

Основной задачей здесь является расчет конфигурационного интеграла, для чего необходимо провести интегрирование по координатам всех частиц системы. Учитывая их количество в одном моле вещества, подобная задача представляется невычислимой. Однако, как и в случае молекулярно-динамического моделирования, остается возможность рассмотреть систему, содержащую несколько сотен или тысяч молекул. Конечно, даже в этом случае использовать для интегрирования известные квадратурные алгоритмы будет не эффективно. Наиболее приемлемым методом решения таких задач является использование метода Монте-Карло (МК). Основой идеи этого метода является замена вычислительных операций на упорядоченной расчетной сетке вычислениями на случайным образом сгенерированных точках расчетной области. При определенных условиях генерирования этих случайных точек число вычислений для получения конечного результата может оказаться намного меньше, чем в квадратурных алгоритмах.

Для задач молекулярно-статистической теории метод МК используется в варианте, предложенном Метрополисом [16]. Основой данного варианта является процедура, в которой вместо случайного выбора конфигураций (микросостояния) системы организуется цепь переходов системы по состояниям, появление которых пропорционально $\exp(-U_N(r_1, r_2, \dots, r_N)/kT)$. Алгоритм этого метода можно представить следующим образом:

1. задается состояние системы (число частиц, температура, плотность или давление, а также вид потенциала межмолекулярного взаимодействия φ_{ij}).

2. Фиксируется начальное микросостояние, т.е. начальные значения координат r^0 всех частиц. Обычно за начальное выбирается упорядоченное расположение молекул в узлах кристаллической решетки. Определяется значение потенциальной энергии системы в начальном состоянии. Если учитываются только двухчастичные взаимодействия в отсутствии внешних полей, то

$$U^0(r_1^0, r_2^0, \dots, r_N^0) = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \Phi_{ij}(r_i^0, r_j^0).$$

3. Генератор случайных чисел (ГСЧ) выдает три случайных числа ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 . По первому выбирается молекула, которая будет двигаться, по второму и третьему – направление ее движения (например, вдоль какой оси и в каком направлении). Вычисляется новое положение выбранной молекулы $r_{\xi_1}^1 = r_{\xi_1}^0 + \Delta r$ и соответствующее ему значение энергии системы: $U^1 = U(r^1)$.

4. Проверяется условие приемлемости выполненного перемещения. Если $U_1 < U_0$, то новое положение молекулы принимается и алгоритм повторяется заново с п. 3. Если $U^1 > U^0$, ГСЧ выдает следующее число ξ_4 , и проверяется новое условие $\exp(-(U_1 - U_0)) < \xi_4$. При положительном результате новое положение молекулы принимается, и алгоритм повторяется с п. 3, при отрицательном – молекула возвращается в исходное положение, алгоритм повторяется с п. 3.

Среднее значение динамической функции по такой цепочке передвижений получают простым суммированием ее значений в каждой конфигурации. Причем, если какой-либо переход не был принят, значение динамической функции в старом состоянии учитывается повторно:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M U(r^i),$$

где M – число сгенерированных конфигураций.

Для выполнения условия постоянства числа частиц, так же как в методе молекулярной динамики, используют периодические граничные условия.

Метод МК оказывается удобнее по сравнению с методом молекулярной динамики для чисто изотермических процессов, так как температура в этом методе легко фиксируется. Кроме того, он также легко применяется как для различных типов ансамблей (NVT), или (NPT) ансамблей с переменным числом частиц, так и для систем, в потенциальной энергии которых необходимо учесть не только парные межмолекулярные

взаимодействия. К недостаткам этого метода можно отнести невозможность определения неравновесных свойств.

Методы МД и МК в силу их фундаментальной строгости, а также надежности, получаемых на их основе результатов, называют методами численного эксперимента. Очевидно, что возможности этих методов напрямую зависят от современного развития вычислительных средств, а также от наличия реалистичных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В настоящее время методами численного эксперимента удается решить широкий круг задач по расчету объемных, поверхностных и кинетических свойств систем, состоящих из частиц с молекулярным строением различной сложности: от сферически симметричных молекул до длинных молекулярных цепочек и даже полимеров. Трудоемкость методов численного эксперимента остается достаточно высокой, поэтому пока они не нашли широкое применение в инженерных методах расчета и проектирования химико-технологических процессов. Однако необходимо понимать, что эти методы оказываются незаменимыми при моделировании наноразмерных объектов. В настоящее время не существует других теоретических подходов для разработки нанотехнологий, кроме методов квантовой механики и молекулярно-динамического моделирования, поэтому развитие методов численного эксперимента является весьма перспективным.

Несложно заметить, что основными исходными данными для проведения расчетов методами МК и МД являются потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Теоретически рассчитать эти потенциалы можно только методами квантовой химии. Учитывая ее современное развитие, на практике широко используют различные модели потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Модели потенциалов межмолекулярного взаимодействия

Для адекватного описания поведения системы требуются значения для потенциалов межмолекулярного взаимодействия (типичный вид потенциала межмолекулярного взаимодействия представлен на рис. 4.6).

Теоретически их можно получить квантово-механическими расчетами, но ввиду малых значений энергии взаимодействия молекул, по сравнению с химическими взаимодействиями, вычисленные этим способом данные лежат в пределах погрешности расчета, поэтому используют ряд моделей.

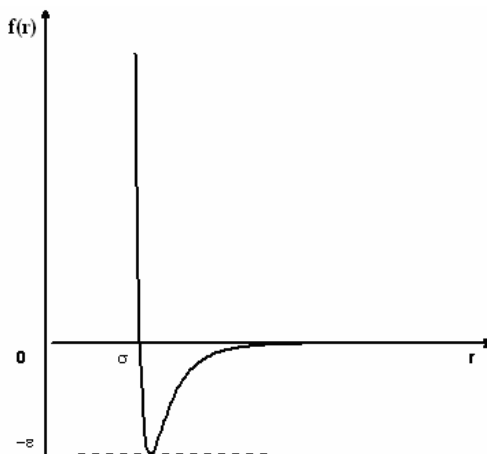


Рис. 4.6. Типичный вид потенциала межмолекулярного взаимодействия

Модель твердых сфер

Самая простая из всех возможных. Учитывает только отталкивательную часть взаимодействия.

$$\varphi = \infty \text{ при } r = \sigma.$$

$$\varphi = 0 \text{ при } r > \sigma.$$

Модель степенных потенциалов

Более прогрессивная модель, учитывающая вклад во взаимодействие как отталкивания, так и притяжения.

$$\varphi = Ar^{-n} - Br^{-m}.$$

Частным случаем модели является потенциал Леннарда-Джонса:

$$\varphi = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right),$$

где σ – эффективный диаметр молекулы, ϵ – величина «потенциальной ямы», характеризует энергию максимального сближения молекул.

Шестая степень при ветке притяжения подтверждена квантово–механическими расчетами.

Модель Букингема

$$\phi = A r^{-\alpha r} - B r^{-6}.$$

Ветка отталкивания задается через экспоненциальную зависимость.

Модель центр–центровых взаимодействий (атом–атомная схема)

Применяется для несферических молекул. Молекула условно делится на несколько атомных центров, которые можно считать сферическими. Для каждого из этих центров по одной из рассмотренных выше моделей находится значение потенциала межмолекулярного взаимодействия с другими симметричными молекулами или центрами, выделенными подобным же способом. Значение потенциала межмолекулярного взаимодействия для молекулы в целом находится суммированием полученных промежуточных значений.

$$\phi_{12} = \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta}.$$

Атом–атомная схема взаимодействий двумя молекулами CO представлена на рис. 4.7.

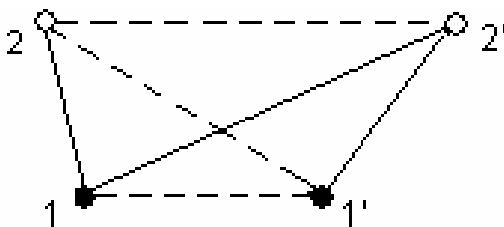


Рис. 4.7. Атом-атомная схема взаимодействий между молекул CO:

1, 1' – атомы С; 2, 2' – атомы О

В заключение необходимо сказать, что МК и МД являются не единственными фундаментальными методами молекулярно-статистической теории. В настоящее время активно развивается теория интегральных уравнений для частичных функций распределения. Эта теория берет свое начало с 40-х г. прошлого столетия с работ Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда, Ивона. Было показано, что теория Гиббса имеет серьезное продолжение, основанное на том, что размерность задачи может быть существенно сокращена. Оказалось, что для описания макросвойств рассматриваемой системы достаточно знать поведение функций, зависящих от координат небольшого числа молекул (двух, трех). Эта теория прекрасно зарекомендовала себя при описании различных термодинамических свойств простых систем с центральными межмолекулярными взаимодействиями, и акцент исследований смещается сейчас на более сложные варианты молекулярных систем. Ознакомиться с данной теорией, а также более подробно с методами численного эксперимента можно в следующих монографиях [17–21].

Заключение

Математическое моделирование в настоящее время превратилось в универсальный метод, широко используемый в области химической технологии. Он является мощным средством синтеза, анализа и интенсификации различных ХТП, позволяет оценить количественно характеристики процесса, сравнить их между собою и выбрать наилучшие на стадии проектирования, когда еще не вложены средства в разработку промышленного производства и сравнительно легко отказаться от ошибочно принятого решения.

Насколько обширен круг целей и задач химической технологии настолько разнообразны и математические описания ХТП. Рассмотренные в настоящем учебном пособии математические модели не исчерпывают всего многообразия и степени полноты математического описания ХТП. Здесь изложены основные подходы построения математического описания в процессах, в которых осуществляется перенос тепла, массы и протекает химическая реакция. Особо выделено то, что для получения результатов помимо описания гидродинамической структуры потока важным является постановка граничных условий, а также надежное описание физико-химических свойств рабочих агентов, включая условия фазового равновесия и коэффициентов переноса субстанций. Примеры построения расчетных алгоритмов рассмотренных здесь задач, их программных модулей в пакете *Matcad* и анализ решения будут представлены во второй части этого учебного пособия – в лабораторном практикуме по моделированию ХТП.

Библиографический список

1. Хартман, К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер. – М.: Мир, 1977. – 552 с.
2. Разинов, А.И. Теоретические основы процессов химической технологии: учеб. пособие / А.И. Разинов, О.В. Маминов, Г.С. Дьяконов. – Казань. – Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2005. – 362 с.
3. Базаров, И.П. Термодинамика. / И.П. Базаров. – М.: Высш.шк., 1991. – 376 с.
4. Смирнова, Н.А. Молекулярные теории растворов / Н.А. Смирнова. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
5. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
6. Де Донде, Т., Термодинамическая теория сродства (книга принципов) / Т. де Донде, П.М. Риссельберг. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
7. Разинов, А.И. Явления переноса: учеб. пособие / А.И. Разинов, Г.С. Дьяконов. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – Казань, 2002. – 136 с.
8. Кафаров, В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов / В.В. Кафаров, М.Б. Глебов. – М.: Высш.шк., 1991. – 400 с.
9. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для вузов / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – 13-е изд., стереотипное. Перепечатка с издания 1987 г. – Л.: Химия, 2006. – 576с.
10. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.Н. Рамм, С.З. Каган. – 2-е изд. – М.: Госхимиздат, 1962. – 847 с.
11. Кафаров, В.В. Основы массопередачи / В.В. Кафаров. - М.: Высш. школа, 1979. – 439 с.
12. Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 654 с.

13. Yuonglove, B.A. Thermophysical properties of fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane / B.A. Yuonglove, J.F. Ely. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987. – V.16. - №4. – P.577.
14. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
15. Хилл, Т. Статистическая механика / Т. Хилл. – М.: ИЛ, 1960. – 435 с.
16. Equation of state calculation by fast computing machines / N.A. Metropolis, [et. all] // Chem. Phys. – 1953. – V.21 –P. 1087–1092.
17. Фишер, И.З. Статистическая теория жидкостей / И.З. Фишер. – М.: Гос.изд.физико-математической лит., 1961.
18. Крокстон, К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
19. Балеску, Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. / Р. Балеску; пер. с англ. – М.: Мир, 1978.
20. Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley – Oxford: Clarendon press, 1987. – 385 с.
21. Frenkel, D. Understanding molecular simulation. From algorithms to applications. / D. Frenkel, B. Smit. – Academic press, 1996. – 638 с.