期末報告

委託單位:中國石油股份有限公司

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：88-CPC-E-0032-007

執行期間：87年08月01日至88年07月31日

計畫主持人：林雲山 教授

共同主持人：林志興 教授

執行單位：淡江大學化學系

## 目 錄

中文摘要	1
英文摘要	2
一、計畫目標	4
二、理論背景	5
三、實驗步驟	16
四、研究內容	18
五、結果與討論	22
六、結論及建議	32
七、參考文獻	33
八、附表	35
九、附圖	43

一、中文摘要（關鍵字：PEO-NaI，PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>，分子動態模擬，方均根位移，擴散係數，溫度，導電性，配位環境，電子結構）

我們使用一簡單的力場(UFF)來模擬 PEO-NaI 和 PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ...等類似的系統中的晶格結構。並且利用此種結構來進行不同溫度時的非結晶狀的分子動態模擬(MD)。在所有的計算中，我們先使用 MSI 的 Cerius2 介面使能量最小化。並採用非結晶狀的 PEO-NaI 和 PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ...等類似系統進行 150ps 的模擬，經由方均根位移(MSD)的計算中得到擴散係數(DF)的初步結果，我們發現：當溫度升高會增加其離子的導電性。另一方面非結晶狀的 PEO 離子固體其導電性會有所不同，這可能是由於非結晶狀的 PEO 離子固體中陰陽離子所在的配位環境不同所致。故我們進一步使用了 Cerius2 中的 Castep 來計算 PEO 離子固體的，以期能進一步探討其中的差異。由於模擬結果與實驗的趨勢能相互印證。明顯地，此研究顯示出分子動態模擬(MD)對於偵測物質在分子結構內作用力是一項很有用的工具。

Abstract ( keyword: PEO-NaI , PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> , molecular dynamics , polymer electrolyte , temperatures , mean square displacement , diffusion coefficients , electric structure , conductivity )

A molecular mechanics force field, Universal force field (UFF), is used to simulate the crystal structures of PEO-NaI , PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> and so on . Then this structural model is used to construct a realistic model for molecular dynamics (MD) simulations of amorphous phase of PEO-NaI, PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> and other things at different temperatures. The minimizer module of Cerius2 of MSI is used to carry out all our calculations. Our preliminary investigations of amorphous phase of PEO-NaI, PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> and other things on diffusion coefficients obtained from the mean square displacement (MSD) taken over 150 ps of simulation suggest that the increasing temperature of amorphous phase of polymer electrolyte will enhance the ionic conductivities, i.e. larger diffusion coefficients(DF). On the other hand, there will be some difference of the ionic conductivities of amorphous phase of polymer electrolyte , this is due to the different environment of cation and anion of polymer electrolyte. To move further ahead, we use Castep of Cerius2 to calculate the electric structure of polymer electrolyte, we also hope that we can investigate the difference inside .’Cause this simulated result is in good

agreement with experimental work. Clearly this study demonstrates that MD is a powerful tool for probing the structure and dynamics of this class of materials.

# 高分子，小分子，及離子間作用力的電腦模擬

## 一、計畫目標

自 1978 年發現了具有極性的高分子 polyethylene oxide (PEO)[(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]，可以溶解離子固體 (NaI、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>... 等)，形成具有極佳的延展和高導電性的物質，由於它有以上的這些特性，使它成爲”固態電解質”和”固態電極”的最佳材料。這一類的高分子材料在固態電池的應用上已經逐漸受到重視。然而，我們對這種如此有趣的固態電解質的結構，和結構與導電性關係的瞭解卻是遠不如它的應用。特別是對非結晶性高分子中的陰陽離子的行爲，所造成的高導電性的了解我們更爲缺乏。

本計畫的研究目標是希望可藉由電腦的模擬，可以重現出這龐大系統中陰陽離子 (Na<sup>+</sup>、I<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>，... 等) 和 PEO 鏈間的相互作用力，進而可以得到陰陽離子在 PEO 鏈中的運動情形。藉由分子運動的電腦模擬，我們可以瞭解高分子的鏈狀結構與陰陽離子相互作用的行爲及其空間結構關係 (radial distribution function)，最後我們亦希望經由模擬所收集的數據來計算陰陽離子在高分子中擴散的擴散係數 (diffusion coefficient)，進而能對其的離子導電性作合理而正確的預測。



## 二、理論背景

在這個計劃中我們使用了兩個計算的方法，分別是分子動態模擬（molecular dynamic Simulation）與密度泛函（Density Function Theory）計算。在分子動態模擬中我們希望可以看到此一類的高分子化合物的巨觀行爲，如：擴散係數（DF）、空間結構關係（RDF）。而在密度泛函計算中我們希望可以看到此一類的高分子化合物的微觀情形，如：鍵結方式。以下是這兩個理論的簡介。

### （1）分子動態模擬（molecular dynamic Simulation）

在 PEO-NaI 或 PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ...等類似的系統中，要能得結構在非結晶狀態下的資訊是非常不易的，所以這正是我們使用分子動態模擬）來做模擬的，而且使用分子動態模擬能夠考慮到溫度的效應，因為 PEO 中溶入離子固體的這類化合物，能夠導電的狀態是非結晶狀態，而隨著溫度的升高非結晶狀態的比例也會隨著增加，固若使用了分子動態模擬就可以做出不同溫度的模擬。雖然分子動力學能模擬的時間非常的短，但它卻可以在這時間內收集到大量分子運動的資料，再用一些統計學和一些數值方法，所以仍然可以表現出離子在 PEO 鏈中的行爲。

接下來我們將對分子動態模擬的理論作簡單的說明：

1. 起始條件的選取：

在單位晶格中的每個原子的速度與方向之選取是由亂數產生的，但選取後個數與速度所做的圖必需與 Maxwell-Boltzman distribution 相對應的溫度下的曲線相符。下列式子即為 Maxwell-Boltzman distribution 方程式:

$$P(v) dv = A e^{-mv^2/2kt} v dv$$

2. 溫度的計算：

根據理想氣體及液體分子的運動中，我們可以清楚的了解在平衡時動能與溫度 T 的關係，而

$$\frac{d}{2} NKT (t) = K (t)$$

依據此關係我們就可以求出平衡時的溫度。

d : spatial dimension

N : 系統中的粒子數

$K(t)$  : kinetic energy

$T(t)$  : 溫度

$$kT(t) = \frac{2K(t)}{dN} = \frac{1}{dN} \sum_i^N m_i \bar{v}_i(t) \cdot \bar{v}_i(t)$$

3. 粒子的運動位置及運動速度之記錄:

藉由以上所找到的速度與移動方向，可以求得加速度 ( $a_n$ ) 和速度 ( $V_n$ )，再配合上原子所在的位置 ( $X_n$ )，有了以上的條件就可找到新的位置 ( $X_{n+1}$ )，根據了新的位置，就可以求得新加速度 ( $a_{n+1}$ ) 和新速度 ( $V_{n+1}$ )，有了以上的方法就可使單位晶格中的每個原子運動了，運動方程表示如下：

$$X_{n+1} = X_n + V_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2$$

$$V_{n+1} = V_n + \frac{1}{2} (a_n + a_{n+1}) \Delta t$$

$X_{n+1}$  : new position

$V_{n+1}$  : new velocity

$a_{n+1}$  : new acceleration

#### 4. Diffusion Coefficient 之計算

根據 Fick's first law，我們可以將通過截面積  $A$  的擴散速率表示成：

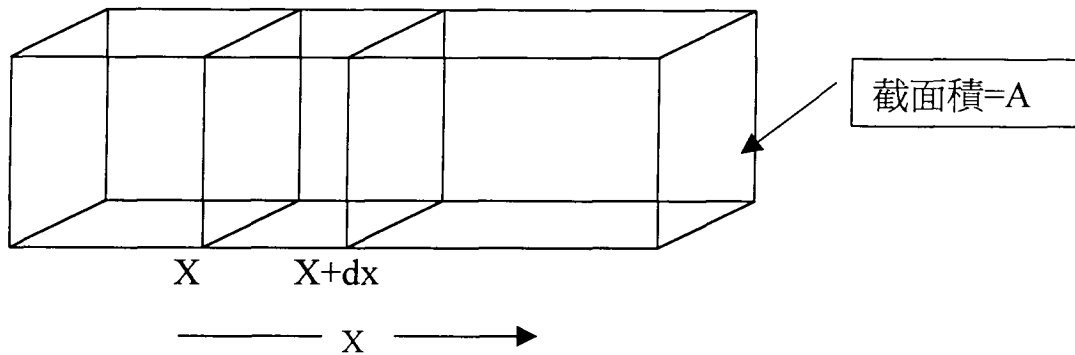
$$J = dn / dt = -DA \partial c / \partial x$$

$dn$ ：在  $dt$  時間內通過截面積  $A$  的數量

$D$ ：擴散係數

$J(x)$ 表示在  $x$  時的流量，

$J(x+dx)$ 表在  $x+dx$  時的流量



此時  $J(x+dx)$ 亦可表成下式：

$$J(x+dx) = J(x) + (\partial J / \partial x) dx$$

則淨流量就可表成：

$$J_{\text{net}} = J(x) - J(x+dx) = - (\partial J / \partial x) dx$$

而在  $A dx$  體積中的濃度淨改變量等於淨流量除以其體積，故而可將其表成下式：

$$\partial c / \partial t = -(1/A dx) (\partial J / \partial x) dx$$

$$-(1/A) (\partial J / \partial x)$$

$$\therefore J = -DA(\partial c / \partial x)$$

$$\therefore \partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2)$$

同時利用 mean square root (MSD) 的方法求得擴散係數和位置上的關係。

$$P(x)dx = \frac{c(x)d(x)}{n_0} = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt}$$

$$\overline{X^2} = \int_{-\infty}^{\infty} X^2 P(x) d(x)$$

$$\overline{X^2} = 2Dt$$

則我們就能求出  $D$  的值。

## (2) 密度泛函理論(Density Functional Theory)

當計算一固態系統時，所涉及的是一個多體問題，其 Hamiltonian( $\hat{H}$ )可寫為：

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{ij} V_{ee}(\vec{r}_{ij})$$

$V_{ext}$ ：電子與此系統所有原子核之間庫侖作用產生的位能

$V_{ee}$ ：電子與電子之間庫侖作用產生的位能

雖然已將多粒子系統的 Hamiltonian 寫出，但要解此薛丁格方程式(Schrodinger equation)並不容易，因此 Hohenberg 及 Kohn 提出了一個方法，解決這個問題。

Hohenberg 及 Kohn 在 1964 年引入了電荷密度  $\rho(\vec{r})$ (charge density)的觀念，證明一系統的基態能量為其基態電荷密度的泛函，此即為密度泛函理論，此泛函的極小值為此系統的基態總能。隔年，Kohn 和 Sham 將能量泛函式寫為：

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$E[\rho(\vec{r})]$ ：總能

$[\rho(\vec{r})]$ ：電荷密度， $\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\phi_i|^2$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ ：無交互作用的單電子動能

$E_H[\rho(\vec{r})]$ ：電子之間的庫侖位能，又稱 Hartree 位勢

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ：交換相干能，包含電子之間的交互作用項，也就是多電子系統和單電子系統之間的差異

$E_{ext}[\rho(\vec{r})]$ ：電子與核的庫侖位能

Kohn 和 Sham 將一多電子問題簡化為單電子問題，並推導出“Kohn-Sham equation”，其數學式為：

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r})$$

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$V_{ext}(\vec{r})$ ：電子與核的庫侖位能

$V_H(\vec{r})$ ：電子之間的 Hartree 位能

$V_{xc}(\vec{r})$ ：交換相干位能

$\Psi_i(\vec{r})$ ：無交互作用之第 I 個單電子波函數

$\varepsilon_i$ ：第 i 個單電子的能量

由以上的式子得知，Kohn 和 Sham 將一個原本具有交互作用的多電子問題簡化為單電子問題，但是對於其中的交換相干能無法準確的計算出，因此使用近似的方法來描述，其中較常用的方法為 LDA (local density approximation) 及 GGA (generalized gradient approximation)。

## 1.LDA 和 GGA

在 Kohn-Sham equations 中，將多體問題裡複雜難解的部分都包含在交換相干能中，而要將這一項的值準確的計算出來是很困難的，於是就有了 LDA 和 GGA 近似法。

LDA 的作法是令每一個電子對空間中某一點的交換相干能與某一電荷密度為  $\rho(\vec{r})$  的均勻電子氣對此點的交換相干能相等，其關係式為：

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$$

所以可將  $E_{xc}$  寫為：