

FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE
WESTFÄLISCHE WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER

Kinetische Monte Carlo Simulation eines Elektrolyt-Gittermodells

Kinetic Monte Carlo Simulations of an electrolyte lattice model

Bachelorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science (B. Sc.)

vorgelegt von
Benedikt Simon Klein
geb. am 15.08.1997 in Krefeld

14. September 2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Heuer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Nikos Doltsinis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Konzept einer Batterie	5
2.1.1	Elektrochemische Zelle	5
2.1.2	Elektrolyt	6
2.2	Monte-Carlo Methode	7
2.2.1	Markov-Ketten	7
2.2.2	Metropolis Algorithmus	8
2.2.3	Kinetische Monte-Carlo-Methode	9
3	Modellierung des Elektrolyten	11
3.1	Gittermodell	11
3.2	Zerlegung der Übergangsraten	12
3.3	Aktivierungsenergien	13
3.3.1	Konstantes Potential	14
3.3.2	Lokales Potential	14
3.3.3	Gedämpftes Coulomb-Potential	15
4	Ratenmatrix	20
4.1	Problemstellung	20
4.2	Datenstruktur	21
4.3	Aktualisierung	23
5	Ergebnisse und Diskussion	25
5.1	Modelsystem	25
5.2	Konstantes Potential	26
5.3	Lokales Potential	29
5.3.1	Neutrale Teilchen	29
5.3.2	Verschiedene Teilchen	32
5.4	Gedämpftes Coulomb-Potential	37
5.5	Ratenmatrix	40
6	Ausblick	43
6.1	Kurzfristig	43

Inhaltsverzeichnis

6.2	Langfristig	43
7	Fazit	45

1 Einleitung

Lithium-Ionen Batterien sind in der heutigen Welt aus vielen Bereichen nicht mehr wegzudenken. Sie stellen einen integralen Bestandteil für die Speicherung elektrischer Energie dar. Der wichtigste Bereich, in denen sie vertreten sind, sind mobile elektrische Geräte, wie Mobiltelefone, Laptops und elektrische Fahrzeuge. Durch ihre große Bedeutung im letzten Bereich kommt ihnen eine entscheidende Rolle bei der Bekämpfung des durch Kohlenstoffdioxid verursachten Klimawandels zu [1–4].

Die Motivation Lithium-Ionen Batterien zu verwenden beruht darauf, dass Lithium das elektropositivste aller Elemente ($E^0 = -3.04 \text{ V}$ gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode [5]) und das Metall mit der geringsten Dichte ($\rho = 0.53 \text{ g cm}^{-3}$ [5]) ist. Diese Faktoren machen die Lithium-Ionen Batterien zu einer wichtigen Ergänzung der anderen kommerziellen Batterietechnologien. Sie werden vor allem in Bereichen verwendet, in denen geringes Gewicht und Größe gefordert werden [5].

An die Lithium-Ionen Batterien werden, sowohl in den Bereichen Ladungsdichte und Kapazität, als auch Sicherheit, Umweltfreundlichkeit und Kosteneffizienz große Anforderungen gestellt. In all diesen Bereichen und vielen weiteren wird intensiv geforscht, um die Batterien leistungsfähiger zu machen [1–4]. Die experimentelle Forschung ist jedoch mit hohen Kosten und Aufwand verbunden. Der verbreitete „trial-and-error“ Ansatz ist für eine Vielzahl verschiedener zu testender Parameter, wie z.B. verschiedene Materialien, äußerst ineffizient. Simulationen der untersuchten Systeme stellen daher eine geeignete Ergänzung zu den experimentellen Verfahren dar, da sich

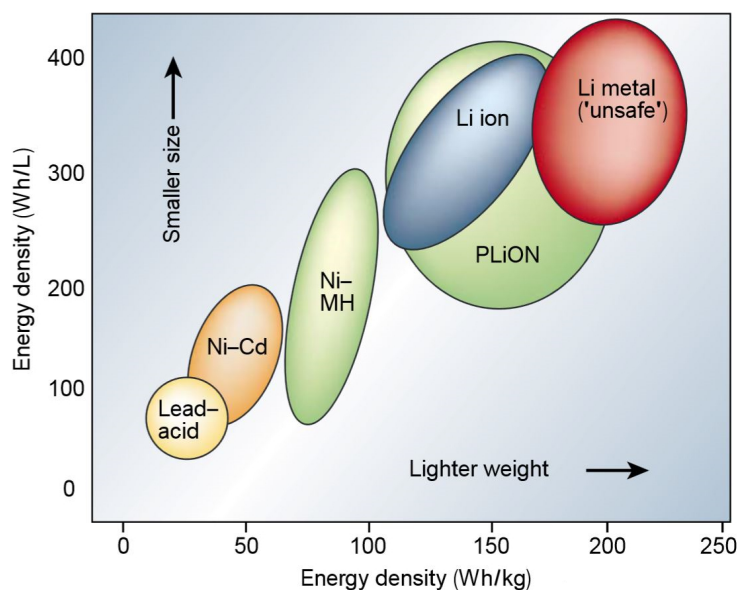


Abb. 1.1: Vergleich verschiedener Batterietechnologien anhand volumenbezogener und gewichtesbezogener Energiedichten. Original entnommen aus: [5].

1 Einleitung

hierbei viele Parameter relativ leicht testen lassen. Darüber hinaus ermöglicht dies die Untersuchung von Parametern, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind. [1, 2, 6].

Es existiert eine Vielzahl an verschiedenen Methoden, die sich stark in der Genauigkeit ihrer Ergebnisse, und ihrer Komplexität unterscheiden [1, 6]. Zur Untersuchung makroskopischer Prozesse werden Kontinuummodelle verwendet. Sie beruhen auf der Verknüpfung und Lösung von Differentialgleichungen aus den Bereichen der Thermodynamik, Kinetik und Transportphänomenen. Diese Modelle eignen sich unter anderem zur Untersuchung von Ermüdungserscheinungen und zur zeitlichen Beschreibung der Verteilungen der Teilchen. [1, 6]

Derartige Methoden geben allerdings keinen Einblick in die chemischen Prozesse oder Phänomene, die von der chemischen Umgebung abhängen, wie z.B. die Bildung des Solid Electrolyte Interface (SEI) an der Anodenoberfläche. Zur Untersuchung derartiger Fragestellungen sind Ab initio und Density functional theory (DFT) Methoden besser geeignet. [1, 7]. Sie geben einen tieferen Einblick, bis hin zu atomistischen und elektrischen Phänomenen. Diese Verfahren sind allerdings rechenintensiv und daher mit einem hohen Kostenaufwand verbunden. Darüber hinaus können sie nur auf kurzen Zeit- und Längenskalen zuverlässige Ergebnisse liefern [1, 2, 8].

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell soll eine Brücke zwischen den Kontinuummodellen und den Methoden zur Untersuchung der molekularen Eigenschaften bauen. Das Ziel ist es ein Modell zu entwickeln, dass die Kinetik in einem Elektrolyten einer Lithium-Ionen Batterie, durch Berücksichtigung verschiedener teilchenspezifischer Wechselwirkungen, auf ein Gittermodell abbildet. Zur Simulation wird in diesem Ansatz ein kinetischer Monte-Carlo Algorithmus verwendet. Besonderes Augenmerk liegt hierbei darauf, die Aktivierungsenergie der betrachteten Teilchen modular aus mehreren unabhängigen Beiträgen zu modellieren. Hierdurch kann die Komplexität der untersuchten Systeme kontinuierlich erhöht und somit die Genauigkeit der Ergebnisse immer weiter verbessert werden.

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel sollen zunächst die theoretischen Grundlagen gelegt werden, um die Eigenschaften von Elektrolyten in Lithium-Ionen Batterien durch eine kinetische Monte-Carlo Methode auf einem Gittermodell simulieren und untersuchen zu können. Im ersten Teil dieses Kapitels wird zunächst auf die Bestandteile und die grundsätzliche Funktionsweise von elektrochemischen Zellen eingegangen. Anschließend wird die Zusammensetzung des Elektrolyten noch etwas genauer betrachtet. Im zweiten Teil wird der zur Simulation verwendete Algorithmus ausgehend von einer allgemeinen mathematischen Beschreibung hergeleitet.

2.1 Konzept einer Batterie

2.1.1 Elektrochemische Zelle

Moderne Batterien bestehen meistens aus mehreren elektrochemischen Zellen. Diese werden je nach Anforderung an Stromstärke oder Spannung verschieden geschaltet [9]. Eine elektrochemische Zelle besteht dabei grundsätzlich aus einer Kathode (positiven Elektrode) und einer Anode (negative Elektrode). Die Elektroden sind durch einen Elektrolyten verbunden. Ein Separator, der mit dem Elektrolyt getränkt ist, teilt die Zelle in einen Kathoden- und einen Anodenraum. Sowohl der Elektrolyt als auch der Separator müssen für die verwendeten Ionen durchlässig sein [9, 10].

Das essenzielle Konzept einer Batterie besteht darin, dass die Elektroden unterschiedliche chemische Potentiale aufweisen. Die Kathode stellt dabei im Vergleich zur Anode eine Energiesenke für die Kationen dar [1]. Dieser energetische Unterschied ist die Triebkraft dafür, dass sobald die Elektroden durch einen äußeren Stromkreis verbunden werden, ein Transfer von Elektronen von der Anode zur Kathode einsetzt. Hierbei wird gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Als Ausgleich für die, auf diese Weise, transferierte elektrische Ladung bewegen sich Kationen in die selbe Richtung (von der Anode zur Kathode). Durch Anlegen einer externen elektrischen Quelle, kann dieser Prozess umgekehrt werden. Hierbei laufen die beschriebenen Prozesse in die entgegengesetzte Richtung ab [9].

In Lithium-Ionen Batterien werden als Kationen Lithium-Ionen verwendet. Als Elektroden finden meistens Materialien Verwendung, die Lithium-Ionen interkalieren können, hierzu zählen Graphit oder verschiedene Oxide. Für die Kathoden ist z.B. die Verwendung von LiCoO_2 oder LiFePO_4 verbreitet [9]. Als Anode wird häufig (in ca. 90 % aller Lithium-Ionen Batterien [12]) Graphit verwendet. Zum ersten Mal wurde das Konzept der Lithium-Ionen Batterien mit Interkalations-Elektroden 1976 von Whittingham präsentiert. Er verwendete metallisches Lithium als Anode und TiS_2 als Kathode [13].

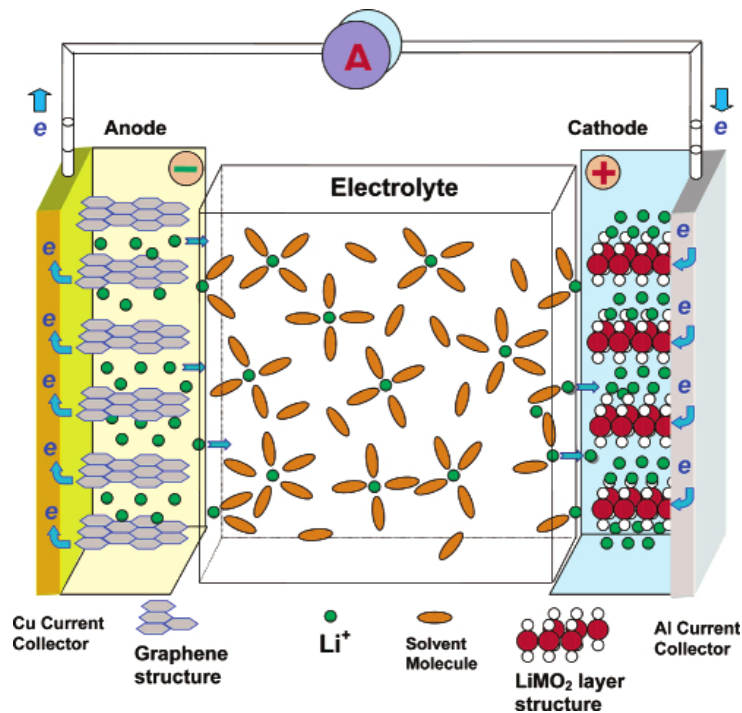


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Abläufe in einer Lithium-Ionen Batterie während des Entladezyklus. Lithium-Ionen (Li^+) und Elektronen (e) fließen von der Anode zur Kathode. Die Elektroden passieren dabei einen äußeren Stromkreis. Die Lithium-Ionen deinterkalieren aus der Graphit-Anode in den Elektrolyten, wobei sie von den Lösungsmittelmolekülen solvatisiert werden. Die solvatisierten Ionen wandern, dem Potentialgradienten folgend, durch den Elektrolyten zur Kathode (LiMO_2). Die Lithium-Ionen interkalieren in die Kathode und stellen dort den Ladungsausgleich für die Elektronen sicher. Original entnommen aus: [11].

2.1.2 Elektrolyt

Als einem der Hauptbestandteile von Batterien kommt dem Elektrolyt eine besondere Bedeutung zu. Der Elektrolyt ermöglicht den Transport von Kationen zwischen den Elektroden und stellt damit den Ladungsausgleich sicher. Aufgrund dieser Schlüsselrolle ist ein Verständnis der im Elektrolyten ablaufenden Prozesse essenziell für das Verständnis von Lithium-Ionen Batterien. Bei modernen Elektrolyten handelt es sich um komplexe chemische Gemische, deren einzelne Komponenten verschiedene Anforderungen erfüllen müssen.

In Lithium-Ionen Batterien werden meist Elektrolyte auf Basis von flüssigen organischen Lösungsmitteln verwendet, in den Lithiumsalze gelöst werden [9].

Lösungsmittel: Die Wahl der organischen Lösungsmittel stellt einen besonders kritischen Punkt der Entwicklung des Elektrolyten dar, da diese viele Anforderungen erfüllen muss. Die Anforderungen für ein ideales Lösungsmittel sind [11]:

- Es sollte eine hohe Permittivität ϵ aufweisen, um Lithiumsalze gut lösen zu können.
- Es sollte eine geringe Viskosität η aufweisen, um einen einfachen Ionentransport zu ermöglichen.
- Es sollte inert gegenüber den Elektroden während der Lade- und Entladezyklen sein.

- Es sollte in einem möglichst großen Temperaturfenster flüssig bleiben. (geringe Schmelz- und hohe Siedetemperatur)
- Und es sollte sicher (besonders in Bezug auf Entflammbarkeit), nicht toxisch und dabei wirtschaftlich sein.

Häufig werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel verwendet, um die Eigenschaften in einem größeren Bereich variieren zu können. Die wichtigsten eingesetzten Stoffgruppen sind organische Ether und Ester. Eine verbreitetes Lösungsmittel ist zum Beispiel ein Gemisch aus Ethylencarbonat (EC) (Schmelzpunkt: 34 °C) und Dimethylcarbonat (DMC) (Schmelzpunkt: 2 – 4 °C) im Verhältnis 1:1 (w/w). Diese Mischung kombiniert ein Lösungsmittel mit hoher Permittivität, dass allerdings eine hohe Viskosität aufweist (EC) und ein Lösungsmittel mit einer geringen Viskosität (DMC) [9].

Lithiumsalze: Die wichtigste Anforderung, die von Lithiumsalzen erfüllt werden muss, ist die vollständige Lösbarkeit dieser in den verwendeten Lösungsmitteln. Darüber hinaus müssen sie analog zu den Lösungsmitteln sicher, inert und wirtschaftlich sein. Anders als bei den Lösungsmitteln gibt es nur eine sehr geringe Auswahl an geeigneten Salzen. Der Grund dafür ist vor allem, dass aufgrund des kleinen Ionradius des Li^+ -Ionen die meisten Salze eine zu geringe Löslichkeit aufweisen [11].

Bei den kommerziell verwendeten Salzen besteht das Gegenion in der Regel aus einem einfachen Anion und einer Lewissäure. Ein Beispiel hierfür ist Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 , dass weit verbreitet ist. Hierbei wird F^- als elementares Anion und PF_5 als Lewissäure verwendet [11].

2.2 Monte-Carlo Methode

Bei den Monte-Carlo Methoden handelt es sich um eine Sammlung von Algorithmen, die heutzutage in vielen verschiedenen Bereichen ein unverzichtbares Werkzeug für die Simulation von Problemen darstellen. Allen Methoden ist gemein, dass die Berechnungen auf der Verwendung von Zufallszahlen beruhen [8].

Die Monte-Carlo (MC) Algorithmen haben eine große Bedeutung in der Physik, da es mit Hilfe dieser Techniken möglich ist, die Eigenschaften eines Systems zu untersuchen, ohne die Phasenraumtrajektorie für jedes Teilchen exakt lösen zu müssen. Dies macht die MC Methoden zu einem mächtigen und eleganten Werkzeug [8, 14].

2.2.1 Markov-Ketten

Um die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften des Systems mit Hilfe einer MC Simulation zu untersuchen, wird das System als Markov-Kette beschrieben. Bei einer Markov-Kette handelt es sich um eine besondere Form eines stochastischen Prozess [15].

Ein System kann durch einen abstrakten Zustandsvektor μ und eine Zeitkoordinate t beschrieben werden. Die Zustände entsprechen bei physikalischen Simulationen lokalen Energieminima. Für einen Übergang von einem Zustand in einen anderen muss daher eine Energiebarriere überwunden werden [8].

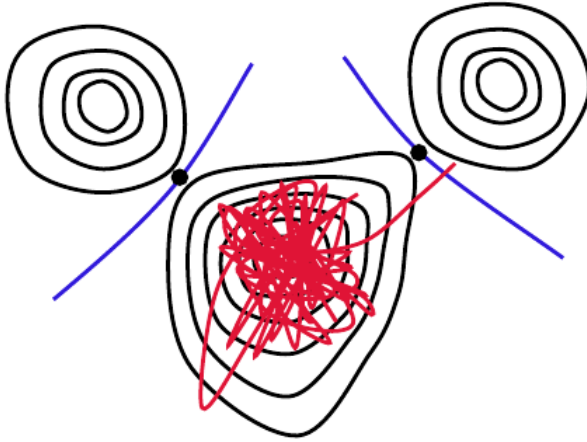


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der potentiellen Energie-Hyperfläche für ein System mit gelegentlichen Übergängen. Erst nach vielen Schwingungsperioden geht ein Teilchen von einem Energieminimum in ein anderes über, wobei es einen Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche durchläuft. Die schwarzen Punkte sind die Sattelpunkte. Original entnommen aus [8].

Angenommen das System besetzt den Zustand μ , dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System in den Zustand ν übergeht gleich $k(\mu \rightarrow \nu)dt$. $k(\mu \rightarrow \nu)$ entspricht hierbei der Übergangsrate zwischen den Zuständen. Das System kann allein durch Kenntnis der Übergangsraten beschrieben werden.

Dies gilt jedoch nur, wenn $k(\mu \rightarrow \nu)$ nur von dem Start- und Endzustand abhängt. Solche Übergänge werden als gedächtnislos bezeichnet, da in diesen Fällen die vorherigen Zustände des Systems keinen Einfluss auf den Übergang von μ nach ν haben. Ist diese Bedingung erfüllt, kann das System als Markov-Kette beschrieben werden [15].

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Verweilzeit des Systems in einem Zustand sehr viel größer ist als eine Schwingungsperiode (des Gitters), da in diesem Fall die Schwingungen und die Übergänge entkoppelt sind [8, 15]. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein System zu einem Zeitpunkt t in einem Zustand μ aufhält, wird als $P(\mu, t)$ bezeichnet. Die zeitliche Entwicklung kann durch die *Master equation*

$$\frac{dP(\mu, t)}{dt} = \sum_{\nu} [k(\nu \rightarrow \mu)P(\nu, t) - k(\mu \rightarrow \nu)P(\mu, t)]. \quad (2.1)$$

beschrieben werden [1, 14–16].

Da sich das System nur in den definierten Zuständen befinden kann, sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten normiert

$$\sum_{\mu} P(\mu, t) = 1. \quad (2.2)$$

2.2.2 Metropolis Algorithmus

Die wohl bekannteste MC Methode ist der Metropolis Algorithmus. Es wird angenommen, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Daraus folgt, dass keine Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten stattfindet und $dP(\mu, t)/dt = 0$ gilt [1, 16]. Für zwei Zustände folgt daher aus (2.1):

2 Theoretischer Hintergrund

$$k(\nu \rightarrow \mu)P_{eq}(\nu, t) = k(\mu \rightarrow \nu)P_{eq}(\mu, t). \quad (2.3)$$

Der Metropolis Algorithmus definiert eine Akzeptanzwahrscheinlichkeit $A(\mu \rightarrow \nu)$ für einen Übergang von μ nach ν als Quotient der Übergangswahrscheinlichkeiten [1, 16]:

$$\frac{k(\mu \rightarrow \nu)}{k(\nu \rightarrow \mu)} = A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-(E_\nu - E_\mu)/k_B T} & \text{falls } E_\nu > E_\mu \\ 1 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.4)$$

Bei k_B handelt es sich um die Boltzmann-Konstante und bei T um die Temperatur. Der Übergang findet immer statt, wenn die Energie des Endzustandes geringer oder gleich der Energie des Ursprungszustands ist. Ist die Energie größer, wird als Akzeptanzwahrscheinlichkeit der Boltzmann-Faktor verwendet.

2.2.3 Kinetische Monte-Carlo-Methode

Theoretische Grundlage

Bei der kinetischen Monte-Carlo Methode handelt es sich um eine Weiterentwicklung der Metropolis Methode. Diese Methode wurde entwickelt um zwei Probleme zu lösen. Das erste Problem besteht darin, dass auch bei Übergängen, die nicht akzeptiert werden, die Energie der Zustände berechnet werden muss. Daher fällt der gleiche Rechenaufwand an, wie bei den Übergängen, die akzeptiert werden. Dies ist besonders problematisch, wenn die Akzeptanzwahrscheinlichkeit gering ist. So können hunderte Iterationen durchlaufen werden, ohne dass ein Übergang stattfindet.

Das zweite Problem der Metropolis Methode ist, dass sie keine Implementierung für die Zeit aufweist. Es wird allein die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ermittelt, ohne zu berücksichtigen, wie viel Zeit für einen Übergang verstreicht.

Ein Algorithmus, der diese Probleme löst, wurde 1975 von Bortz, Kalos und Lebowitz präsentiert, dieser ist als BKL oder „n-fold way“ Algorithmus bekannt [17]. Bei diesem Algorithmus wird davon ausgegangen, dass die Werte von $k(\mu \rightarrow \nu)$ für alle möglichen Übergänge bekannt sind und sich während der betrachteten Zeit nicht ändern. Es wird außerdem angenommen, dass sich das System zum Zeitpunkt t im Zustand μ befindet, daher gilt:

$$P(\nu, t) = 0 ; \forall \nu \neq \mu . \quad (2.5)$$

Aus der *Master equation* (2.1) folgt daraus für kleine Zeitinkremente Δt [15]:

$$\frac{dP(\mu, t + \Delta t)}{dt} = - \sum_{\nu} k(\mu \rightarrow \nu)P(\mu, t + \Delta t). \quad (2.6)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ noch im Zustand μ befindet, folgt aus (2.6) [15]:

$$P(\mu, t + \Delta t) = \exp \left(- \int_t^{t+\Delta t} dt' k_{tot}(\mu, t') \right). \quad (2.7)$$

2 Theoretischer Hintergrund

Dabei ist $k_{tot}(\mu, t')$ die Summe der Raten aller Prozesse, die vom Zustand μ ausgehen

$$k_{tot}(\mu, t') = \sum_{\nu} k(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.8)$$

Da angenommen wird, dass sich $k(\mu \rightarrow \nu)$ während der Simulation nicht ändert, folgt:

$$P(\mu, t + \Delta t) = \exp(-k_{tot}(\mu)\Delta t). \quad (2.9)$$

Diese Gleichung liefert einen Zusammenhang zwischen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zustand μ und einem Zeitinkrement Δt [8, 15].

Algorithmus

Der Algorithmus wird nach folgendem Schema realisiert [18, 19]:

1. Das System wird bei $t = 0$ initialisiert.
2. Es werden die Raten aller möglichen Übergänge $k(\mu \rightarrow \nu)$ berechnet und in einer Liste gespeichert.
3. Die Raten werden sortiert, wobei die größten Raten als erste aufgeführt werden.
4. Die akkumulierten Summen $k(\mu)_M = \sum_{\nu=1}^M k(\mu \rightarrow \nu)$ werden für alle $M = 1, \dots, N$ berechnet. $k_{tot}(\mu) = k(\mu)_N$ ist hierbei die Summe über alle möglichen Prozesse.
5. Es wird eine Zufallszahl ρ_1 mit $\rho_1 \in (0, 1]$ gezogen.
6. Es wird der Prozess ermittelt, für den die Bedingung $k(\mu)_{M-1} < \rho_1 k_{tot}(\mu) \leq k(\mu)_M$ gilt.
7. Dieser Prozess wird ausgeführt.
8. Die Raten $k(\mu \rightarrow \nu)$, die durch den Prozess beeinflusst wurden, werden neu berechnet.
9. Es wird eine weitere Zufallszahl ρ_2 mit $\rho_2 \in (0, 1]$ gezogen.
10. Für $P(\mu, t + \Delta t)$ in (2.9) wird ρ_2 eingesetzt und das Zeitinkrement gemäß $\Delta t = -\ln(\rho_2) / k_{tot}(\mu)$ berechnet.
11. Die simulierte Zeit t wird um Δt erhöht; $t = t + \Delta t$
12. Es wird bei Schritt 2 von neuem begonnen und bis zu einer Schrittzahl S_{max} iteriert.

Dieser Algorithmus erfüllt die im vorherigen Abschnitt gestellten Bedingungen. Es wird bei jeder Iteration ein Prozess ausgeführt und er besitzt eine Implementierung für die Zeit.

3 Modellierung des Elektrolyten

In diesem Kapitel soll das zur Simulation des Elektrolyten verwendete Modellsystem vorgestellt werden. Zunächst wird allgemein das Gittermodell erläutert, dass zur einfachen Beschreibung der Bewegung der Teilchen verwendet wird. Im zweiten Teil wird ein mathematischer Ansatz vorgestellt, der es erlaubt die kinetische Monte-Carlo Simulation anhand der Beschreibung der Wechselwirkung von einzelnen Teilchenpaaren durchzuführen. Im letzten Teil werden die für diesen Zweck verwendeten Wechselwirkungen vorgestellt und motiviert.

3.1 Gittermodell

Zur Simulation des Elektrolyten wird ein Gittermodell verwendet. Dieser Modellansatz stellt eine einfache und wenig rechenintensive Methode dar, um die zeitliche und räumliche Bewegung von verschiedenen Teilchen zu beschreiben [1]. Das Gitter ist definiert als eine Menge von Gitterpunkten, denen jeweils ein Vektor \vec{R} zugeordnet werden kann. Dieser stellt eine Linearkombination der ganzzahligen Vielfachen der linear unabhängigen Basisvektoren $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ dar [20].

$$\vec{R} = n_x \vec{x} + n_y \vec{y} + n_z \vec{z} ; \quad n_i \in \mathbb{N}_0 ; \quad i \in \{x, y, z\} \quad (3.1)$$

Die Gitterpunkte können von Teilchen besetzt werden. Im vorliegenden Modell unterscheiden sich die Teilchen nur durch ihre Ladungen. Bei den Simulationen wird ein Gitter mit periodischen Randbedingungen (*Periodic boundary conditions* (PBC)) verwendet. Bei dieser Methode wird, wenn ein Gitterpunkt adressiert wird, dessen Linearfaktor n_i größer ist als die Anzahl der Gitterpunkte L_i entlang dieses Basisvektors, der Linearfaktor gleich dem Wert:

$$n_i = n_i - L_i \quad (3.2)$$

gesetzt [21].

Ein Zustand der Markov-Kette μ ist in diesen Modell definiert als eine bestimmte Verteilung an Teilchen auf die gegebenen Gitterpunkte. Ein Übergang zwischen dem Zustand μ und einem Zustand ν ist definiert als ein Sprung von einem Teilchen auf einen anderen Gitterpunkt. Ein Sprung kann nur zu einem nächsten Gitterpunkt entlang der Basisvektoren erfolgen, dabei darf der Zielgitterpunkt nicht von einem anderen Teilchen besetzt sein. Sofern alle nächsten Gitterpunkte nicht besetzt sind weist ein Teilchen in drei Dimensionen folglich sechs Sprungmöglichkeiten auf. Ein solcher Sprung wird im folgenden als Prozess bezeichnet. Es ist wichtig anzumerken, dass jedem Prozess genau ein Teilchen i zugeordnet werden kann und jedem Teilchen keine oder mehrere Prozesse zugeordnet werden können.

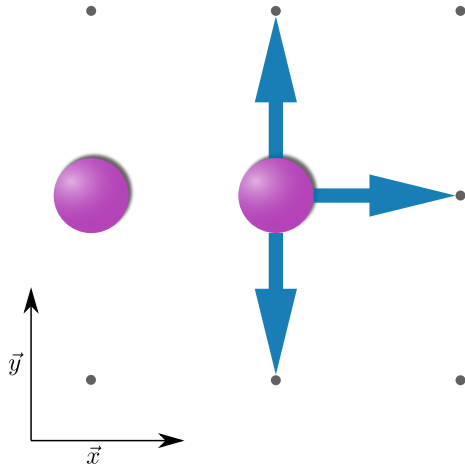


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse eines Teilchens auf einem zweidimensionalen Gittermodell. Es sind nur Sprünge entlang der Basisvektoren zu unbesetzten Gitterpunkten möglich.

3.2 Zerlegung der Übergangsraten

Die Modellierung der physikalischen Eigenschaften des Systems erfolgt über die Modellierung der Übergangsraten $k(\mu \rightarrow \nu)$ der Markov-Kette. Diese entsprechen, wie bereits diskutiert, den Raten $k_{p(i)}$ für einen Prozess $p(i)$ eines Teilchens i , dass von einem Gitterpunkt zu einem nächstgelegenen Gitterpunkt springt. Diese Raten können als Kehrwerte der Zeiten $\tau_{p(i)}$ aufgefasst werden, die für den Prozess benötigt werden:

$$k(\mu \rightarrow \nu) = k_{p(i)} = \frac{1}{\tau_{p(i)}}. \quad (3.3)$$

Für die Summe der Raten aller Prozesse k_{tot} gilt:

$$k_{\text{tot}} = \sum_{p(i)} k_{p(i)}. \quad (3.4)$$

Die Herausforderung besteht folglich darin, die physikalischen Gegebenheiten mit $k_{p(i)}$ zu modellieren. Für diesen Zweck kann sich zunutze gemacht werden, dass die Rate für einen Prozess $k_{p(i)}$ in einzelne Beiträge j aufgeteilt werden kann.

Es wird angenommen, dass die Sprungraten $k_{p(i)}$ der Prozesse der Arrhenius'schen Formel (3.5) [22] mit einer gesamten Aktivierungsenergie $E_{p(i),\text{tot}}^A$ gehorchen:

$$k_{p(i)} = k_{p(i)}^0 \exp \left(-\frac{E_{p(i),\text{tot}}^A}{k_B T} \right). \quad (3.5)$$

Bei $k_{p(i)}^0$ handelt es sich um den Vorfaktor der Arrhenius'schen Formel. k_B entspricht der Boltzmann-Konstante und T der absoluten Temperatur.

Die gesamte Aktivierungsenergie kann als Summe von einzelnen Aktivierungsenergien $E_{p(i),j}^A$

dargestellt werden:

$$E_{p(i),\text{tot}}^A = \sum_j E_{p(i),j}^A. \quad (3.6)$$

Da diese Summe im Exponenten steht, kann dieser Ausdruck als Produkt formuliert werden. Hierbei können die einzelnen Faktoren als Beiträge der Aktivierungsenergie zu der Rate des Prozesses $p(i)$ in Abhängigkeit einer Variable j dargestellt werden.

Die Beiträge der Aktivierungsenergie können zu den Beiträgen $\Gamma_{p(i),j}$ zusammengefasst werden.

$$k_{p(i)} = k_{p(i)}^0 \exp\left(-\beta E_{p(i),\text{tot}}^A\right) \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.7)$$

$$= k_{p(i)}^0 \exp\left(-\beta \sum_j E_{p(i),j}^A\right) \quad (3.8)$$

$$= k_{p(i)}^0 \prod_j \exp\left(-\beta E_{p(i),j}^A\right) \quad (3.9)$$

$$= k_{p(i)}^0 \prod_j \Gamma_{p(i),j}. \quad (3.10)$$

Es bietet sich an, die Beiträge $\Gamma_{p(i),j}$ als die Veränderung der Grundsprungrate $k_{p(i)}^0$ durch die Wechselwirkungen des Teilchens i mit den anderen Teilchen j im System aufzufassen.

Dieser Wechselwirkungsbeitrag zwischen den Teilchen i und j kann analog in weitere Beiträge $\Gamma_{p(i),j}^X$ in Abhängigkeit der Variable X zerlegt werden:

$$\Gamma_{p(i),j} = \prod_X \exp\left(-\beta E_{p(i),j}^A\right) = \prod_X \Gamma_{p(i),j}^X. \quad (3.11)$$

Diese Beiträge können als verschiedene Wechselwirkungen zwischen i und j interpretiert werden. Insgesamt kann die Sprungrate für den Prozess $p(i)$ folglich gemäß Formel (3.12) dargestellt werden:

$$k_{p(i)} = k_{p(i)}^0 \prod_j \Gamma_{p(i),j} = k_{p(i)}^0 \prod_j \prod_X \Gamma_{p(i),j}^X. \quad (3.12)$$

Die Variable j beschreibt den Beitrag eines Teilchens zum Prozess $p(i)$ und die Variable X verschiedene Wechselwirkungspotentiale zwischen zwei Teilchen.

3.3 Aktivierungsenergien

Wie in Gleichung (3.12) beschrieben, können die Raten der Prozesse als Produkt einzelner Beiträge zu einer Grundsprungrate dargestellt werden. Diese Beiträge können als eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Teilchen, das den Prozess ausführt, und einem weiteren Teilchen aufgefasst werden.

In die einzelnen Beiträge geht die Aktivierungsenergie $E_{p(i),j}^A$, die für den Prozess aufgrund der spezifischen Wechselwirkung benötigt wird, über den Boltzmann-Faktor ein:

$$\Gamma_{p(i),j}^X = \exp\left(-\beta E_{p(i),j}^A\right). \quad (3.13)$$

Die Modellierung erfolgt daher durch die Auswahl geeigneter Potentiale zur Beschreibung der Aktivierungsenergien. Dieser Ansatz stellt eine relativ einfache Methode zur Simulation des Elektrolyten dar, da diese anhand der Beschreibung einzelner Teilchenwechselwirkungen erfolgen kann. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die Wechselwirkungen modular durch einzelne Potentiale beschrieben werden können. Dies bietet die Möglichkeit mehrere Potentiale zu verwenden, um verschiedene physikalische Sachverhalte zu beschreiben.

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Potentiale verwendet, um jeweils verschiedene physikalische Gegebenheiten im Elektrolyten zu modellieren.

3.3.1 Konstantes Potential

Das konstante Potential (*constant*) weist jedem Teilchen eine grundlegende Bewegung zu. Es wird davon ausgegangen, dass jedes Teilchen nicht von anderen beeinflusst wird und jeder Prozess die gleiche Aktivierungsenergie $E_{p(i),i}^{A,0}$ besitzt. Da keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen betrachtet werden, ist $\Gamma_{p(i),j}^C$ für alle $j \neq i$ gleich 1. Die Gleichung (3.13) wird zu einem konstanten Beitrag $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ zusammengefasst.

$$\Gamma_{p(i),i}^C = \exp\left(-\beta E_{p(i),i}^{A,0}\right) = \Gamma_{p(i),i}^{C,0} \quad (3.14)$$

3.3.2 Lokales Potential

Das lokale Potential (*local*) stellt einen generischen Ansatz zur Berücksichtigung von kurzreichweitigen Wechselwirkungen dar. Beispiele für derartige Wechselwirkung sind die Solvationseffekte der Ionen im Lösungsmittel.

Daten aus massenspektroskopischen Messungen legen nahe, dass die Lithium-Ionen im Elektrolyt eine Koordinationszahl zwischen zwei und drei aufweisen [11]. Bei größeren Konzentrationen an Lithium kann diese auch nur zwei betragen [23].

Eine akkurate Beschreibung der chemischen Gegebenheiten ist mit dem verwendeten Gittermodell nicht möglich. Daher wird zur Modellierung der lokalen Wechselwirkungen ein einfacher Ansatz verwendet, der nur die Wechselwirkung zwischen einzelnen Teilchenpaaren entlang der Basisvektoren berücksichtigt (siehe Abb. 3.2).

Es werden bei diesem Ansatz immer jeweils nur zwei Teilchen betrachtet, die sich auf nebeneinanderliegenden Gitterpunkten befinden. Hierbei wird angenommen, dass ein Teilchen j einen Beitrag zu der Aktivierungsenergie $E_{p(i),j}^A$ der Prozesse des Teilchens i liefert. Sie wird analog

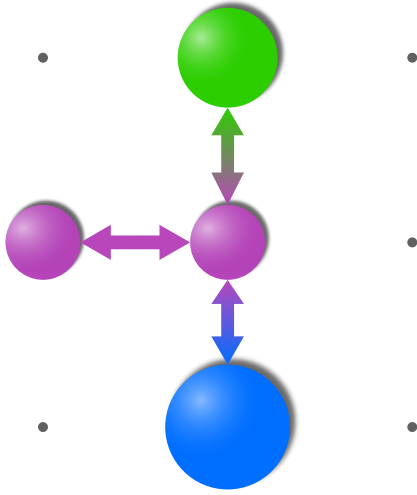


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des lokalen Potentials. Es wird die Wechselwirkung zwischen einzelnen Teilchenpaaren betrachtet.

zur Arrhenius'schen Formel (3.5) mit dem Boltzmann-Faktor skaliert:

$$\Gamma_{p(i),j}^L = \exp\left(-\beta E_{p(i),j}^A\right). \quad (3.15)$$

Allerdings gehen aufgrund weiterer Effekte zusätzliche Beiträge für die Aktivierungsenergie in den Boltzmann-Faktor ein. Diese Beiträge können z.B. von koordinierenden Lösungsmittelmolekülen hervorgerufen werden, wobei diese bei dem verwendeten Gittermodell nicht explizit simuliert werden. Diese zusätzlichen, nicht explizit simulierten Beiträge, werden in dem konstanten Beitrag $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ zusammengefasst:

$$\Gamma_{p(i),j}^L = \exp\left(-\beta \sum_k \left(E_{p(i),j,k}^A\right) - \beta E_{p(i),j}^A\right) \quad (3.16)$$

$$= \exp\left(-\beta \sum_k E_{p(i),j,k}^A\right) * \exp\left(-\beta E_{p(i),j}^A\right) \quad (3.17)$$

$$= \Gamma_{p(i),j}^{L,0} \exp\left(-\beta E_{p(i),j}^A\right). \quad (3.18)$$

3.3.3 Gedämpftes Coulomb-Potential

Das gedämpfte Coulomb-Potential (*damped*) dient zur Simulation der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen. Das Potential der elektrostatischen Wechselwirkung Ψ_i eines Teilchens i ist reziprok proportional zum Abstand r_{ij} der wechselwirkenden Teilchen i und j :

$$\Psi_i \propto \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.19)$$

Aufgrund dieser Abhängigkeit wirkt dieses Potential auf deutlich größeren Längenskalen als die chemischen Wechselwirkungen in Abschnitt 3.3.2 [1]. Die Ionen erhalten daher einen zusätzlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie. Dieser hängt maßgeblich von der Verteilung der übrigen Ionen

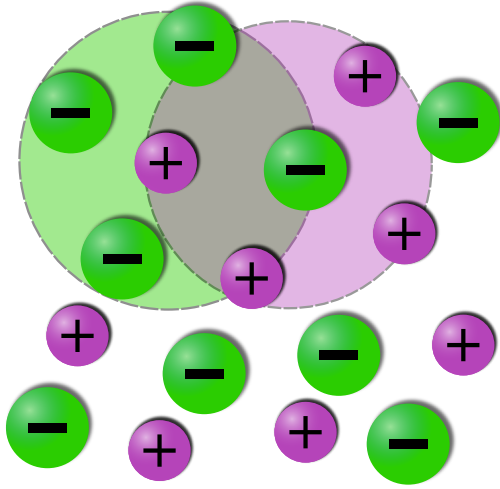


Abb. 3.3: Nahordnung der Elektrolytlösung. Die Ionen bilden eine kugelsymmetrische Sphäre aus Ionen der entgegengesetzten Ladung aus. Original entnommen aus: [22].

im Elektrolyten ab [1]. Hinzu kommen zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen, z.B. durch die Elektroden einer elektrochemischen Zelle. Diese Einflüsse werden im Verlauf dieser Arbeit jedoch nicht diskutiert.

Eine mögliche quantitative Beschreibung dieser Effekte kann durch die Poisson-Boltzmann Theorie erfolgen [1]. Im Rahmen dieser Theorie wird angenommen, dass das Lösungsmittel ein strukturloses, kontinuierliches Medium ist [24]. Die Ionen wiederum werden als diskrete Ladung mit einem kugelsymmetrischen elektrischen Feld beschrieben, deren Volumen sich nicht ändert und die nicht polarisierbar sind [22, 24]. Es wird vorausgesetzt, dass die verwendeten Salze vollständig dissoziiert sind [22].

Aufgrund der elektrostatischen attraktiven Wechselwirkungen zwischen Ionen mit entgegengesetzter Ladung bildet sich eine Nahordnung der Ionen im Elektrolyten aus. Diese besteht darin, dass jedes Ion eine kugelsymmetrische Sphäre aus Ionen mit entgegengesetzter Ladung ausbildet (siehe Abb. 3.3). Andere Wechselwirkungen werden in diesem Modell vernachlässigt [22].

Die zentrale Annahme der Poisson-Boltzmann Theorie besteht darin, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Aufgrund der thermischen Bewegung der Ionen können diese im zeitlichen Mittel durch eine kontinuierliche Ladungsdichte $\rho(r)$ beschrieben werden [24].

Ausgangspunkt für die quantitative Beschreibung ist die Poisson-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen dem elektrostatischen Potential Ψ_J des Zentralions J einer Sphäre und der Ladungsdichte der Sphäre $\rho_J(r)$ beschreibt [1, 22, 24]:

$$\nabla^2 \Psi_J(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_J(r)}{\partial r} \right) = -\frac{\rho_J(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (3.20)$$

Da angenommen wird, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kann die lokale Teilchendichte $n_i(r)$ einer Ionensorte i durch die Boltzmann-Verteilung in Abhängigkeit der mittleren Teilchendichte \bar{n}_i ausgedrückt werden [1, 22]:

3 Modellierung des Elektrolyten

$$n_i(r) = \bar{n}_i \exp\left(-\frac{z_i e \Psi_J(r)}{k_B T}\right). \quad (3.21)$$

Die Ladungsdichte kann berechnet werden, indem die Teilchendichte mit der Ladung der Ionen $z_i e$ multipliziert und für alle Ionen einer Spezies addiert wird [1, 22]

$$\rho_J(r) = \sum_i z_i e \bar{n}_i \exp\left(-\frac{z_i e \Psi_J(r)}{k_B T}\right). \quad (3.22)$$

Der exponentielle Ausdruck kann für sehr verdünnte Elektrolytlösungen durch eine Taylorreihe vereinfacht werden. In diesen Fällen gilt $z_i e \Psi_J(r) \ll k_B T$, da die Ionen einen größeren Abstand aufweisen und daher die Wechselwirkungserergie der elektrostatische Wechselwirkung klein gegenüber der thermischen Bewegungsenergie ist [1, 22]:

$$\rho_J(r) = \sum_i z_i e \bar{n}_i \left(1 - \frac{z_i e \Psi_J(r)}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i e \Psi_J(r)}{k_B T}\right)^2 - \dots\right). \quad (3.23)$$

Dieser Ausdruck kann vereinfacht werden, indem die Taylorreihe nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Unter der Annahme, dass für die gesamte Elektrolytlösung Ladungsneutralität gilt, folgt daraus für den ersten Term, dass die Summe gleich null ist. Hieraus folgt:

$$\rho_J(r) = -\frac{e^2}{k_B T} \sum_i \bar{n}_i z_i^2 \Psi_J(r). \quad (3.24)$$

Dieser Ausdruck kann in Gleichung (3.20) eingesetzt werden

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_J(r)}{\partial r} \right) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_i \bar{n}_i z_i^2 \Psi_J(r) = \kappa^2 \Psi_J(r), \quad (3.25)$$

wobei gilt:

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_i \bar{n}_i z_i^2. \quad (3.26)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist [22]:

$$\Psi_J(r) = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B \frac{e^{\kappa r}}{r}. \quad (3.27)$$

Da das Potential für $r \rightarrow \infty$ gegen null gehen muss, folgt daraus $B = 0$. Die Konstante A kann mittels der Elektroneutralitätsbedingung bestimmt werden, da die Bedingung:

$$A 4\pi \kappa^2 \epsilon_0 \epsilon_r \int_a^\infty r e^{-\kappa r} dr = z_J e. \quad (3.28)$$

erfüllt werden muss [1, 22]. Die Konstante a beschreibt den kleinstmöglichen Abstand vom Zentrum der Sphäre J [22]. Für das in dieser Arbeit verwendete Gittermodell ist a der Abstand

3 Modellierung des Elektrolyten

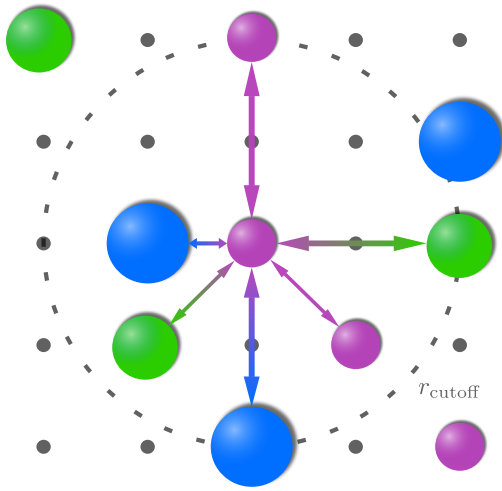


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des gedämpften Coulomb-Potentials. Das Zentralion wechselwirkt nur mit den Teilchen, wenn der Abstand zwischen dem Teilchen und dem Zentralion kleiner oder gleich einem konstanten Wert r_{cutoff} ist.

der Gitterpunkte [1]. Wird der so ermittelte Ausdruck für A in (3.28) eingesetzt, folgt hieraus:

$$\Psi_J(r) = \frac{z_j e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (3.29)$$

Da bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gittermodell periodische Randbedingungen verwendet werden (siehe Abschnitt 3.1), muss die Bedingung eingeführt werden, dass nur Wechselwirkungen berücksichtigt werden, wenn der Abstand zwischen den Ionen r_{ij} geringer ist als die Hälfte der Kantenlänge des Gitters L . Sonst würde der Fall eintreten, in dem die Wechselwirkung mehrfach in die Berechnung der Energie eingehen würde. Allgemein kann diese Bedingung durch Einführen eines Abbruchradius (*cutoff*) r_{cutoff} erfüllt werden. Ist der Abstand von zwei Teilchen größer als r_{cutoff} , wird angenommen, dass zwischen diesen Teilchen keine Wechselwirkung herrscht und das Potential folglich null ist. Daher gilt:

$$\Psi_J(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}}, & \text{falls } r_{ij} \leq r_{\text{cutoff}} \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (3.30)$$

wobei gilt:

$$\epsilon = \frac{z_j e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}. \quad (3.31)$$

Die Gleichung (3.30) beschreibt das elektrische Potential, dass auf ein Ion i wirkt. Die Energie, die das Ion durch dieses Potential erhält, ergibt sich durch aus der Multiplikation des Potentials mit der Ladung des Ions $z_i e$

$$E_{i,j,\text{damped}} = z_i e \epsilon \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}}. \quad (3.32)$$

Diese Energie geht als Aktivierungsenergie in die Gleichung (3.13) ein und liefert so einen Aus-

3 Modellierung des Elektrolyten

druck für den Beitrag des gedämpften Coulomb-Potentials $\Gamma_{p(i)}^D$:

$$\Gamma_{p(i),j}^D = \Gamma_{p(i),j}^{D,0} \exp\left(-\frac{E_{i,j,\text{damped}}}{k_B T}\right). \quad (3.33)$$

4 Ratenmatrix

In diesem Kapitel soll das Konzept der Ratenmatrix erläutert werden. Es handelt sich dabei um eine dynamische Datenstruktur zur Speicherung der Beiträge der einzelnen Teilchen zu den Prozessen. Die Ratenmatrix könnte einen Ansatz zur effizienteren Implementierung des in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Algorithmus darstellen.

4.1 Problemstellung

Der in Abschnitt 2.2.3 diskutierte Algorithmus von Bortz, Kalos und Lebowitz stellt eine elegante Methode zur Simulation der Kinetik eines Systems mit einem Monte-Carlo-Algorithmus dar. Der zeitkritischste Schritt des Algorithmus besteht in der Neuberechnung der Raten $k(\mu \rightarrow \nu)$, die durch das Ausführen eines Prozesses verändert werden. Das Problem besteht hierbei vor allem darin, dass diese in mehrfacher Hinsicht beeinflusst werden. Es werden drei wesentliche Parameter verändert.

Zum ersten die Prozesse des Teilchens, dass seine Position verändert hat. Da das Teilchen sich auf einem neuen Gitterpunkt befindet, ergeben sich daraus neue Sprungmöglichkeiten, gleichzeitig sind die bisherigen nicht mehr möglich. Die Raten dieser Prozesse müssen aus der Liste gelöscht und dafür die Raten der neuen Prozesse berechnet und gespeichert werden.

Ein ähnliches Problem folgt für die Teilchen, die sich auf den Gitterpunkten befinden, die an den Start- oder Zielgitterpunkt angrenzen. Für diese Teilchen ergeben sich ebenfalls neue Prozesse bzw. einige der Sprungmöglichkeiten sind im neuen Zustand nicht mehr gegeben. Durch die Veränderung der Position eines Teilchens sind die entsprechenden Gitterpunkt nicht mehr besetzt bzw. im neuen Zustand besetzt (siehe Abb. 4.1).

Eine weitere Auswirkung resultiert daraus, dass durch die Änderung der Position des Teilchens die Wechselwirkungen verändert werden. Dies führt zu einer Veränderung der Raten der Prozesse aller Teilchen, mit denen eine Wechselwirkung besteht. Alle diese Änderungen im System müssen beim erneuten Durchlaufen des Algorithmus berücksichtigt werden. Die einfachste Möglichkeit hierfür besteht darin, alle Raten zu löschen und für jeden Schritt neu zu berechnen. Dies ist jedoch äußerst ineffi-

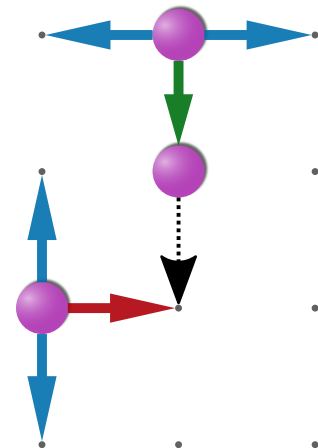


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Änderungen der möglichen Prozesse. Bei dem Sprung eines Teilchens (gestrichelter Pfeil) werden neue Prozesse zu dem freiwerdenden Gitterpunkt möglich (Grüner Pfeil). Prozesse zu dem Zielgitterpunkt sind hingegen nicht mehr möglich (Roter Pfeil).

zient. Besonders gilt dies, wenn davon ausgegangen werden kann, dass nur die Raten weniger Teilchen durch den Prozess verändert werden. In diesem Fall würden viele Raten neu berechnet, ohne dass sich diese hierdurch ändern.

Ein besserer Ansatz besteht darin, die in Abschnitt 3.2 diskutierten Eigenschaften der Raten zu nutzen. Wie gezeigt, können die Raten der Prozesse als Produkte einer Grundsprungrate und der Beiträge der einzelnen Teilchen beschrieben werden. Der Ansatz besteht darin, nur die Beiträge des Teilchens neu zu berechnen, dessen Position verändert worden ist. Dies erfordert es die Beiträge einzeln in einer dynamischen Datenstruktur zu speichern. Hierbei muss der Prozess und das Teilchen, von dem der einzelne Beitrag abhängt, in der Datenstruktur identifizierbar sein. Eine solche Datenstruktur stellt die Ratenmatrix dar, die im Folgenden diskutiert wird.

4.2 Datenstruktur

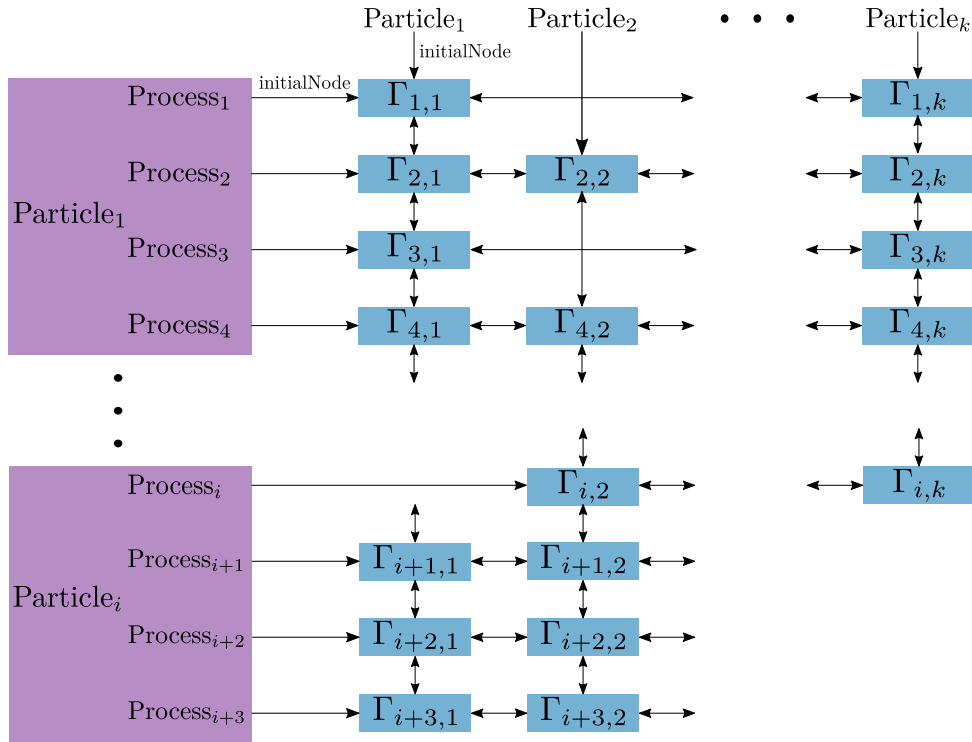


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Ratenmatrix. Die blauen Rechtecke entsprechen einem Knoten, jedem Knoten ist ein Prozess i , ein Teilchen k und der Beitrag des Teilchens zur Rate des entsprechenden Prozess $\Gamma_{i,k}$ zugeordnet. Die Knoten sind untereinander in zwei Richtungen mit Zeigern verbunden. Dabei besitzt jeder Knoten einen Zeiger für den vorhergehenden und den nächsten Knoten in der Spalte und Zeile.

Bei der Ratenmatrix handelt es sich um eine zweidimensionale doppelt verkettete Liste. Die Elemente der Liste werden als Knoten bezeichnet. Jeder Knoten, außer die Ersten und Letzten in einer Spalte oder Zeile der Matrix, besitzt vier Zeiger, jeweils auf den nächsten und den vorhergehenden Knoten in der Zeile und der Spalte. Jeder Spalte ist ein Teilchen (*Particle*) und

jeder Zeile ein Prozess (*Process*) zugeordnet. Den Prozessen sind dabei Teilchen zugeordnet. Jede Spalte und jede Zeile besitzt einen Zeiger auf den ersten Knoten, die von den entsprechenden Teilchen und Prozessen ausgehen. Den Knoten können anhand ihrer Koordinaten in der Ratenmatrix ein Teilchen und ein Prozess zugeordnet werden. Den Knoten sind zusätzlich die Beiträge des Teilchens zu dem Prozess zugeordnet. Um die Rate für einen Prozess zu berechnen, müssen alle Beiträge in einer Spalte mit einander sowie mit der Grundsprungrate multipliziert werden. Diese Zuordnung ermöglicht das selektive Löschen und Speichern der Beiträge der Teilchen zu den Prozessen.

Werden neue Beiträge berechnet, können diese an das Ende der Spalten bzw. Zeilen angefügt werden. Dabei werden die Zeiger der neuen und der vorhergehenden Knoten entsprechend neu gesetzt. Sollen Knoten gelöscht werden, werden die Zeiger des vorhergehenden und des nächsten Knoten entlang der Spalte und der Zeile jeweils auf die neuen vorhergehenden und neuen nächsten Knoten gesetzt (siehe Abb. 4.4). Die Daten des gelöschten Knotens werden anschließend aus dem Speicher entfernt.

Für den Fall, dass bei der Simulation verschiedene Potentiale verwendet werden, muss das Konzept der Ratenmatrix ergänzt werden. In diesem Fall werden in der Ratenmatrix die Beiträge der einzelnen Potentiale für ein Teilchen und ein Prozess gespeichert. Hierbei weisen die beiden Zeiger für die nächsten Knoten auf den selben Knoten (vgl. Abb. 4.3). Dieser speichert den Beitrag eines weiteren Potentials für das selbe Teilchen und den selben Prozess. Es ist wichtig anzumerken, dass die Knoten, die verschiedene Potentiale für das selbe Teilchen und den selben Prozess speichern, zu einem Beitrag aller Potentiale zusammengefasst werden müssen, bevor die Ratenmatrix nach einem Sprung aktualisiert werden kann.

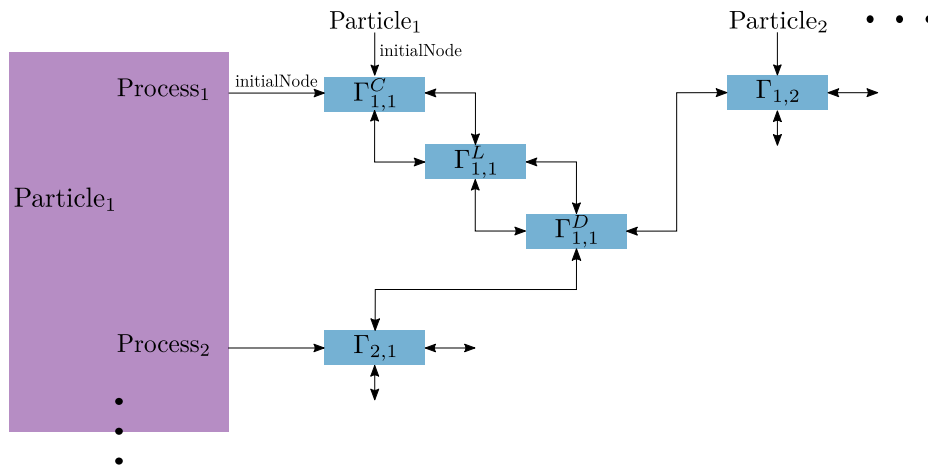


Abb. 4.3: Schematische Darstellung eines Knotens der Ratenmatrix für mehrere Potentiale. Die Beiträge der Potentiale werden als Knoten gespeichert. Diese Knoten sind alle dem gleichen Teilchen und dem gleichen Prozess zugeordnet. Sie sind untereinander Verknüpft, indem die Zeiger für die nächste Spalte und die nächste Zeile beide auf den Beitrag des nächsten Potentials zeigen, sofern dieser vorhanden ist.

4.3 Aktualisierung

Die Ratenmatrix muss nach jedem Prozess aktualisiert werden. Dabei werden die Beiträge, die durch den Prozess verändert worden sind, gelöscht, neu berechnet und erneut in der Ratenmatrix gespeichert. Die Aktualisierung erfolgt dabei nach dem folgenden Schema:

1. Wenn mehrere Potentiale verwendet werden, müssen die Beiträge der einzelnen Potentiale für ein Teilchen und einen Prozess durch multiplikative Verknüpfung zusammengefasst werden.
2. Es werden alle Teilchen ermittelt, für die neue Prozesse möglich werden bzw. alte nicht mehr möglich sind. Hierzu zählt auch das Teilchen, das den Prozess ausführt.
3. Für die in Schritt 2 ermittelten Teilchen werden alle Prozesse aus der Matrix gelöscht. Dabei werden alle Knoten in den jeweiligen Zeilen gelöscht (siehe Abb. 4.4).
4. Alle Knoten in der Spalte, die dem Teilchen entspricht, das den Prozess ausführt, werden gelöscht (siehe Abb. 4.4).
5. Die Beiträge dieser Knoten werden, ausgehend von der neuen Position des Teilchens, neu berechnet und diese als neue Knoten in einer neuen entsprechenden Spalte am Ende der Ratenmatrix gespeichert.
6. Für die in Schritt 2 ermittelten Teilchen werden für den neuen Zustand die Prozesse ermittelt und ihre Raten berechnet. Diese werden als neue Zeilen am Ende der Matrix angefügt.

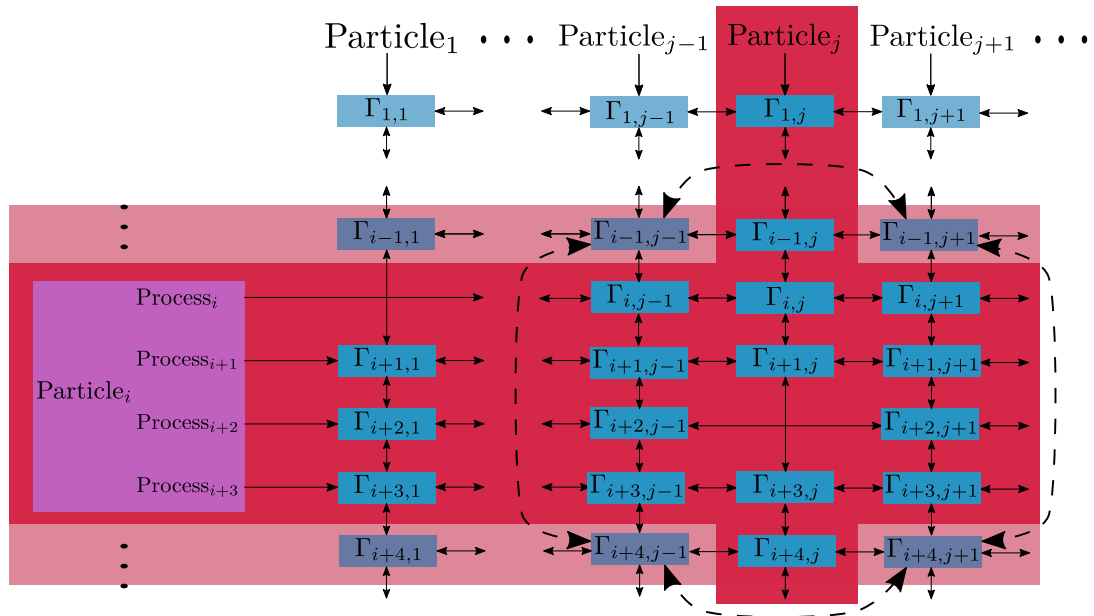


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Löschung von veränderten Beiträgen. Nach dem Sprung eines Teilchens werden die Prozesse (Zeilen) und die Beiträge dieses Teilchens zu anderen Prozessen (Spalten) aus der Matrix gelöscht (dunkelrot unterlegt). Hierbei werden die entsprechenden Knoten gelöscht und die entstandene Lücke durch Neusetzung der Zeiger geschlossen (gestrichelte Zeiger). Außerdem werden die Prozesse der Teilchen gelöscht, für die neue Prozesse möglich werden bzw. alte nicht mehr möglich sind (hellrot unterlegt).

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die ersten Ergebnisse der Simulationen des in dieser Arbeit präsentierten Ansatzes vorgestellt. Da es sich um einen neuen Ansatz handelt, werden zunächst nur einfache Systeme getestet, bei denen zunächst nur ein Potential zur Simulation der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen verwendet wird. Für die einzelnen Systeme werden verschiedene Parameter variiert und ihr Effekt auf das System auf Konsistenz mit dem Modell und den physikalischen Gegebenheiten überprüft. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird untersucht, inwieweit die Einführung der Ratenmatrix zu einer größeren Effizienz bei der Berechnung führt.

5.1 Modellsystem

Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst nur die Effekte der verwendeten Potentiale separat betrachtet. Bei allen Simulationen wird für die Grundsprungrate $k_{p(i)}^0$ und die Boltzmann-Konstante ein Wert von 1.0 verwendet. Beim gedämpften Coulomb-Potential wird für ϵ ein Wert von 1.0 angesetzt.

Für das konstante und das lokale Potential wird ein primitives kubisches Gitter mit $20 \times 20 \times 20$ Gitterpunkten verwendet. Der Abstand der Gitterpunkte wird gleich 1.0 gesetzt. Für das gedämpfte Coulomb-Potential wird ein Gitter mit $10 \times 10 \times 10$ Gitterpunkten verwendet. Der Grund hierfür ist, dass der Rechenaufwand der Simulationen für ein Gitter der selben Größe im Rahmen dieser Arbeit zu groß geworden wäre. Für den Abbruchradius wird allgemein ein Wert von 4.0 angesetzt, außer es ist explizit anders aufgeführt. Dieser Wert entspricht der Hälfte der Kantenlänge des Gitters minus eins, da sich auf einem Gitterpunkt das jeweilige Teilchen befindet.

Für die Simulation werden 10 % der Gitterplätze zufällig mit Teilchen besetzt. Werden geladene Teilchen verwendet, sind diese einfach positiv bzw. negativ geladen; $z_i = \pm 1$. Zur Auswertung werden die Parameter von 10 unabhängigen Simulationen gemittelt. Bei jeder Simulation werden 10^5 Äquilibrationsschritte durchgeführt und die Trajektorien für $5 \cdot 10^5$ weitere Schritte untersucht, wobei jeder 10^3 te Schritt ausgewertet wird.

Für die Simulationen werden alle weiteren Parameter gleich dem Wert 1.0 gesetzt. Um den Effekt der einzelnen Größen auf das System zu untersuchen, wird jeweils nur der Wert eines Parameters verändert. Es werden Werte zwischen 1.0 und 9.0 untersucht, die in Schritten von 1.0 erhöht werden, sofern dies nicht anders angemerkt wird. Neben den Parametern der einzelnen Potentiale werden außerdem verschiedene Werte für die Teilchendichte ρ getestet. Die Teilchendichte wird zwischen 10% und 50 % untersucht und in Schritten von 10 % erhöht.

5.2 Konstantes Potential

Als erstes wurde das Verhalten des Systems beim Anlegen des konstanten Potentials untersucht. Das konstante Potential stellt den am wenigsten komplexen Ansatz zur Modellierung des Elektrolyten dar, da dieses Potential keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt. Für die Simulationen wurden Systeme mit ungeladenen (neutralen) Teilchen verwendet. Allerdings ist das Verhalten für jede Art von Teilchen analog. In diesem Abschnitt soll der Einfluss des konstanten Beitrags $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ und der Teilchendichte ρ_{Neutral} auf das diffusive Verhalten untersucht werden.

Konstanter Beitrag:

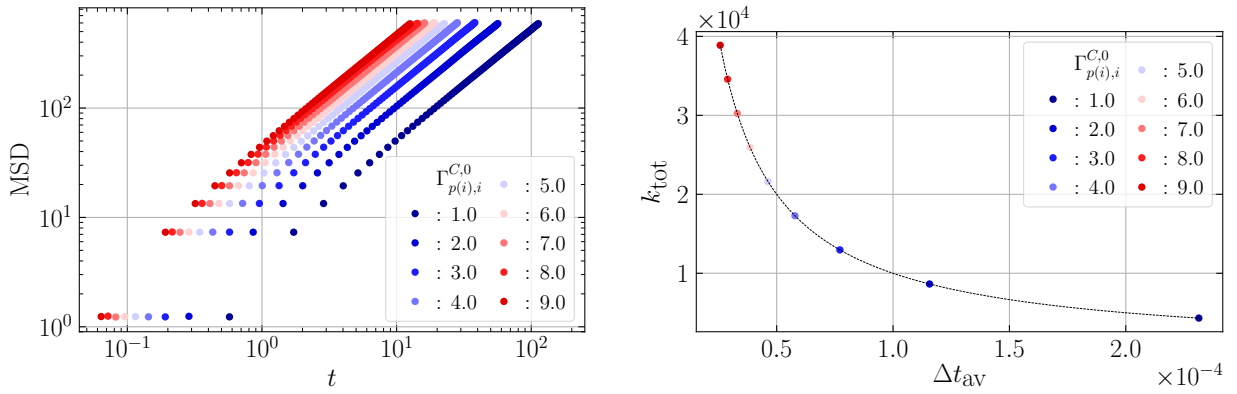


Abb. 5.1: Links: Auftragung des MSD gegen t für das konstante Potential bei verschiedenen Werten von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$. Rechts: Auftragung von k_{tot} gegen das mittlere Zeitinkrement Δt_{av} für das konstante Potential bei verschiedenen Werten von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$. Funktionaler Zusammenhang genähert durch $k_{\text{tot}} = a * (\Delta t_{\text{av}})^b + c$, mit $a = 9.98 \times 10^2$, $b = -1.00$ und $c = 3.46$.

In einem ersten Schritt wird für verschiedene Werte von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ die mittlere quadratische Verschiebung (*Mean squared displacement* (MSD)) $\langle r^2 \rangle$ gegen die simulierte Zeit t betrachtet (siehe Abbildung 5.1). Es ist für alle Werte von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ ein lineares Verhalten zu erkennen. Außerdem ist zu erkennen, dass der Wert für das MSD für alle Simulationen gleich ist, der Wert der simulierten Zeit aber mit steigendem $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ abnimmt.

Das lineare Verhalten entspricht den Erwartungen, da für dieses System der Zusammenhang zwischen MSD und t durch (5.1) beschrieben werden kann [25].

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad (5.1)$$

Der Diffusionskoeffizient D kann über die Proportionalitätskonstante $6D$ ermittelt werden. Der zusätzliche Faktor stammt daher, dass ein Teilchen von einem Gitterpunkt aus sechs Sprungmöglichkeiten besitzt. Zwei für jede Dimension.

Die Abnahme des Wertes von t kann durch den in Abschnitt 2.2.3 diskutierten Zusammenhang zwischen dem mittleren Inkrement der simulierten Zeit Δt_{av} und k_{tot} erklärt werden. Wie gezeigt

5 Ergebnisse und Diskussion

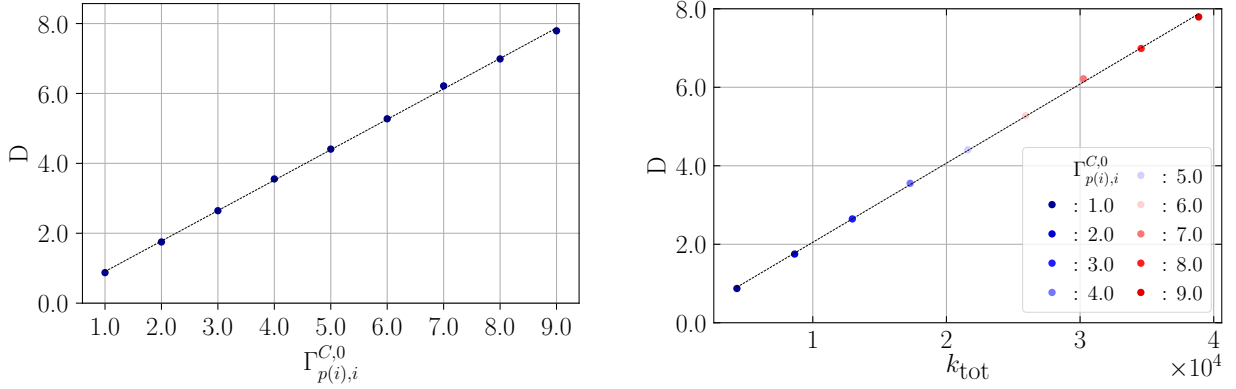


Abb. 5.2: Links: Auftragung von D gegen $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ für das konstante Potential. Funktionaler Zusammenhang genähert durch $D = a * \Gamma_{p(i),i}^{C,0} + b$, mit $a = 8.71 \times 10^{-1}$ und $b = 3.52 \times 10^{-2}$. Rechts: Auftragung von D gegen k_{tot} für das konstante Potential bei verschiedenen Werten von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$. Funktionaler Zusammenhang genähert durch $D = a * k_{\text{tot}} + b$, mit $a = 2.00 \times 10^{-4}$ und $b = 3.47 \times 10^{-2}$.

ist Δt_{av} umgekehrt proportional zu k_{tot} . Eine Erhöhung des Wertes von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ führt zu größeren Werten für $k_{p(i)}$ und folglich zu größeren Werten von k_{tot} (vgl. (3.12) und (2.8)). Als Folge werden die mittleren Zeitinkremente Δt_{av} , und hierdurch die simulierte Zeit insgesamt kleiner. Somit finden die Prozesse häufiger statt bzw. das System verbleibt kürzer in einem Zustand. Der Zusammenhang zwischen Δt_{av} und k_{tot} kann in Abbildung 5.1 beobachtet werden. Die Näherung des funktionellen Zusammenhangs zeigt den erwarteten hyperbolischen Zusammenhang ($b = -1.00$).

Abbildung 5.2 zeigt die ermittelten Werte für D gegen $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ aufgetragen. Hier ist ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Es zeigt sich, dass die Werte von D geringfügig kleiner sind als die angesetzten Werte von $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$.

Der Zusammenhang zwischen D und $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ kann wie folgt beschrieben werden:

$$D = \frac{\text{MSD}}{6t} = \frac{N_s A^2}{6N_s \langle \tau_i \rangle} = \frac{A^2}{6} \langle \gamma_i k_{p(i)} \rangle = \frac{A^2}{6} \langle \gamma_i \rangle \Gamma_{p(i),i}^{C,0} k_{p(i)}^0. \quad (5.2)$$

Es wird angenommen, dass das MSD gleich dem Quadrat des Abstands A zweier Gitterpunkte multipliziert mit der Anzahl der durchgeführten Sprünge N_s ist. Für t wird angenommen, dass diese gleich der mittleren Zeit $\langle \tau_i \rangle$, für die sich das Teilchen i in einem bestimmten Zustand befindet, multipliziert mit der Anzahl der Sprünge ist. $\langle \tau_i \rangle$ kann als $\langle \gamma_i k_{p(i)} \rangle$ geschrieben werden. $k_{p(i)}$ beschreibt hierbei die Rate für einen Prozess $p(i)$ des Teilchens i und γ_i die Anzahl der Prozesse, die das Teilchen in einem Zustand ausführen kann. Da nur eine Art von Teilchen verwendet wird und die Raten für das konstante Potential nicht von der Umgebung der Teilchen abhängen, ist $k_{p(i)}$ für alle Teilchen gleich. $k_{p(i)}$ kann gemäß (3.12) als $\Gamma_{p(i),i}^{C,0} k_{p(i)}^0$ geschrieben werden. Hierbei ist die Proportionalität zwischen $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ und D zu erkennen. Das beobachtete Verhalten entspricht physikalisch gesehen der Brown'schen Molekularbewegung, was den Erwartungen entspricht.

Es ist zu erkennen, dass $\langle \gamma_i \rangle$ einen Wert kleiner als sechs aufweist, da andernfalls der Wert für

D größer oder gleich dem Wert für $\Gamma_{p(i),i}^{C,0}$ wäre. Die Anzahl an möglichen Prozesse pro Teilchen ist folglich geringer als sechs. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die angrenzenden Gitterpunkte teilweise durch andere Teilchen besetzt sind und kein Sprung dorthin möglich ist.

In Abbildung 5.2 ist außerdem die Proportionalität zwischen D und k_{tot} zu erkennen. Dies ist logisch, da k_{tot} gleich der Summe von $k_{p(i)}$ aller Prozesse ist. Hierdurch kann die Proportionalität analog zu Gleichung (5.2) erklärt werden, wobei nur ein weiterer Faktor hinzu kommt, der in diesem Fall gleich der Anzahl der Teilchen im System N_i ist:

$$D \propto k_{\text{tot}} = k_{p(i)}^0 \sum_i \Gamma_{p(i),i}^{C,0} \gamma_i = \langle \gamma_i \rangle N_i \Gamma_{p(i),i}^{C,0} k_{p(i)}^0. \quad (5.3)$$

Teilchendichte:

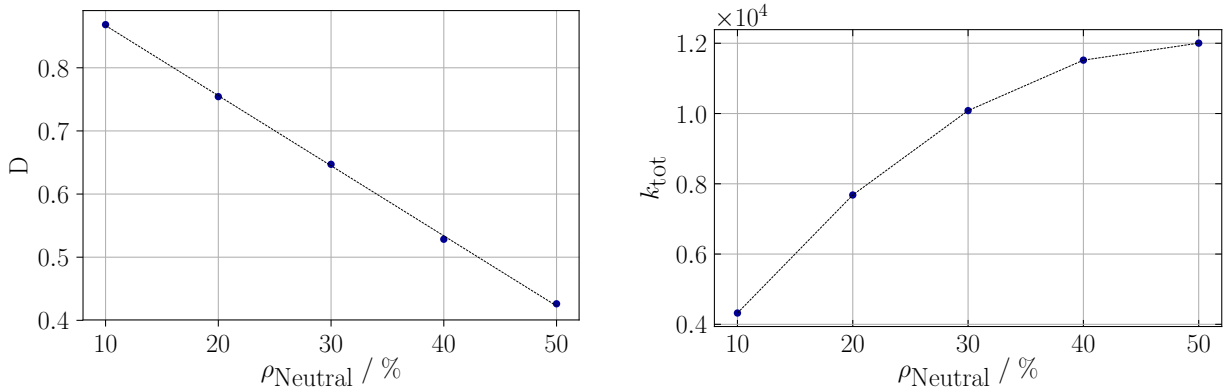


Abb. 5.3: Links: Auftragung von D gegen ρ_{Neutral} für das konstante Potential. Funktionaler Zusammenhang genähert durch $D = a * \rho_{\text{Neutral}} + b$, mit $a = -1.40 \times 10^{-4}$ und $b = 9.78 \times 10^{-1}$. Rechts: Auftragung von k_{tot} gegen ρ_{Neutral} für das konstante Potential.

Für die Analyse des Einflusses der Teilchendichte auf das diffusive Verhalten wurden die Werte für D analog zur vorhergehenden Auswertung durch Auftragung des MSD gegen t ermittelt. In Abbildung 5.3 ist zu erkennen, dass D für eine Teilchendichte von 10 % in etwa den selben Wert annimmt wie bei der vorhergehenden Simulation für $\Gamma_{p(i),i}^{C,0} = 1.0$ und dann auf ≈ 0.42 abfällt.

Die Identität der Werte für D zu Beginn ist logisch, da beide Systeme die selben Parameter aufweisen. Man erkennt, dass für eine Erhöhung der Teilchenzahl bei konstanter Gittergröße die Werte für D geringer werden. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass die mittlere Anzahl der unbesetzten Gitterplätze in der direkten Nachbarschaft eines Teilchens abnimmt. Hierdurch sind weniger Prozesse für ein Teilchen in einem Zustand möglich. Das erhöht die mittlere Zeit, die das Teilchen in diesem Zustand verbleibt und somit zu einer Verringerung des Diffusionskoeffizienten führt (vgl. (5.2)). Eine physikalische Interpretation für dieses Verhalten ist, dass die Teilchen bei ihrer Bewegung aufgrund der größeren Dichte häufiger kollidieren. Dies führt zu einer häufigen Richtungsänderung, wodurch der Wert des MSD und damit der Wert des Diffusionskoeffizienten abnehmen.

Betrachtet man den Verlauf von k_{tot} bei der Erhöhung von ρ_{Neutral} , erkennt man ein Sätti-

ungsverhalten von k_{tot} . Die Erhöhung der Teilchenzahl führt bei geringeren Teilchendichten zu einer Vergrößerung des Werts von k_{tot} . Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich mehr Teilchen im System befinden, wodurch mehr Prozesse möglich werden. Mit einer Erhöhung der Dichte nimmt die Stärke dieser Zunahme allerdings sukzessive ab, bis schließlich fast keine weitere Zunahme erfolgt. Als Grund hierfür kann die bereits diskutierte Abnahme der freien Gitterplätze angeführt werden. Es ist zu erkennen, dass dieser Effekt für größere Teilchenzahlen stärker wird und die Zunahme von k_{tot} durch die größere Anzahl an Teilchen im System vollständig kompensiert. Man kann also in der Auftragung von k_{tot} gegen ρ_{Neutral} zwei getrennte Effekte erkennen.

Eine mathematische Beschreibung der beobachteten Effekte könnte durch eine geeignete Modellierung von $\langle \gamma_i(N_i) \rangle$ erfolgen, die das Verhalten in Abhängigkeit der Teilchenzahl bzw. der Teilchendichte beschreibt. Eine solche Modellierung ist allerdings nicht trivial und erfordert weitere Untersuchungen.

5.3 Lokales Potential

Im Folgenden wird der Einfluss des lokalen Potentials auf das System untersucht. Das lokale Potential stellt einen komplexeren Ansatz als das konstante Potential dar, da hierbei die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Teilchen berücksichtigt werden. In einem ersten Ansatz werden ausschließlich neutrale Teilchen verwendet. Im zweiten Teil wird ein System aus Anionen und Lithium-Ionen verwendet und deren elektrostatische Wechselwirkung berücksichtigt. In beiden Systemen wird der Einfluss der Temperatur, des Faktors $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ und der Teilchendichte auf die Diffusion untersucht. Die Diffusionskoeffizienten werden analog zur Simulation des konstanten Potentials durch eine Auftragung des MSD gegen die simulierte Zeit ermittelt.

5.3.1 Neutrale Teilchen

Für Simulationen mit dem lokalen Potential werden zunächst nur neutrale Teilchen verwendet. Hierbei wird kein expliziter Beitrag der Wechselwirkung der Teilchen berücksichtigt. Aus Gleichung (3.18) folgt hieraus:

$$\Gamma_{p(i),j}^L = \Gamma_{p(i),j}^{L,0} . \quad (5.4)$$

Allerdings folgen aus der multiplikativen Verknüpfung der Beiträge, für Teilchen mit benachbarten Teilchen, größere Werte für die Raten der Prozesse als für Teilchen ohne Nachbarn. Dies äußert sich darin, dass die Teilchen schneller auseinander streben. Daher wirken bei diesen Simulationen implizite replusive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die nicht explizit simuliert wurden.

Temperatur:

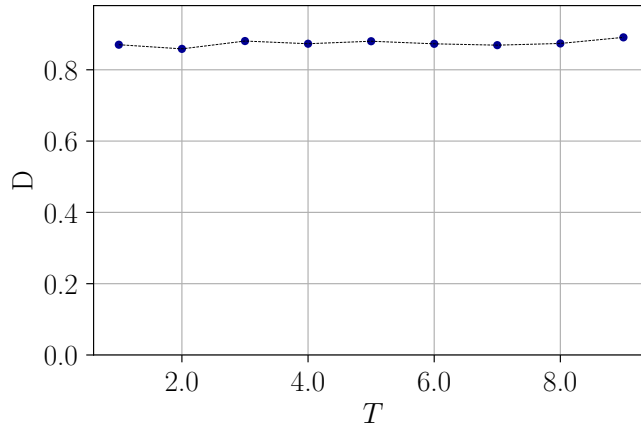


Abb. 5.4: Auftragung von D gegen T für das lokale Potential mit neutralen Teilchen.

Als erster Parameter für das lokale Potential soll die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten untersucht werden. Die Werte von D sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.4 darstellt.

Es ist zu erkennen, dass sich der Wert von D für den betrachteten Temperaturbereich nicht nennenswert ändert und konstant bei ca. 0.89 liegt. Dies entspricht den Erwartungen, da bei der verwendeten Beschreibung des lokalen Potentials (5.4) keine explizite Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wurde. Physikalisch wäre allerdings eine gewisse Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Diese ist in dem verwendeten Ansatz jedoch nicht abgebildet.

Konstanter Beitrag:

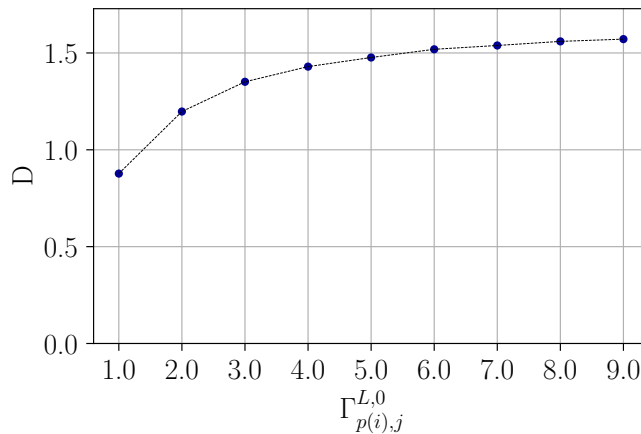


Abb. 5.5: Auftragung von D gegen $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ für das lokale Potential mit neutralen Teilchen.

Abbildung 5.5 zeigt die Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen verschiedene Werte von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$. Es ist zu erkennen, dass der Wert von D mit der Erhöhung des Werts von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ zunimmt. Die Zunahme wird in diesem Verlauf immer geringer sodass der Wert von D gegen einen konstanten Wert strebt. Eine Zunahme des Wertes von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ entspricht physikalisch gesehen

einer Verringerung der Summe der nicht explizit simulierten Beiträge zur Aktivierungsenergie.

$$\Gamma_{p(i),j}^{L,0} = \exp \left(-\beta \sum_k E_{p(i),j,k}^A \right) \quad (5.5)$$

Diese Zunahme entspricht daher den Erwartungen, da eine Abnahme der Aktivierungsenergie dazu führt, dass weniger Zeit für einen Prozess benötigt wird.

Es zeigt sich allerdings, dass die Stärke dieses Effekts für größere $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ geringer wird. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte darin bestehen, dass mit Zunahme von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ die mittlere Zahl an Teilchen auf benachbarten Gitterpunkten abnimmt. Aufgrund der Wechselwirkung der Teilchen untereinander, steigen die Raten der Prozesse mit der Zunahme der Zahl der benachbarten Teilchen. Daher laufen diese Prozesse schneller ab und die Teilchen streben auseinander. Weil nur kurzreichweitige Wechselwirkungen simuliert werden, sind die Raten der neuen Prozesse deutlich geringer als die der alten, sodass diese Teilchen in diesem Fall einen geringeren Diffusionskoeffizienten aufweisen. Eine Erhöhung des konstanten Beitrags führt zu größeren Beiträgen der Wechselwirkung zweier Teilchen. Dieser Effekt wirkt sich besonders stark auf Teilchen mit mehreren Wechselwirkungen aus, da die Beiträge multiplikativ verknüpft sind (siehe (3.12)). Hierdurch streben die Teilchen stärker auseinander, wodurch die Raten der neuen Prozesse schlagartig deutlich geringer sind, was zur langsameren Diffusion führt.

Das Sättigungsverhalten von D mit der Zunahme von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ kann folglich dadurch erklärt werden, dass die Teilchen schneller auseinander streben und den Wert von D erhöhen. Gleichzeitig nimmt der Wert von D für die Teilchen nach dem Sprung schlagartig ab, da die Raten der neuen Prozesse deutlich geringer sind. Somit werden zwei gegensätzliche Effekte beobachtet, die sich gegenseitig kompensieren und so zu dem Sättigungsverhalten führen. Eine mathematische Beschreibung dieses Verhaltens kann durch Gleichung (5.6) erfolgen.

$$D = \frac{\text{MSD}}{6t} = \frac{N_s A^2}{6N_s \langle \tau_i \rangle} = \frac{A^2}{6} \langle \gamma_i k_{p(i)} \rangle = \frac{A^2}{6} \left\langle \gamma_i(N_i) \prod_j \Gamma_{p(i),j}^{L,0} \right\rangle k_{p(i)}^0 \quad (5.6)$$

Der wesentliche Unterschied zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten für das konstante Potential (5.2) besteht darin, dass sich die Raten der Prozesse $k_{p(i)}$ für jedes Teilchen unterscheiden, da diese von der Anzahl der benachbarten Teilchen abhängen.

Teilchendichte:

Für die Untersuchung der verschiedenen Teilchendichten wurde für $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ der Wert gleich 5.0 gesetzt. Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf von D für verschiedene Teilchendichten. Es ist zu erkennen, dass der Wert des Diffusionskoeffizienten zunächst bis zu einer Teilchendichte von 20 % zunimmt. Mit einer weiteren Erhöhung der Teilchendichte kommt es zu einer Abnahme und der Wert fällt deutlich unter den Startwert. Die Ursache für diesen Verlauf liegt wahrscheinlich in einer Kombination mehrerer Effekte.

Für kleinere Teilchendichten steigt der Wert von D , weil eine Zunahme der Anzahl der Teilchen

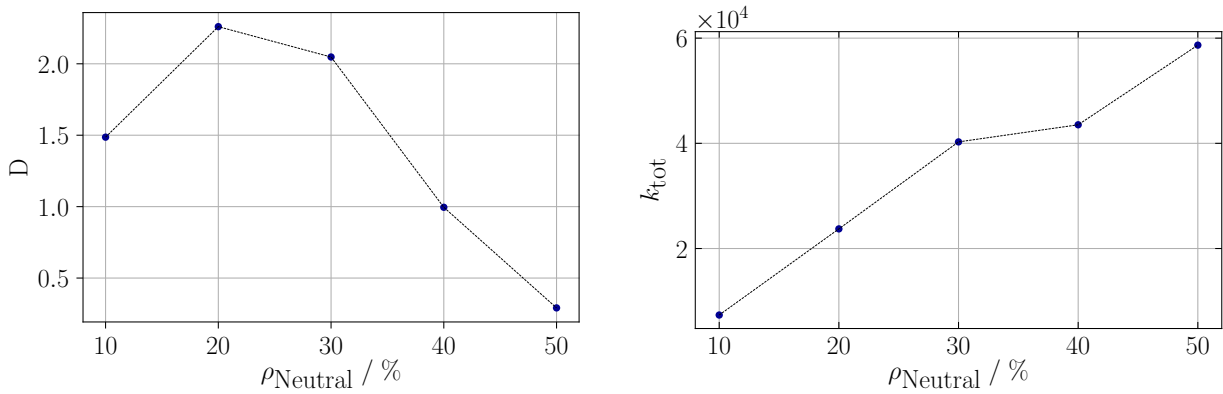


Abb. 5.6: Links: Auftragung von D gegen ρ_{Neutral} für das lokale Potential mit neutralen Teilchen. Rechts: Auftragung von k_{tot} gegen ρ_{Neutral} für das lokale Potential mit neutralen Teilchen.

auch zu einer Erhöhung der Anzahl der Teilchenpaarwechselwirkungen führt, da mehr Teilchen für Wechselwirkungen zur Verfügung stehen. Hierdurch nehmen die Raten der Prozesse und damit der Diffusionskoeffizient zu. Außerdem führt eine Erhöhung der Anzahl der Teilchen, wie in Abschnitt 5.2 diskutiert auch dazu, dass insgesamt mehr Prozesse möglich werden.

Gleichzeitig führt eine Erhöhung dazu, dass weniger freie Gitterpunkte als Zielpunkte für Prozesse zur Verfügung stehen, wodurch die Zahl der Prozesse insgesamt abnimmt. Die Bedeutung dieses Effekts nimmt mit zunehmender Teilchenzahl zu (siehe Abschnitt 5.2). In Abbildung 5.6 ist der Verlauf von k_{tot} gegen ρ_{Neutral} dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Wert von k_{tot} zunächst für kleine Dichten zunimmt. Die Stärke dieser Zunahme nimmt jedoch ab einer Dichte von 30 % deutlich ab. Die Gründe hierfür sind die bereits diskutierten Effekte. Ab einer Dichte von 40 % ist eine erneute Zunahme zu beobachten. Die Gründe hierfür könnten in Fehlern während der Simulation liegen, z.B. darin, dass das System nicht vollständig äquilibriert war. Es ist allerdings auch möglich, dass für diesen Fall weitere, noch nicht diskutierte Effekte auftreten.

5.3.2 Verschiedene Teilchen

In den folgenden Simulationen wurde die Komplexität des Systems weiter erhöht, in dem anstelle von neutralen Teilchen, elektrisch geladene Teilchen verwendet wurden. Die Verwendung geladener Teilchen stellt einen ersten Schritt zur Simulation der Vorgänge in einem Batterie-elektrolyten dar. Die positiv geladenen Teilchen können als Lithium-Ionen (Li) und die negative geladenen Teilchen als Anionen interpretiert werden. Die Ionen werden in jeder Simulation im Verhältnis 1:1 eingesetzt, sodass der Elektrolyt insgesamt elektrisch neutral bleibt.

Zur Simulation der elektrostatischen Wechselwirkungen wird im lokalen Potential ein einfacher Ansatz verwendet der, wie bereits dargestellt, nur einzelne Ionenpaare auf benachbarten Gitterplätzen berücksichtigt. Wechselwirkungen über die Nachbarplätze hinaus werden nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, dass entgegengesetzt geladene Teilchen sich anziehen und gleich geladene Teilchen sich abstoßen. Die Anziehung bzw. Abstoßung wird über eine Erhöhung

bzw. Verringerung der Aktivierungsenergie realisiert. Die Aktivierungsenergie ist als:

$$E_{p(i),j}^A = |z_i - z_j| E_{p(i),j}^{A,0} \quad (5.7)$$

definiert. Der Term $|z_i - z_j|$ bewirkt das beschriebene Verhalten, wobei z_i der Anzahl der Ladungen des Teilchens i entspricht. $E_{p(i),j}^{A,0}$ ist ein Faktor für die Aktivierungsenergie, für diesen wird ein Wert von 1.0 angenommen. Daraus folgt als Beitrag zwischen den Teilchen i und j :

$$\Gamma_{p(i),j}^L = \Gamma_{p(i),j}^{L,0} \exp\left(-\frac{|z_i - z_j|}{k_B T}\right). \quad (5.8)$$

Temperatur:

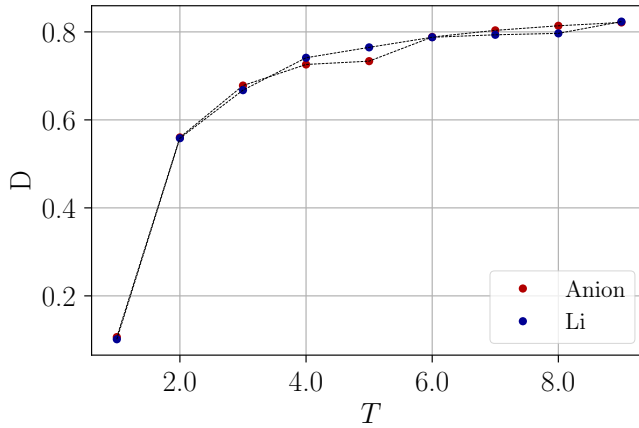


Abb. 5.7: Auftragung von D gegen T für das lokale Potential mit entgegengesetzt geladenen Teilchen und attraktiven Wechselwirkungen.

Zunächst wird der Einfluss der Temperatur auf die Diffusion der beiden Ionensorten untersucht. Wie in Abbildung 5.7 zu erkennen, stieg der Wert von D für die Lithium-Ionen und die Anionen simultan an. Für kleiner Werte von T ist eine starke Zunahme des Wertes zu beobachten, wohingegen diese bei einer weiteren Erhöhung immer schwächer wird. Der Diffusionskoeffizient strebt gegen einen konstanten Wert von ca. 0.8.

Es zeigt sich, dass der Wert von D für eine Temperatur von 1.0 deutlich geringer ist als der Wert für neutrale Teilchen (0.10 und 0.89). Der Grund hierfür ist, dass bei diesem System attraktive Wechselwirkungen zwischen den zwei Ionensorten angenommen wurden, wohingegen bei den neutralen Teilchen replusive Wechselwirkungen wirken. Durch die attraktiven Wechselwirkungen sind die Raten der Prozesse geringer als für das replusive System. Das Verhalten von D entspricht den Erwartungen. Der Wert der Temperatur geht für beide Ionensorten in gleicher Weise in die Berechnung für $\Gamma_{p(i),j}^L$ ein, daher wird für beide ein ähnliches Verhalten beobachtet. Der Verlauf des Werts von D kann damit erklärt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erhöhung der thermischen Bewegungsenergie führt, wodurch die Bewegung schneller wird und die Diffusion zunimmt.

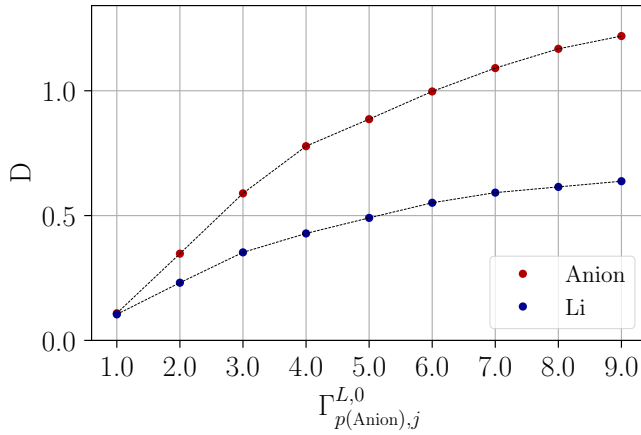
Konstanter Beitrag:

Abb. 5.8: Auftragung von D gegen $\Gamma_{p(\text{Anion}),j}^{L,0}$ für das lokale Potential mit entgegengesetzt geladenen Teilchen und attraktiven Wechselwirkungen.

In dieser Simulation wurde der Einfluss der nicht explizit simulierten Teilchen auf das System untersucht. Hierfür wurde der Wert des konstanten Beitrags für die Anionen $\Gamma_{p(\text{Anion}),j}^{L,0}$ erhöht. Dies entspricht einer Abnahme der Aktivierungsenergie der Anionen, die aufgrund dieser Teilchen benötigt wird. Es zeigt sich, dass der Wert von D für beide Ionensorten mit Erhöhung von $\Gamma_{p(\text{Anion}),j}^{L,0}$ zunimmt. Dieser ist für die Anionen dabei stets größer oder gleich dem Wert für die Lithium-Ionen. Der Verlauf ähnelt dem für die Variation von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ beim lokalen Potential mit neutralen Teilchen. Allerdings steigt der Wert von D deutlich langsamer und die konstanten Werte sind deutlich geringer als für das System mit neutralen Teilchen.

Die Ähnlichkeit im Verlauf des Anstiegs zu der Simulation mit neutralen Teilchen kann durch die in Abschnitt 5.3.1 diskutierten Effekte erklärt werden. Der Grund für den verlangsamten Anstieg und die geringeren konstanten Werte, sind die attraktiven Wechselwirkungen. Durch die attraktiven Wechselwirkungen sind die Raten der Prozesse geringer als für repulsive Wechselwirkungen. Hierdurch wird der in Abschnitt 5.3.1 diskutierte Effekt der Zunahme des mittleren Abstandes der Teilchen geringer, was zu einem langsameren Anstieg von D führt. Die geringeren Werte können, wie bereits diskutiert, ebenfalls auf die veränderten Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

Eine wichtige Beobachtung bei dieser Simulation ist, dass sich der Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen verändert, obwohl kein Parameter der Beiträge der Lithium-Ionen explizit verändert wird. Die Änderung kommt allein durch die Variation des Verhaltens der Anionen zustande. Im Verlauf der Simulation wird die implizite Aktivierungsenergie der Anionen verringert, woraus eine schnellere Bewegung und ein größerer Diffusionskoeffizient resultiert. Eine mögliche Interpretation für das ebenfalls veränderte Verhalten der Lithium-Ionen könnte darin bestehen, dass die Anionen aufgrund der attraktiven Wechselwirkung die Lithium-Ionen mitziehen, wodurch sich ihre Bewegung ebenfalls beschleunigt.

Bei dem verwendeten Gittermodell äußert sich dieser Sachverhalt wie folgt: Die Prozesse der Anionen weisen aufgrund der geringeren Aktivierungsenergien höhere Raten als die der Lithium-Ionen auf. Daher erfolgen diese Prozesse häufiger. Wenn sich ein Anion vor dem Prozess auf

einem Gitterpunkt in Nachbarschaft zu einem Lithium-Ionen befindet, nehmen die Raten der Prozesse des Lithiums durch den Sprung des Anions zu, da dieses dann nicht mehr mit Lithium-Ionen wechselwirkt. Der Beitrag durch die Wechselwirkung eines Anions mit einem Lithium-Ion ist kleiner als 1 aufgrund der positiven Aktivierungsenergie (siehe Gleichung (5.8)). Somit sind die Raten der Prozesse des Lithium-Ions nach dem Sprung des Anions größer. Hierdurch wird die Bewegung der Lithium-Ionen beschleunigt, woraus größere Diffusionskoeffizienten resultieren.

Teilchendichte:

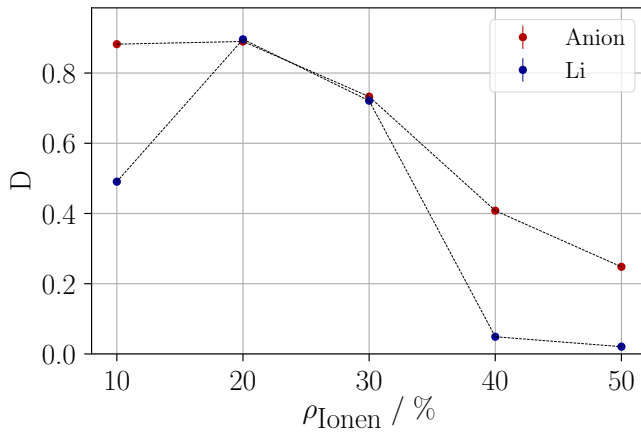


Abb. 5.9: Auftragung von D gegen ρ_{Ionen} für das lokale Potential mit entgegengesetzt geladenen Teilchen und attraktiven Wechselwirkungen. (Fehlerbalken in der Größenordnung der Datenpunkte)

Als letzter Parameter für das System mit lokalem Potential wird der Einfluss verschiedener Teilchendichten ρ_{Ionen} bei dem System mit zwei entgegengesetzt geladenen Ionen untersucht. Bei jeder Simulation ist das Verhältnis von Lithium-Ionen und Anionen 1:1. Für die Lithium-Ionen wird der konstante Beitrag $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ gleich 1.0 gesetzt. Für die Anionen ist der Wert analog zu dem System mit neutralen Teilchen gleich 5.0.

Die Abbildung 5.9 zeigt, dass der qualitative Verlauf für die Lithium-Ionen ähnlich zu dem Verlauf für das System mit neutralen Teilchen ist. Allerdings sind die Werte für D bei dieser Simulation deutlich geringer. Für die Anionen hingegen weicht die Entwicklung für kleine Teilchendichten von diesem Verhalten ab. Für diesen Bereich ist im Gegensatz zu den Lithium-Ionen kein Anstieg des Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Außerdem zeigt sich, dass die Werte von D für die Anionen, sowohl für größere als auch für kleinere Teilchendichten, größer sind als die Werte für die Lithium-Ionen. Nur für den Bereich von 20 bis 30 % sind die Werte annähernd gleich.

Der qualitative Verlauf für die Lithium-Ionen kann durch die in Abschnitt 5.3.1 diskutierten Effekte erklärt werden. Die beobachteten geringeren Werte für D können analog zu den vorherigen Simulationen durch die attraktiven Wechselwirkungen der Ionen erklärt werden. Die Beobachtung, dass die Werte für die Anionen größer oder gleich den Werten für die Lithium-Ionen sind, könnte dadurch erklärt werden, dass der konstante Beitrag für die Anionen größer ist. Hierdurch sind die Raten der Prozesse und daher die Diffusionskoeffizienten größer.

Interessant ist die Beobachtung, dass der Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen für kleine

5 Ergebnisse und Diskussion

Teilchendichten zunimmt, wohingegen sich der Wert für die Anionen kaum verändert. Möglicherweise, weisen die Anionen aufgrund des größeren Wertes von $\Gamma_{p(i),j}^{L,0}$ von vorne herein deutlich größere Prozessraten auf. Dadurch fällt der Effekt der Beschleunigung der Bewegung durch die Zunahme der Zahl an Teilchen im System geringer aus bzw. ist nicht zu beobachten. Dieser Sachverhalt erfordert allerdings weitere Untersuchungen.

5.4 Gedämpftes Coulomb-Potential

Zuletzt wird in dieser Arbeit das gedämpfte Coulomb-Potential betrachtet. Hierbei wird der Einfluss der Temperatur, des Abbruchradius und der Teilchendichte auf den Diffusionskoeffizienten untersucht. Für die Simulation der Temperatur und des Abbruchradius wird jeweils D für $\kappa = 0.1$ und $\kappa = 1.0$ betrachtet. Der Einfluss von ϵ wurde nicht explizit untersucht, da eine Erhöhung des Wertes von ϵ einer Verringerung des Wertes von T entspricht und umgekehrt, daher wären diese Untersuchungen redundant. Es wird analog zum zweiten Teil der Untersuchungen für das lokale Potential ein System mit positiv und negativ geladenen Teilchen betrachtet. Diese werden immer zu gleichen Anteilen eingesetzt, sodass das System insgesamt elektrisch neutral ist. Die Diffusionskoeffizienten werden analog zu den vorherigen Simulationen ermittelt.

Temperatur:

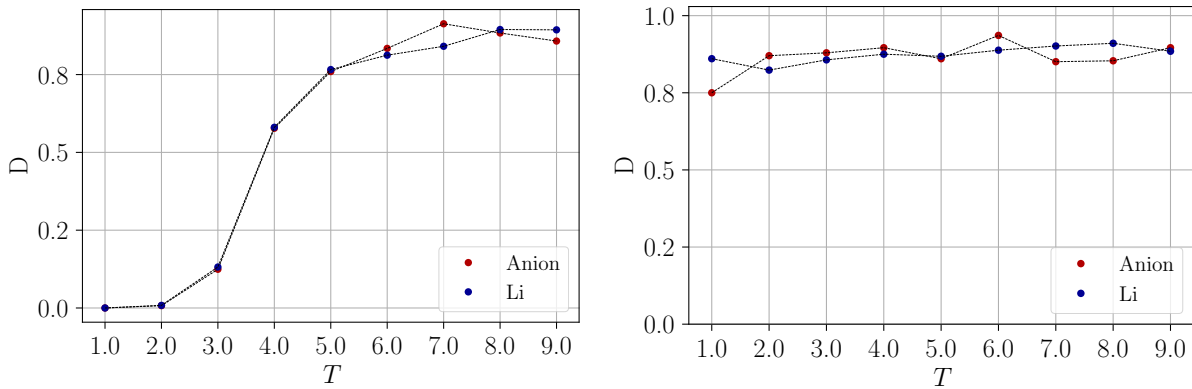


Abb. 5.10: Auftragung von D gegen T für das gedämpfte Coulomb-Potential mit entgegengesetzt geladenen Teilchen. Links: $\kappa = 0.1$. Rechts: $\kappa = 1.0$.

In Abbildung 5.10 sind die Verläufe von D für verschiedene Temperaturen mit $\kappa = 0.1$ (Links) und $\kappa = 1.0$ (Rechts) dargestellt. In den Verläufen ist zu erkennen, dass die Werte von D für beide Ionensorten sehr ähnlich sind. Für die Auftragung mit $\kappa = 0.1$ ist zu erkennen, dass der Diffusionskoeffizient für kleine Temperaturen annähernd gleich null ist. Dann beginnt der Wert immer schneller zu steigen, bis dieser bei $T \approx 3.5$ sehr schnell steigt und der Anstieg anschließend abflacht und gegen einen konstanten Wert vom ca. 0.88 strebt. Für die Simulation mit einem Wert für κ von 1.0 ist nur für die Anionen am Anfang des Temperaturbereichs ein leichter Anstieg des Wertes zu erkennen. Für den restlichen Verlauf liegt der bei ca. 0.88.

Bei dem verwendeten Modell kann κ als ein Dämpfungsfaktor der elektrostatischen Wechselwirkungen beschrieben werden. Je größer der Wert von κ ist desto geringer wird der Wert des gedämpften elektrostatischen Potential für einen gegebenen Abstand vom Zentralion. Der Einfluss auf das Verhalten der Ionen in diesem Abstand zum Zentralionen nimmt folglich ab.

Das Verhalten von D für $\kappa = 0.1$ entspricht dem qualitativen Verlauf von $\exp(-1/T)$. Für kleinere Temperaturen wird die Bewegung der Ionen maßgeblich von den elektrostatischen Wech-

selwirkungen bestimmt. Ein bestimmtes Ion wechselwirkt mit einer Vielzahl anderer Ionen, da es sich bei den elektrostatischen Wechselwirkungen um langreichweitige Wechselwirkungen handelt. Die Bewegung eines einzelnen Teilchens verändert die energetische Situation im System nur marginal, da sich die Positionen der restlichen Ionen nicht verändert. Hierdurch wirkt eine rückstellende Kraft auf das bewegte Ion, sodass dieses sich tendenziell eher wieder in seine Ursprungsposition zurück bewegt [22]. Das MSD für dieses Ion ist folglich sehr gering und daher der Diffusionskoeffizient annähernd null. Um eine Nettobewegung der Ionen beobachten zu können, muss sich die gesamte ionische Sphäre bewegen, was aufgrund der Reibung und anderer Effekte im Vergleich zur Bewegung einzelner Ionen nur sehr langsam erfolgt, wodurch D gering ist. Auf das Gittermodell übertragen, würde dies bedeuten, dass die Mehrzahl der Teilchen in der kugelsymmetrischen Sphäre sich nacheinander in die selbe Richtung bewegen müssten, was unwahrscheinlich ist.

Für $\kappa = 0.1$ und größere Temperaturen hat allerdings die thermische Bewegung einen größeren Einfluss auf die Bewegung der Ionen, wodurch die elektrostatischen Wechselwirkungen weniger relevant werden. Daraus resultiert eine ungeordnete, thermisch kontrollierte Bewegung der Ionen, was zu größeren Diffusionskoeffizienten führt. Es ist noch anzumerken, dass der konstante Wert von D für dieses System dem konstanten Wert für das lokale Potential und verschiedene Teilchen sehr ähnlich ist (siehe Abschnitt 5.3.2). Dies zeigt, dass bei einer Erhöhung der Temperatur und damit einer Erhöhung der thermischen Bewegungsenergie, die spezifischen Potentiale für das Verhalten der Systeme zunehmend unwichtiger werden.

Ursächlich für den Verlauf von D für $\kappa = 1.0$ ist, dass der Abklingfaktor größer ist und somit die elektrostatischen Effekte auf kürzeren Längenskalen relevanter sind als für das System mit $\kappa = 0.1$. Daher sind für den untersuchten Temperaturbereich die thermischen Effekte bedeutsamer. Dies zeigt sich auch darin, dass der Wert von D annähernd dem konstanten Wert für große T bei $\kappa = 0.1$ entspricht.

Abbruchradius:

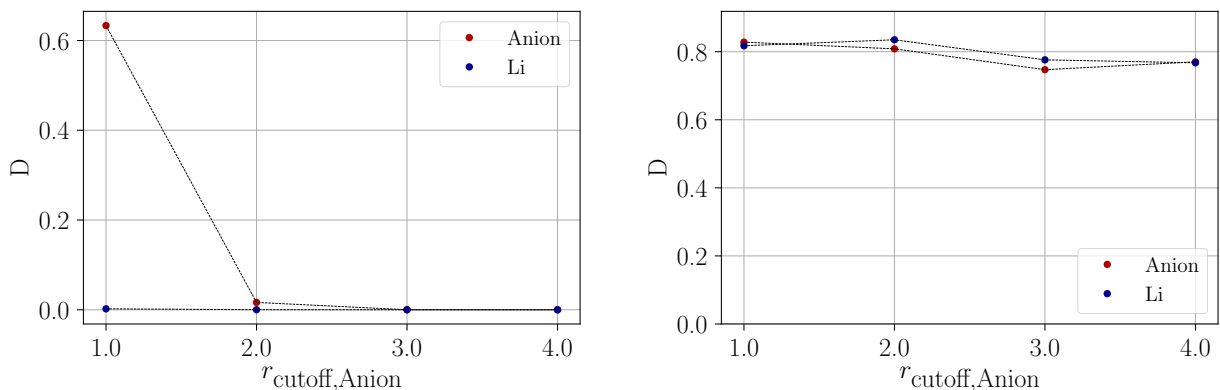


Abb. 5.11: Auftragung von D gegen $r_{\text{cutoff,Anion}}$ für das gedämpfte Coulomb-Potential mit entgegengesetzt geladenen Teilchen. Links: $\kappa = 0.1$. Rechts: $\kappa = 1.0$.

In den folgenden Simulationen wurde der Abbruchradius des Anions $r_{\text{cutoff,Anion}}$ variiert und der Einfluss auf das diffusive Verhalten untersucht. Es wurden für $r_{\text{cutoff,Anion}}$ Werte zwischen 1.0 und 4.0 verwendet und in Schritten von 1.0 erhöht. Analog zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde der Verlauf für κ gleich 0.1 und 1.0 untersucht. Die Verläufe sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Für einen Wert von 0.1 für κ ist zu erkennen, dass die Werte des Diffusionskoeffizienten für die Lithium-Ionen für alle betrachteten Werte von $r_{\text{cutoff,Anion}}$ annähernd null sind. Der Diffusionskoeffizient für die Anionen nimmt bei einem Abbruchradius von 1.0 einen Wert von ca. 0.63 an. Dieser fällt allerdings bei der Zunahme von $r_{\text{cutoff,Anion}}$ schlagartig ebenfalls auf einen Wert asymptotisch null, wobei der Wert für $r_{\text{cutoff,Anion}} = 2.0$ noch geringfügig größer ist als im weiteren Verlauf. Für $\kappa = 1.0$ liegt der Wert von D für beide Ionensorten bei ca. 0.8. Hierbei ist zwischen den Werten 2.0 und 3.0 eine minimale Verringerung von D zu beobachten.

Der wesentliche Unterschied der Werte von D kann analog zu den Effekten der Temperaturabhängigkeit erklärt werden. Für $\kappa = 0.1$ wird die Bewegung der Teilchen maßgebend durch die elektrostatischen Wechselwirkungen verursacht und für $\kappa = 1.0$ durch die thermische Bewegung. Es ist zu erkennen, dass der Abbruchradius für die untersuchten Systeme nur einen sehr geringen Einfluss im Vergleich zu anderen Parametern auf die Werte von D hat. Ursächlich hierfür ist, dass die Ionen in etwa gleichmäßig auf dem Gitter verteilt sind. Hierdurch befinden sich in einem ausreichend großen Volumenelement in etwa gleich viele Anionen und Lithium-Ionen, sodass die elektrostatischen attraktiven und replusiven Wechselwirkungen in etwa gleich stark sind und der Effekt dieser insgesamt recht gering ist.

Der starke Abfall des Diffusionskoeffizienten des Anions für kleine Abbruchradien kann dadurch erklärt werden, dass für $r_{\text{cutoff,Anion}} = 1.0$ nur Ionen auf den nächstliegenden Gitterpunkten berücksichtigt werden. Diese sind jedoch nicht ausreichend um die ionische Sphäre zu modellieren. Für diesen Fall entspricht das Modell eher dem Verhalten für die lokalen kurzreichweitigen Wechselwirkungen, wobei in diesem Fall für D ein anderer Wert ermittelt wird als beim lokalen Potential, da es sich um eine andere Berechnungsmethode handelt.

Teilchendichte:

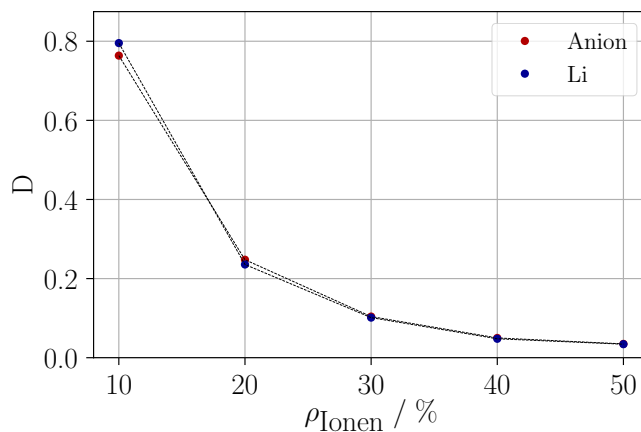


Abb. 5.12: Auftragung von D gegen ρ_{Ionen} für das gedämpfte Coulomb-Potential mit entgegengesetzt geladenen Teilchen.

Als letzter Parameter soll der Einfluss der Teilchendichte für das gedämpfte Coulomb-Potential untersucht werden. Es ist in Abbildung 5.12 zu erkennen, dass die Werte für D für beide Ionensorten sich annähernd gleich verhalten. Sie nehmen mit Erhöhung der Teilchendichte ab, die Abnahme erfolgt dabei exponentiell. Die Ursache für dieses Verhalten kann durch zwei Effekte erklärt werden. Bei dem einen handelt es um das bereits diskutierte Phänomen, dass mit einer Erhöhung der Zahl der Teilchen die Anzahl der freien Gitterplätze abnimmt, wodurch weniger Prozesse möglich sind. Als ein weiterer Effekt kann die Zunahme der Dichte der ionischen Sphäre angeführt werden. Durch die Erhöhung der Teilchendichte auf dem Gitter nimmt folglich auch die Anzahl der Teilchen in der Sphäre zu. Hierdurch nimmt die rückstellende Kraft, die auf ein gesprungenes Teilchen wirkt zu, wodurch der Wert des Diffusionskoeffizienten des Teilchens geringer wird. Auf dem Gittermodell äußert sich dieser Effekt dadurch, dass bei einer Zunahme der Teilchendichte mehr Teilchen nacheinander in die selbe Richtung springen müssen, was zunehmend weniger wahrscheinlich wird.

Vergleicht man den qualitativen Verlauf mit dem Verhalten des Diffusionskoeffizienten für verschiedene Salze in einer wässrigen Lösung [26], so fällt ein wichtiger Unterschied auf. Die gemessenen Werte nehmen analog zu den simulierten Werten zunächst für eine Erhöhung der Konzentration ab, wobei die Abnahme bei einer sukzessiven Erhöhung der Konzentration immer schwächer wird. Allerdings ist für die gemessenen Werte bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration ein erneuter Anstieg von D zu beobachten, der bei den Simulationen nicht auftritt. Der Grund für diese Abweichung besteht darin, dass die verwendete Beschreibung des gedämpften Coulomb-Potentials nur für stark verdünnte Elektrolytlösungen gilt (siehe Abschnitt 3.3.3). Außerdem wirken in realen Elektrolyten noch weitere Wechselwirkungen als nur elektrostatische. Um die realen Gegebenheiten besser abbilden zu können, muss das Modell weiter entwickelt bzw. ein anderes Potential zur Beschreibung der Effekte verwendet werden.

5.5 Ratenmatrix

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, inwieweit das in Kapitel 4 vorgestellte Konzept der Ratenmatrix (RM) zu einer größeren Effizienz bei der Simulation, verglichen mit der Implementierung ohne Ratenmatrix, führt. Zu diesem Zweck werden drei Testsysteme betrachtet. Bei zwei Systemen wird zur Simulation das lokale Potential verwendet, für das eine wird ein Gitter mit $10 \times 10 \times 10$ Gitterpunkten und 100 Teilchen (Lokal(100)) verwendet. Für das andere wird ein Gitter mit $20 \times 20 \times 20$ Gitterpunkten und 800 Teilchen (Lokal(800)) verwendet. Bei dem letzten Testsystem wird das gedämpfte Coulomb-Potential mit einem Gitter mit $10 \times 10 \times 10$ Gitterpunkten und 100 Teilchen (Coulomb(100)) genutzt. Die übrigen Simulationsparameter sind, mit Ausnahme der simulierten Schritte, gleich den in Abschnitt 5.1 aufgeführten Werten. Bei den betrachteten Systemen werden die Trajektorien nur für 10^5 Schritte simuliert. Für die Simulationen wird die zur Berechnung benötigte Zeit t_R ermittelt. Für alle Modellsysteme werden die Simulationen jeweils mit und ohne Ratenmatrix fünfmal durchgeführt und der Mittelwert der benötigten Zeit $\langle t_R \rangle$ bestimmt. Alle Simulationen wurden auf dem selben Rechner unter den selben Bedingungen durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

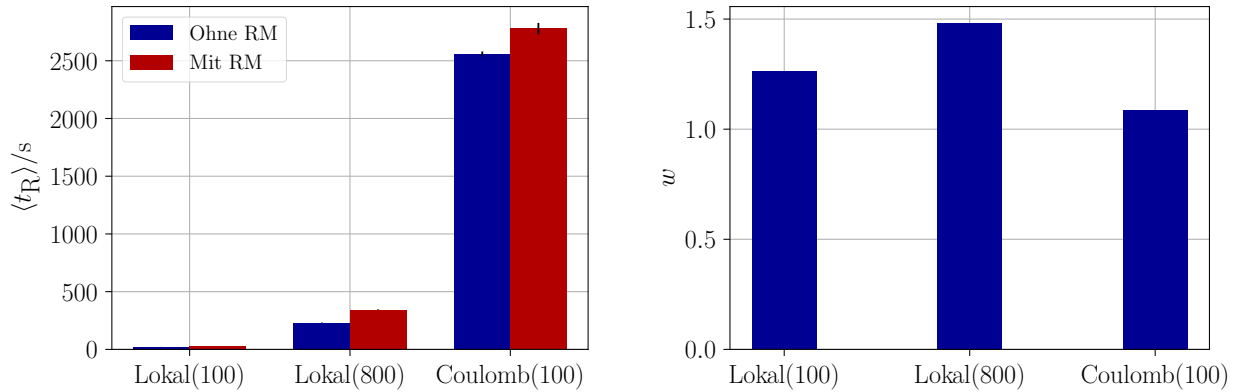


Abb. 5.13: Links: Darstellung der Laufzeiten der Simulationen, jeweils mit und ohne Verwendung der Ratenmatrix für die Simulationen mit lokalem Potential und gedämpften Coulomb-Potential. Rechts: Darstellung des Verhältnisses der Laufzeiten der Simulationen mit und ohne Verwendung der Ratenmatrix.

Abbildung 5.13 zeigt die ermittelten Werte für die mittlere Simulationszeit jeweils mit und ohne Verwendung der Ratenmatrix für beide System. Außerdem ist das Verhältnis der Zeiten mit und ohne Ratenmatrix $w = \langle t_R(\text{mit RM}) \rangle / \langle t_R(\text{ohne RM}) \rangle$ aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass die Rechenzeit bei der Verwendung des lokalen Potentials für 800 Teilchen größer ist als für 100 Teilchen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Berechnungen für mehr Teilchen durchgeführt werden müssen. Außerdem zeigt sich, dass für die Simulation des Systems mit gedämpftem Coulomb-Potential *deutlich* mehr Zeit benötigt wird als für die Simulationen mit dem lokalen Potential. Dies ist darin begründet, dass zur Beschreibung des gedämpften Coulomb-Potentials sehr viel mehr Berechnungen für jedes Teilchen durchgeführt werden müssen.

Für alle Simulationen ist zu erkennen, dass die Verwendung der Ratenmatrix zu längeren Simulationszeiten führt ($w > 1.0$). Für die betrachteten Systeme ist folglich keine größere Effizienz durch die Verwendung der Ratenmatrix zu beobachten. Ursächlich hierfür ist, dass in jedem Iterationsschritt die Ratenmatrix aktualisiert werden muss, was zusätzliche Rechenzeit erfordert.

Es zeigt sich, dass der Wert von w für das System mit lokalem Potential und 800 Teilchen größer ist als für das System mit 100 Teilchen. Dieser Unterschied entspricht nicht den Erwartungen, da die Implementierung mit der Ratenmatrix für eine größere Anzahl an Teilchen, relativ gesehen effizienter werden sollte. Je mehr Teilchen vorhanden sind, desto geringer ist der Anteil an Teilchen für welche die Raten, in jedem Schritt aktualisiert werden müssen. Diese Abweichung könnte damit erklärt werden, dass die verwendete Implementierung der Ratenmatrix unvorteilhaft ist und somit aus technischen Gründen zu längeren Laufzeiten führt.

Allerdings kann auch festgestellt werden, dass w für das Coulomb-Potential geringer ist als für die beiden lokalen Potentiale. Der Grund hierfür ist, dass die Berechnungen, die für jedes Teilchen in jedem Schritt durchgeführt werden müssen, aufwendiger sind als bei dem lokalen Potential. Hierdurch nimmt der Anteil der Zeit zur Aktualisierung der Ratenmatrix im Vergleich zur Zeit, die zur Berechnung der Beiträge benötigt wird, ab.

Es kann festgehalten werden, dass die Ratenmatrix für die hier betrachteten Systeme *nicht* effizienter ist und die Effizienz mit der Zunahme der Teilchenzahl abnimmt. Allerdings ist auch zu beobachten, dass mit einer Zunahme der Komplexität der Berechnungen die Effizienz zunimmt. Es ist anzunehmen, dass mit einer weiteren Erhöhung der Komplexität, der zeitliche Gewinn durch das Einsparen von unnötigen Neuberechnungen, die Zeit zur Aktualisierung der Ratenmatrix übersteigt und die Verwendung der Ratenmatrix für komplexere Systeme zu einer Steigerung der Effizienz führt.

Um eine Erhöhung der Effizienz auch bei weniger komplexen Systemen zu erhalten, muss die Implementierung der Ratenmatrix optimiert werden.

6 Ausblick

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell stellt nur einen ersten Ansatz zur Beschreibung des Elektrolyten einer Lithium-Ionen Batterie mit einer kinetischen Monte-Carlo Methode auf einem Gittermodell dar. Es bedarf einer Vielzahl weiterer Untersuchungen um die noch nicht erklär-baren beobachteten Effekte zu verstehen. Darüber hinaus müssen neben den diskutierten noch weitere Eigenschaften eines Elektrolyten bzw. später einer Batterie berücksichtigt werden, damit die physikalischen Gegebenheiten korrekt dargestellt werden. In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht über mögliche weitere Untersuchungen und Erweiterungen gegeben werden.

6.1 Kurzfristig

Neben den diskutierten Untersuchungen des Diffusionskoeffizienten sind eine große Menge weiterer Analysen vorstellbar, um die noch nicht erklär-baren Effekte zu untersuchen und genauere Einblicke in das Verhalten des Modells zu gewinnen. Zu diesen zählen zum Beispiel eine Analyse der zeitlichen und räumlichen Ladungsverteilung oder der mittleren Anzahl an benachbarten Teilchen.

Neben einer genaueren Analyse der durchgeführten Simulationen sollte auch das Verhalten mit mehreren Potentialen zeitgleich untersucht werden, um die diversen Einflüsse in realen Elektrolyten beschreiben zu können. Darüber hinaus können zur genaueren Beschreibung auch weitere Potentiale implementiert werden, um die Genauigkeit der Simulationen zu verbessern oder um nicht berücksichtigte Effekte darstellen zu können. Beispiele hierfür sind z.B. eine genauere Darstellung der kurzreichweitigen chemischen Effekte oder das Berücksichtigen eines, von den Elektroden einer Batterie erzeugten, Potentialgradienten.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Verbesserung der Implementierung der Ratenmatrix, um eine Erhöhung der Effizienz auch für Systeme mit geringerer Komplexität zu erhalten.

6.2 Langfristig

Bei dem verwendeten Modell handelt es sich nur um ein einfaches Gittermodell eines Elektrolyten. Da das langfristige Ziel ist, das Modell im Kontext der Simulation einer vollständigen Batterie zu verwenden, müssen, neben dem Testen weiterer Potentiale und der sukzessiven Erhöhung der Komplexität des Elektrolytmodells, weitere Bauteile und Eigenschaften einer Batterie berücksichtigt werden. Hierzu zählt das Simulieren von Elektroden und die Berücksichtigung eines daraus resultierenden Ionenflusses, sowie der Fluss von Elektroden durch einen äußeren Stromkreis.

Ferner sollte das Konzept der verschiedenen Potentiale ergänzt werden, um Effekte zu berück-

6 Ausblick

sichtigen, die mit einem Gittermodell nicht akkurat zu beschreiben sind. Hierzu zählt eventuell die Möglichkeit Daten von Molekül Dynamik (MD) oder DFT Methoden einzubinden, um die Genauigkeit der Berechnungen zu verbessern.

7 Fazit

Rückblickend betrachtet kann festgehalten werden, dass das in dieser Arbeit vorgestellte kinetische Monte-Carlo Modell mit dem Ansatz verschiedener Potentiale eine vielversprechende Möglichkeit zum Verständnis der kinetischen Phänomene in Elektrolyten darstellt. Die beobachteten Ergebnisse entsprachen im Wesentlichen dem erwarteten Verhalten und lassen sich physikalischen Phänomenen sinnvoll zuordnen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde im Programm die Option für die Verwendung mehrerer Potentiale zeitgleich und die Ergänzung dieser durch neue Potentiale implementiert. Außerdem wurde der Grundstein für eine effiziente Simulation auch komplexerer System gelegt. Somit können in der zukünftigen Entwicklung weitere Potentiale einfach implementiert und effizient untersucht werden.

Die Möglichkeit zur Erweiterung des Gittermodells, durch weitere Gitter mit anderen Eigenschaften war schon vorher gegeben, sodass das Gittermodell des Elektrolyten relativ leicht zu einem Modell einer vollständigen Batterie weiterentwickelt werden kann. Dieses stellt eine vielversprechende Möglichkeit zum Verständnis der Kinetik von Lithium-Ionen Batterien dar.

Literaturverzeichnis

- [1] Wettstein, A. Simulation of lithium-ion model batteries: A lattice Monte Carlo approach. M.Sc. thesis, 2017.
- [2] Urban, A.; Seo, D.-H.; Ceder, G. Computational understanding of Li-ion batteries. *npj Computational Materials* **2016**, *2*, 16002.
- [3] Scrosati, B.; Hassoun, J.; Sun, Y.-K. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3287–3295.
- [4] Winter, M.; Besenhard, J. O. Wiederaufladbare batterien. *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 252–266.
- [5] Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*; World Scientific, 201; pp 171–179.
- [6] Ramadesigan, V.; Northrop, P. W.; De, S.; Santhanagopalan, S.; Braatz, R. D.; Subramanian, V. R. Modeling and simulation of lithium-ion batteries from a systems engineering perspective. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, R31–R45.
- [7] Borodin, O.; Zhuang, G. V.; Ross, P. N.; Xu, K. Molecular dynamics simulations and experimental study of lithium ion transport in dilithium ethylene dicarbonate. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 7433–7444.
- [8] Voter, A. F. *Radiation effects in solids*; Springer, 2007; pp 1–23.
- [9] Deng, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering* **2015**, *3*, 385–418.
- [10] Daniel, C. Materials and processing for lithium-ion batteries. *Jom* **2008**, *60*, 43–48.
- [11] Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews* **2004**, *104*, 4303–4418.
- [12] Albright, G.; Edie, J.; Al-Hallaj, S. A comparison of lead acid to lithium-ion in stationary storage applications. *Published by AllCell Technologies LLC* **2012**,
- [13] Whittingham, M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **1976**, *192*, 1126–1127.

- [14] Newman, M.; Barkema, G. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*; Oxford University Press: New York, USA, 1999.
- [15] Cuppen, H.; Karssemeijer, L.; Lamberts, T. The kinetic Monte Carlo method as a way to solve the master equation for interstellar grain chemistry. *Chemical reviews* **2013**, *113*, 8840–8871.
- [16] Binder, K.; Heermann, D. W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics - An Introduction*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York: Berlin Heidelberg, 1988.
- [17] Bortz, A. B.; Kalos, M. H.; Lebowitz, J. L. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *J. Comp. Phys.* **1975**, *17*, 10–18.
- [18] Oaks, A. Kinetic Monte Carlo. 2010; <https://courses.physics.illinois.edu/phys466/sp2013/projects/2010/Oaks/html/node5.html>, (Stand 07. August 2018).
- [19] Scholz, L. Modellierung einer Batteriezelle mittels eines Monte-Carlo-Ansatzes. 2014.
- [20] Borchardt-Ott, W. *Kristallographie*; Springer, 2002; Vol. 7.
- [21] de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1980**, *373*, 27–56.
- [22] Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* -; John Wiley & Sons: New York, 2012.
- [23] Jiang, B.; Ponnuchamy, V.; Shen, Y.; Yang, X.; Yuan, K.; Vetere, V.; Mossa, S.; Skarmoutsos, I.; Zhang, Y.; Zheng, J. The anion effect on Li⁺ ion coordination structure in ethylene carbonate solutions. *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 3554–3559.
- [24] Wright, M. R. *An introduction to aqueous electrolyte solutions*; John Wiley & Sons, 2007.
- [25] Atkins, P.; De Paula, J. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1; Wiley-VCH, 2013.
- [26] Stokes, R. H. The diffusion coefficients of eight uni-univalent electrolytes in aqueous solution at 25. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 2243–2247.

Abkürzungsverzeichnis

SEI Solid Electrolyte Interface

DFT Density functional theory

MC Monte-Carlo

KMC kinetische Monte-Carlo

EC Ethylencarbonat

DMC Dimethylcarbonat

PBC Periodic boundary condition

MSD Mean squared displacement

RM Ratenmatrix

MD Molekül Dynamik

Plagiatserklärung der / des Studierenden

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit über _____
_____ selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen
Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen
der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn
nach entnommenen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung
kenntlich gemacht worden sind.

(Datum, Unterschrift)

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung
von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung
der Arbeit in eine Datenbank einverstanden.

(Datum, Unterschrift)