

Моделирование самоорганизации химических соединений Fm3m-кристаллографической группы в изотермическом приближении

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»

Разработана методология моделирования самоорганизации химических кристаллических соединений. Проведено моделирование самоорганизации химического соединения кубической кристаллической структуры. Для решения задачи использован метод событийного моделирования. Для описания взаимодействия был выбран потенциал с полубесконечным барьером. Приведены результаты для вещества класса NaCl в двух- и трех- мерных случаях.

Ключевые слова: самоорганизация кристаллических структур, кубическая кристаллическая структура, событийное моделирование, изотермический процесс, детерминированный автомат, потенциалы взаимодействия.

Введение

При моделировании поведения химического вещества на молекулярном уровне зачастую требуется предварительный синтез сложных веществ, имеющих правильную структуру. Они представляют собой кристаллические конденсированные вещества. Из-за огромного многообразия типов кристаллической решетки создание унифицированного метода построения таких веществ является чрезвычайно трудоемким процессом. На атомы в кристаллах действуют различные притягивающие и отталкивающие силы, благодаря чему возникают те или иные кристаллические структуры, наиболее простая и распространенная из них - кубическая кристаллическая решетка (рис. 1).

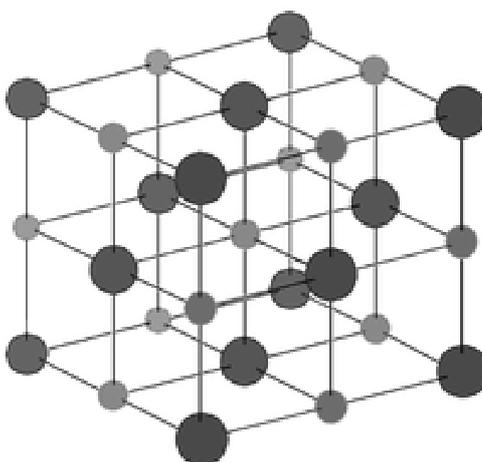


Рис. 1. Кубическая кристаллическая решетка

Такой решеткой обладают кристаллы NaCl, KCl и многие другие минералы. В случае NaCl положительный ион Na притягивается к отрицательному иону Cl, а ионы, имеющие одинаковый заряд, отталкиваются. Данный кристалл можно описать аналитически, определив координаты каждого атома. Реальные

кристаллы не обладают правильной кристаллической решеткой, в них всегда встречаются нарушения периодичности расположения атомов.

Моделирование процесса самоорганизации кристаллов сводится к решению систем уравнений движения в условиях непрерывности потенциалов взаимодействия. Но если количество модельных частиц достаточно велико, то это потребует неприемлемых затрат времени вычислений. В связи с этим предлагается использовать событийный алгоритм решения задачи [1]. Условие постоянства температуры обеспечивается выбором энергетических барьеров с различными условиями односторонней проницаемости, причем глубины потенциальных ям считаются одинаковыми для всех видов связей [6].

1 Математическая модель

В рамках событийного моделирования выполняется поиск моментов всех возможных событий. Набор моментов столкновений частиц заполняет числовую ось времени. Сами столкновения реализуются в определённой последовательности, получаемой упорядочением этих моментов в порядке возрастания. Упорядочение эквивалентно построению очереди. Обычно используется очередь, построенная на базе хипа [2]. После некоторого события следующим будет то, для которого время наступления минимально. После столкновения пары частиц требуется рассчитать время наступления очередного события для каждой частицы рассматриваемой пары и поставить вычисленные моменты времени в очередь. Для ускорения поиска пар взаимодействующих частиц расчётная область разбивается на подобласти, а обработка событий относится лишь к паре взаимодействующих частиц.

Потенциал парного взаимодействия предлагается задавать в кусочно-постоянном виде. Простейшим потенциалом, позволяющим весьма приближенно моделировать построение двумерных и трехмерных кристаллов, является потенциал прямоугольной ямы [1,3,4]. Уточнение связано с учетом характера соседства частиц для моделирования силы отталкивания между одноименно заряженными частицами A_1^{\pm}, A_2^{\pm} , обладающими общим соседом B^{\mp} с противоположным зарядом [5,6]. События, рассматриваемые в данной модели, следующие: пересечение границы подобласти, столкновение с границей области, столкновение внешних оболочек снаружи, столкновение внешних оболочек изнутри и столкновение жестких сердцевин модельных сфер.

2 Автоматное представление модельных частиц

Для учета валентности, а также законов взаимодействия разных типов частиц предлагается каждую частицу представить в виде детерминированного автомата с конечным числом состояний [7]. Акты взаимодействия частиц представляются в виде набора правил. Рассмотрены два класса модельных частиц, обозначаемые как класс А и класс В. Для модельного атома каждого класса в рассматриваемом случае максимальное количество соседей из другого класса - не более шести [8]. Структура связей отдельно взятой модельной частицы характеризуется тем или иным количеством (от 0 до 6) частиц противоположного типа, связанных энергетическим взаимодействием; такие частицы будем называть соседними. Допущением, позволяющим ускорить

вычислительный процесс, является следующее: столкновение частиц одного типа не приводит к изменению структуры связей. Если же частицы принадлежат к разным классам, то количество соседей может увеличиться в случае преодоления энергетического барьера. Пусть состояния сталкивающихся частиц заданы числами i и j , т.е. у частицы класса A имеется i соседних частиц класса B , а у частицы класса B имеется j соседних частиц класса A . Если $i < 6$ и $j < 6$, то в случае возможности преодоления барьера скорости не изменяются, а структура связей становится следующей: $i \Rightarrow i+1, j \Rightarrow j+1$. В остальных случаях происходит простое отражение.

Динамика и кинематика взаимодействия двух модельных частиц определяются шириной зоны взаимодействия d_{AA}, d_{AB}, d_{BB} и высотой энергетического барьера h_{\pm} . Высота барьера зависит от взаимного направления скоростей сталкивающихся частиц. В простейшем случае ширина зоны взаимодействия совпадает с суммой модельных радиусов внутренних частей, внешних оболочек или радиусов действия сил отталкивания. Эти величины представлены симметричными матрицами размерности 7×7 в соответствии с допустимыми количествами соседей. В рассматриваемом случае заполнение матриц d выполняется в соответствии с табличными значениями геометрических параметров решетки [8]. Матрица h_{-} описывает столкновения внешних частей снаружи, а h_{+} - изнутри. В изотермическом приближении элементы матрицы h_{+} равны бесконечности.

Рассмотрим структуры матриц d . Для случая d_{AA} приняты следующие значения ее элементов: в зависимости от количества соседей B у ионов класса A расстояние между центрами модельных частиц изменяется от минимально возможного (сумма радиусов полностью ионизированных частиц) до величины ребра кристаллической решетки.

3 Результаты моделирования

На основе рассмотренной математической модели был разработан программный продукт для моделирования самоорганизации химического вещества в виде кристаллической решетки в двухмерном и трехмерном случаях. Проведено большое количество экспериментов с различными начальными условиями. В ходе экспериментов было обнаружено, что если на расчетную область постепенно добавлять частицы различных классов, то вероятность получения правильной кристаллической решетки достаточно велика. На рис. 2 изображён кристалл $NaCl$, полученный в ходе экспериментов.

При повышении плотности свободных частиц могут возникнуть дефекты структуры. Пример для 2D-случая показан на рис. 3. В этом примере дополнительно использовался эффект искусственной гравитации. В реальных процессах это можно связать с высокоскоростным нагружением результата напыления.

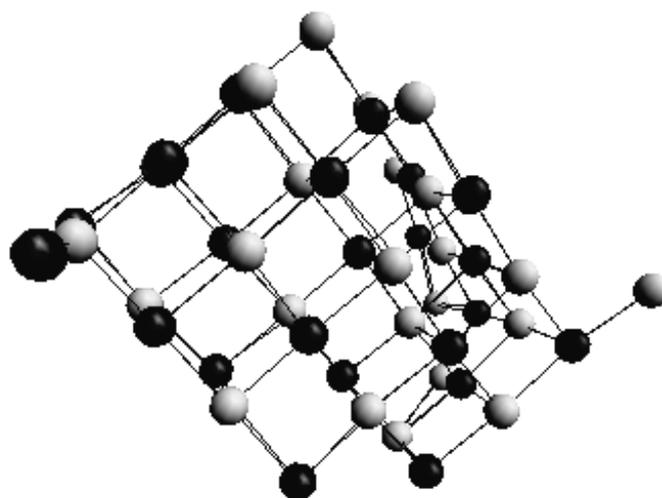


Рис. 2. Кристалл NaCl

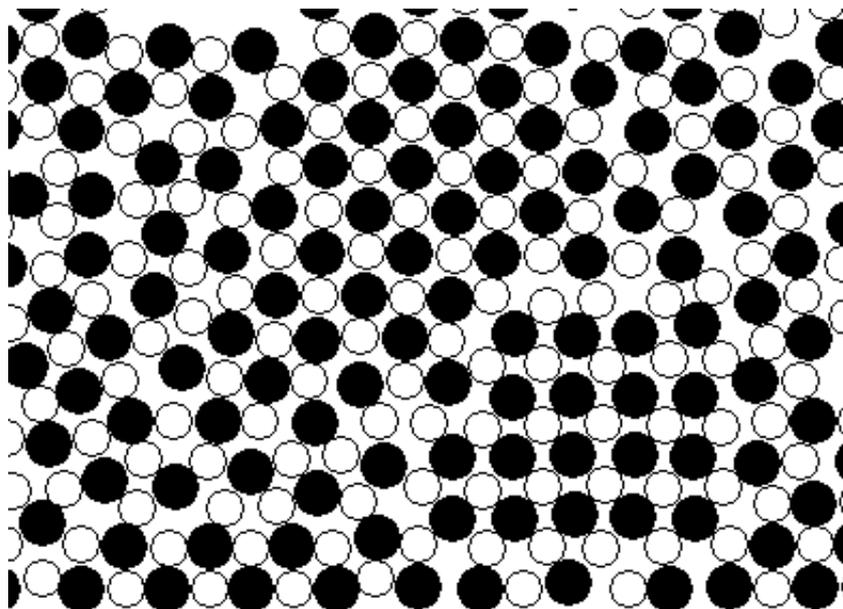


Рис. 3. Иллюстративный пример 2D-кристаллизации

Пусть сталкиваются частицы с массами m_1 и m_2 и скоростями \vec{v}_1 и \vec{v}_2 . Преодоление барьера произойдет, если выполняется условие

$$\frac{M}{2} (\Delta \vec{v}, \vec{n})^2 > h_{\pm}, \quad (1)$$

где $\Delta \bar{v} = \bar{v}_2 - \bar{v}_1$, \bar{n} - направление от центра первой частицы к центру второй;

$M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ (приведенная масса); h_+ – энергетический барьер преодоления

связи изнутри; h_- – энергетический барьер установления связи снаружи.

При выбранной модели взаимодействия событие распада исключается ввиду бесконечности высоты барьера.

На последнем этапе моделирования получен кристалл (рис. 4), содержащий по 250 ионов каждого типа.

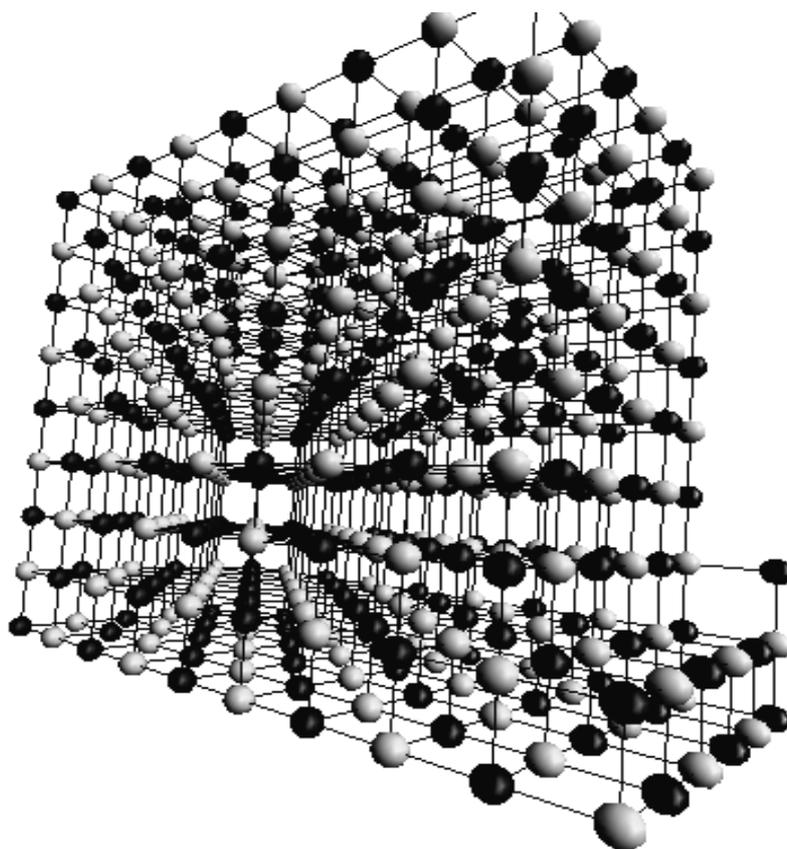


Рис. 4. Сформировавшийся кристалл

После того, как процесс кристаллизации считается завершившимся, реальная величина внутренней энергии может быть получена построением прямоугольных ям потенциалов, значения глубин которых основаны на табличных данных по энергиям связи (рис.5). При этом температурная составляющая полной энергии остается неизменной.

После приведения к адиабатическому виду взаимодействия возникает возможность для моделирования фазовых переходов (перекристаллизации, плавления, испарения) и уточнения соответствующих температур [4,5].

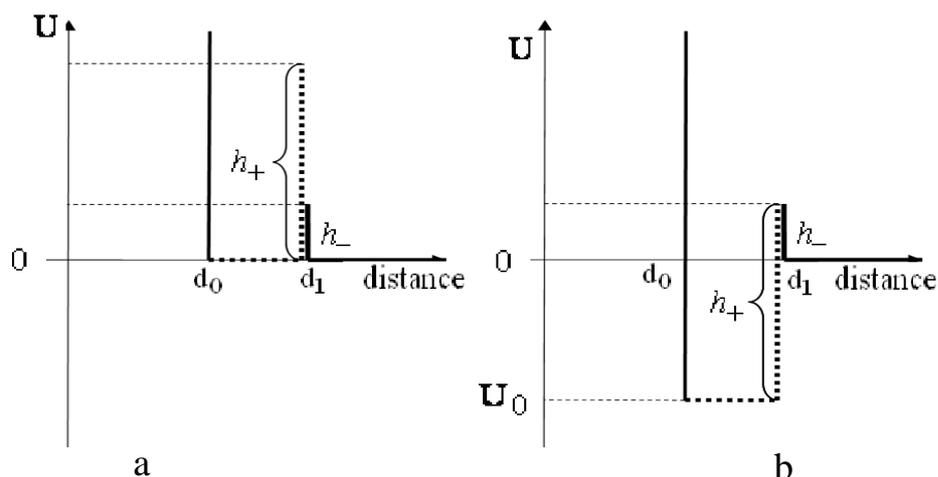


Рис.5. Связь между изотермической (а) и адиабатической (б) структурами потенциала парного взаимодействия: d_0 – расстояние между центральными частями, d_1 – расстояние между внешними оболочками

Заключение

В работе была предложена технология моделирования процесса кристаллизации химических веществ, основанная на использовании дискретно-событийного моделирования. Учтено, что ускорение отображения процесса кристаллообразования связано с отказом от условия адиабатичности модели. Для поддержания постоянной модельной температуры предложено использовать модельные потенциалы прямоугольной формы с неизотропными энергетическими барьерами и нулевым значением минимальной потенциальной энергии.

Показано, что использование данного подхода позволяет моделировать самоорганизацию вещества любой кристаллографической группы. Сингония и вид кристаллической решетки зависят от матриц d . Для n классов частиц необходимо $(n(n+1)/2)$ матриц d ; устранено использование непрерывных зависимостей потенциалов от межатомных расстояний.

Важным применением данного подхода является моделирование кристаллизации взрывчатых химических веществ для последующего моделирования детонации.

Список литературы

1. Чернышев, Ю.К. Событийное программирование. Применение к решению некоторых задач физики [Текст] / Ю.К. Чернышев. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», 2008. – 68 с.
2. Кормен, Т. Алгоритмы: построение и анализ [Текст] / Т. Кормен, Ч. Лейзерсон, Р. Ривест. – М.: МЦНМО, 2000. – 955 с.
3. Чернышев, Ю.К. Имитационное моделирование фазовых переходов в плоских кристаллах простого вещества [Текст] / Ю.К. Чернышев // Радіоелектронні і комп'ютерні системи. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. ім. М.Е. Жуковського «ХАІ», - Вып. 2(21). - Х., 2007. - С. 95-100.
4. Слепичева, М.А. Использование прямоугольного потенциала при имитационном моделировании фазовых переходов в простых кристаллах [Текст] /

М.А. Слепичева // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии: сб. науч. тр. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. им. М.Е. Жуковского «ХАИ». – Вып. 38. – Х.: 2008. – С. 211-216.

5. Слепичева, М.А. Событийное моделирование процесса адсорбции водорода на поверхности углеродных наноструктур [Текст] / М.А. Слепичева, Ю.К. Чернышев // Вестник Харьк. нац. уни-та им. В.Н.Каразина. Сер. «Математическое моделирование. Информационные технологии Автоматизированные системы управления». - Вып.13, № 890 – Х., 2010. – С. 218- 225.

6. Чернышев, Ю.К. О численном интегрировании уравнений движения при наличии полей с разрывами [Текст] / Ю.К. Чернышев // Вестник Харьк. нац. ун-та. им. В.Н. Каразина. Сер. «Математическое моделирование. Информационные технологии Автоматизированные системы управления». - № 1037. – Х., 2012 – С. 213-223.

7. Карпов, Ю.Г. Теория автоматов [Текст] / Ю.Г. Карпов - Спб: Питер, 2003. – 206 с.

8. Некрасов, Б.В. Основы общей химии [Текст] / Б.В. Некрасов. 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1973. – 656 с.

Рецензент: д-р. техн. наук, проф., зав. каф. 303 М.Д. Кошевой, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков

Поступила в редакцию 01.11.2013

Моделювання самоорганізації хімічних сполук Fm3m кристалографічної групи в ізотермічному наближенні

Розроблено методологію моделювання самоорганізації хімічних кристалічних сполук. Проведено моделювання самоорганізації хімічної сполуки кубічної кристалічної структури. Для вирішення завдання використовувався метод подійного моделювання. Для опису взаємодії був обраний потенціал з напівнескінченим бар'єром. Наведено результати для речовини класу NaCl у двовірному й тривірному випадку.

Ключові слова: самоорганізація кристалічних структур, кубічна кристалічна структура, подійне моделювання, ізотермічний процес, детермінований автомат, потенціали взаємодії.

Simulation of self-organization of chemical compounds Fm3m crystallographic groups in the isothermal approximation

A methodology for modeling of self-organization of crystalline chemical compounds. The simulation of the self-organization of a chemical compound of the cubic crystal structure. To solve the problem, we used the method of event-driven simulation. As a function of the interaction potential was chosen with a semi-infinite barrier. Examples for substance NaCl in two- and three-dimensional case were chosen.

Keywords: self-organization of the crystal structures, cubic crystal structure, event-driven simulation, isothermal process, deterministic automation, interaction potentials.