

Раздел 2. Первые результаты

Содержание

Пример 2.1. Кинетика реакций изотопного обмена в плотном газе водорода

Пример 2.2. Кинетика накопления комплексов ван дер Ваальса в плотном газе пропилена

Пример 2.3. Моделирование экстракции с помощью клеточного автомата

В связи с необычной формой вики-публикации мы пользуемся возможностью заинтересовать читателя на первых же шагах изложения нашей работы. Поэтому мы начинаем изложение предьявлением первых практических результатов. Если читателя интересуют эти результаты, он может принять решение познакомиться с нашими средствами получения таких результатов. Эти возможности мы предоставляем читателю в последующих разделах работы. Это облегчит труд и читателю, и нам, поскольку тут задействовано несколько научных дисциплин – химия, физика, моделирование и вычислительная математика. Начинать изложение с подробностей примененных и изобретенных математических приемов было бы лучшим способом потерять любого благожелательного читателя.

Все подробности выбора объекта каждого эксперимента и средств моделирования находятся в нижеследующих частях отчета.

Пример 2.1. Кинетика реакций изотопного обмена в плотном газе водорода

Для компьютерного эксперимента была выбрана модель сверхплотного газа водорода. Задан кубический объем, состоящий из 8 тысяч кубических ячеек, каждая с ребром в 2 Å. Клеточный автомат в одну ячейку может поместить лишь одну молекулу водорода. Программа случайным образом размещает по ячейкам 400 молекул H_2 и 400 молекул HD. Ожидается появление молекул D_2 в результате изотопных обменов в ходе столкновений молекул. Популяция молекул D_2 вначале равна 0. Температура $T=300K$. Программа распределяет молекулы по энергиям в соответствии с законом Больцмана и с заданной температурой. Эти условия в среднем соответствуют такой ситуации, когда клетка, занятая молекулой, окружена объемным слоем пустых клеток. Это соответствует такой плотности газа, которая остается неизменной при переходе охлажденного газа в жидкость без дальнейшего сжатия газа. В жидкости любая пара соседних молекул будет совершать колебательные движения в потенциальной яме ван дер Ваальса,.

Далее модель поступает на вход программы молекулярной динамики, которая не навязывает парам молекул колебательный характер движения, а просто следит за свободными поступательными движениями и соударениями молекул. При встрече двух молекул HD программа с вероятностью 0.25 заменяет эти две молекулы молекулами H_2 и D_2 независимо от скоростей молекул. При встрече молекул H_2 и D_2 программа заменяет их двумя молекулами HD. Скорости и направления движения новых молекул определяются законами сохранения энергии и импульса.

Результаты работы программы показаны на рисунке.

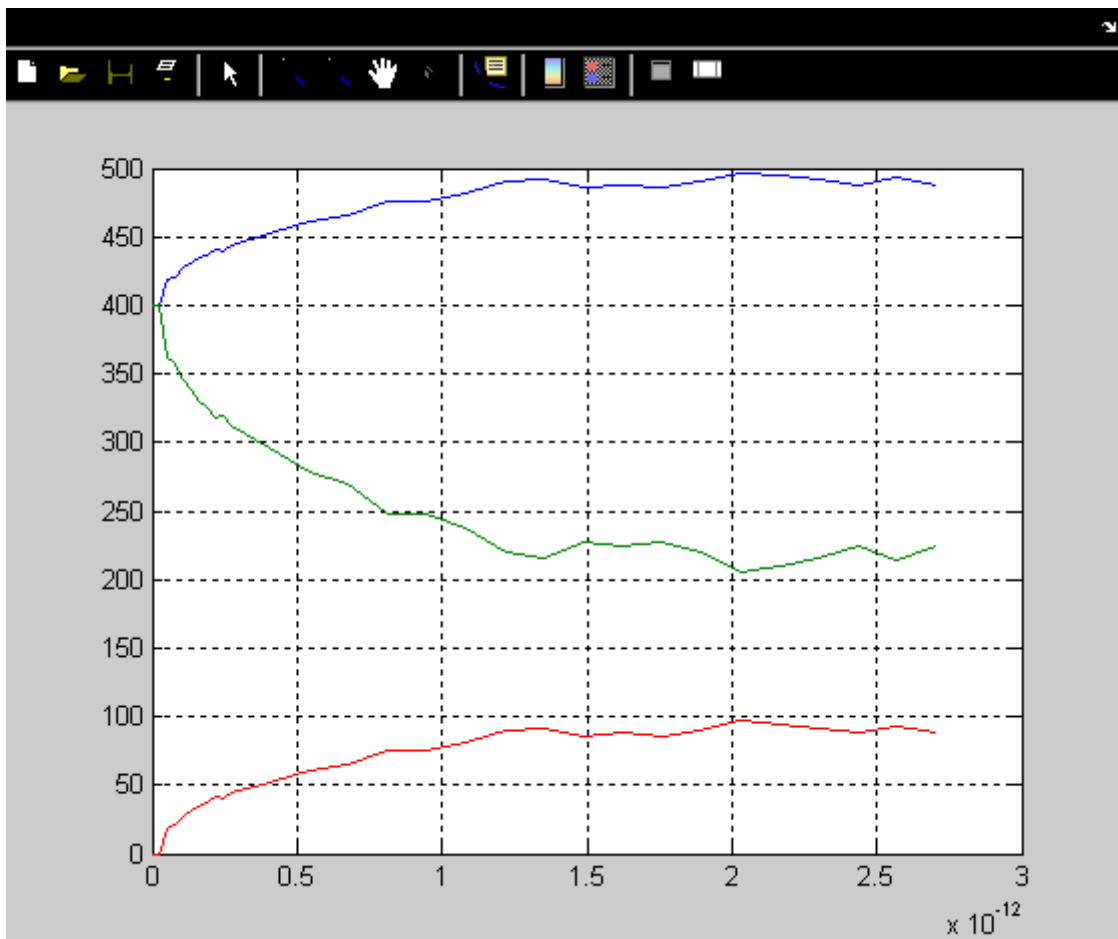


Рис. Кинетика реакций изотопного обмена в сверхплотном газе водорода. По оси абсцисс отложено время процесса в пикосекундах. По оси ординат отложены численности популяций в системе.

Выводы по данным частным результатам

Показана возможность прогнозирования кинетики реакций изотопного обмена на основании чисто физических представлений о динамике хаотического движения молекул и о квантовых законах перестройки молекулярных структур в процессе соударения молекул. При этом не использовались никакие данные о константах скоростей прямых и обратных реакций. Также не составлялись и не решались никакие кинетические уравнения. Вместо таких химических предположений и экспериментальных данных использовалась только техника составления и решения уравнений свободного движения для каждой молекулы ансамбля совместно с законами обмена скоростями в парных столкновениях. Вероятности элементарных актов изотопного обмена определялись на основе квантовых представлений о прохождении частицы под потенциальным барьером.

Следует обратить внимание на прихотливый характер полученных кривых. Начало процесса имеет явно экспоненциальный характер, что вполне привычно для экспериментатора и легко моделируется решением систем кинетических уравнений. Но затем наступает более длительный период линейного роста продуктов изотопного обмена. (Надо проверить, согласуется ли это предсказание с опытными данными.) Далее следует вполне ожидаемое динамическое равновесие. Или близко к этому.

Заметны колебания популяции молекул D_2 . Колебания начинаются после достижения динамического равновесия в системе. Можно предположить, что это не флуктуации, хотя бы потому, что амплитуда колебаний больше флуктуации, равной 0.9. Предположение связано и с

характером кривой, не согласующимся с картиной флуктуаций. Если это не артефакт, то интересно, сумеют ли химики составить и решить такую систему уравнений кинетики реакций второго порядка, которая предсказывала бы колебательный характер популяций после достижения равновесия.

Пример 2.2. Кинетика накопления комплексов ван дер Ваальса в плотном газе пропилена

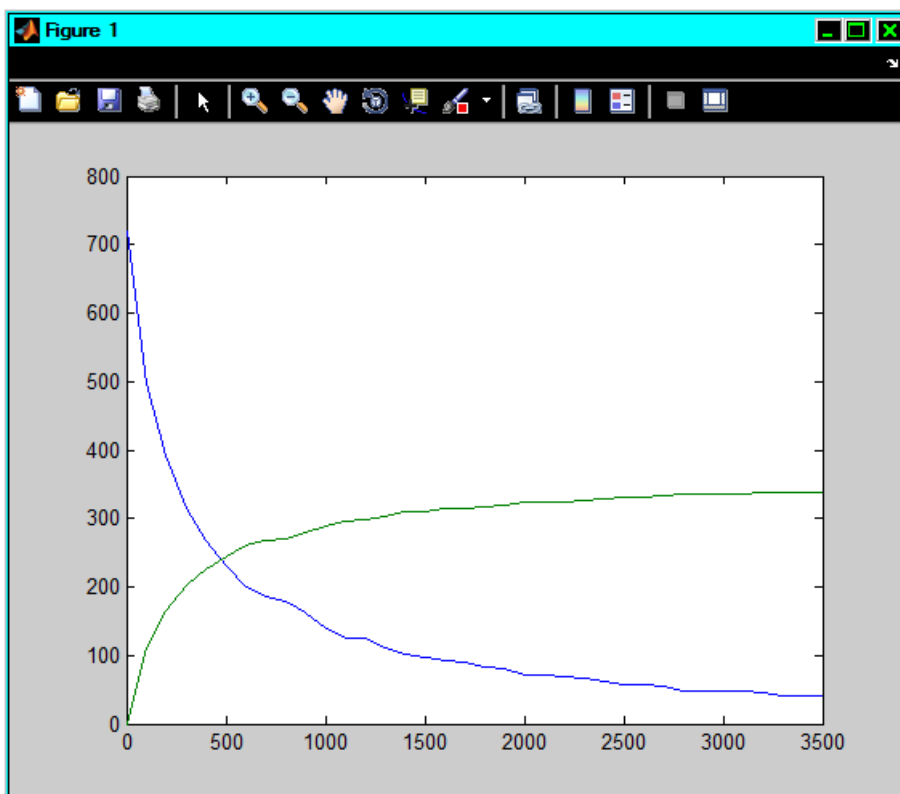
Мы полагаем, что химическая кинетика определяется на микроскопическом уровне следующими факторами.

1. Вступающие в реакцию молекулы должны найти друг друга в пространстве, перебирая различные сочетания типов молекул в случайных парных столкновениях.
2. В ходе столкновения две подходящие молекулы должны расположиться друг относительно друга удачным для реакции образом. Благоприятны лишь такие расположения молекул в предварительно возникающем комплексе, когда реакция может осуществиться путем минимальных перемещений минимального количества атомов. Тогда возникает реакционный центр во временном комплексе.
3. Колебательные состояния обеих молекул должны обеспечить высокую вероятность структурной перестройки ради получения желаемого продукта.
4. Продукты реакции, если это не единственная молекула, должны иметь возможность разойтись в пространстве, чтобы тут же не произошла обратная перестройка структур в исходные, иначе факт элементарного акта реакции не будет замечен в макроскопических измерениях.

Была поставлена конкретная задача отделить первые два фактора и выявить их роль в общей кинетической картине.

Предполагалось смоделировать газ, состоящий из одинаковых молекул, которые при столкновениях способны образовывать реакционный комплекс. Но решено для физической ясности при благоприятных столкновениях, когда две молекулы находятся в подходящих взаимных положениях, образовывать не готовый реакционный комплекс, а некий пред-комплекс, когда молекулы просто держатся друг за друга в потенциальной яме ван дер Ваальса.

Выбрана модель комплекса Пропилен-Пропилен. В кубическом объеме с идеально отражающими стенками случайно разместили 720 молекул пропилена, придали им случайные скорости по Больцману при температуре 400 К и поручили их программе молекулярной динамики. В результате была получена картина накопления во времени комплексов Пропилен-Пропилен, показанная на рисунке.



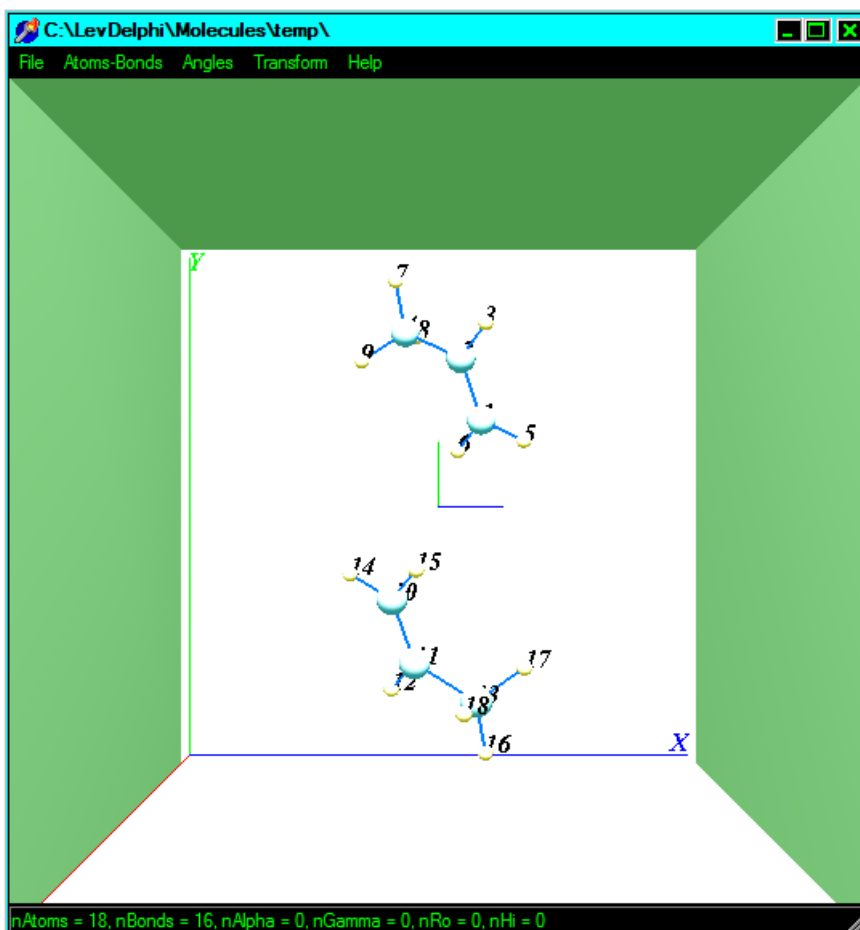
Картина вполне ожидаемая, известная. Это экспоненциальный рост продукта и такое же убывание исходного вещества. Польза от этой картины скорее методическая, чем физическая. Тем не менее, здесь есть некая новость. В данном имитационном эксперименте мы убедились, что для формирования такой кинетической зависимости нам было достаточно учета двух первых физических факторов. Учет третьего фактора привел бы только к изменению параметров экспонент.

Выводы по данным частным результатам

В простой физической ситуации, когда при столкновении молекул образуются комплексы ван дер Ваальса, но не случаются химические реакции, принятая методика моделирования дала качественно верные результаты. При этом мы не привлекали в имитационный эксперимент никакой химической информации, кроме сведений о возможности образования подобного комплекса в процессе олигомеризации пропилена. Мы также не составляли никаких кинетических уравнений.

Краткие сведения о методике проведения эксперимента, общей для всех описываемых здесь имитаций

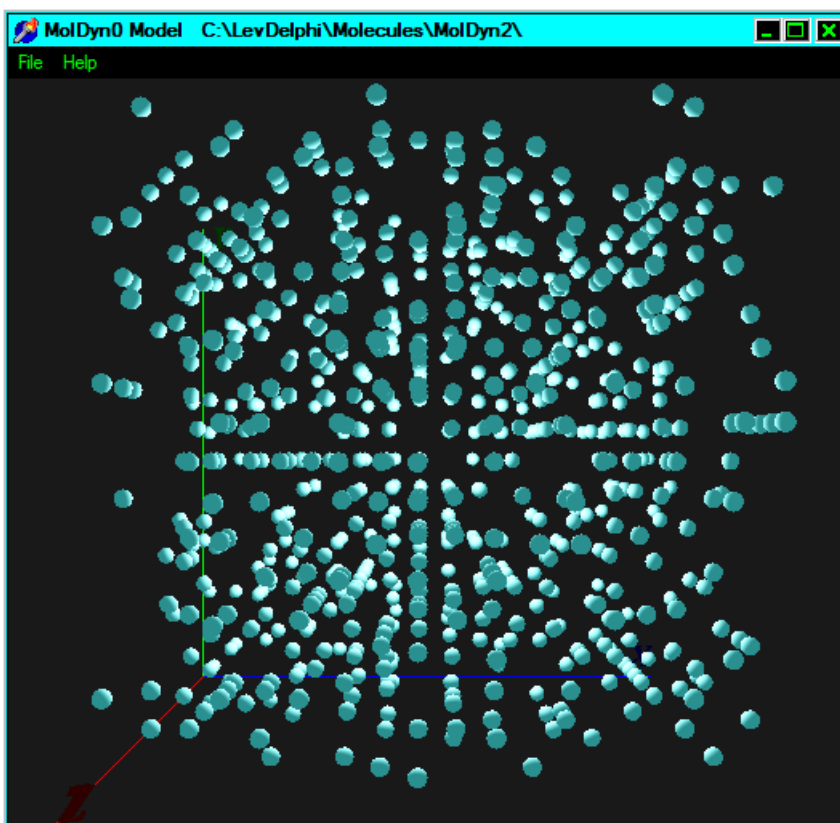
Для вычисления характеристики конфигурации благоприятного столкновения построена модель комплекса, показанная на рисунке. При регистрации факта парного столкновения молекул пропилена программа молекулярной динамики проверяет соответствие конфигураций возникающего случайно и заданного стандартного комплекса.



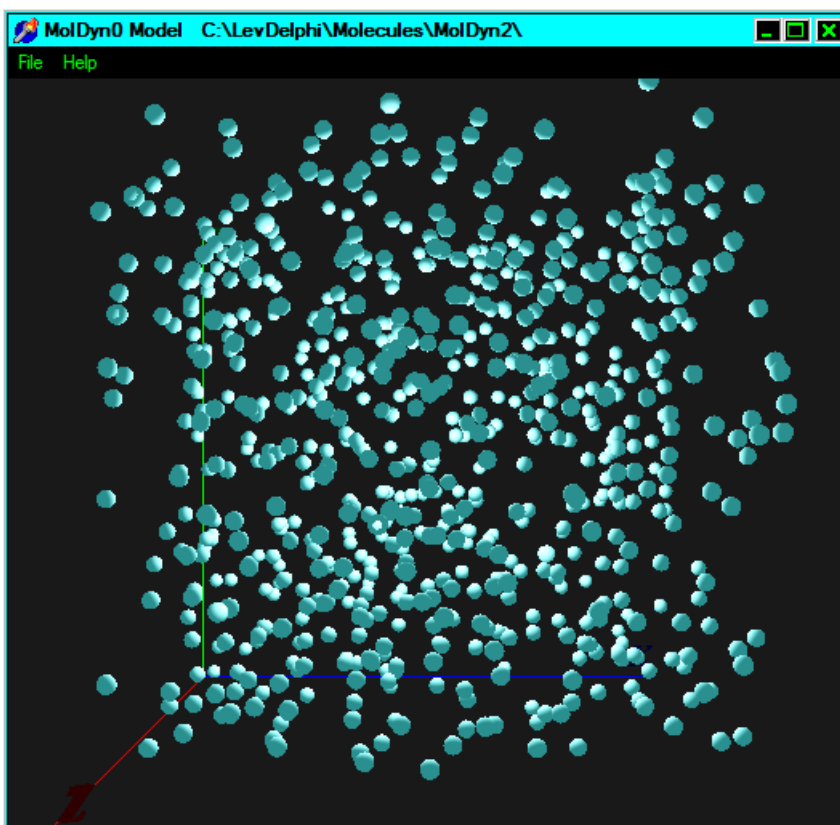
Предполагается, по книге Грибова-Баранова, что при сближении показанных молекул к общему центру масс винильные группировки сблизятся до нужного расстояния, и возникнет четырехчленный цикл, который дает начало дальнейшему процессу олигомеризации пропилена.

Ради выделения двух указанных факторов оставляем летать в пространстве этот комплекс ван дер Ваальса. Задавая разные параметры имитации, мы многое поймем в физических условиях этой имитации.

После запуска клеточного автомата получаем картину, где каждая молекула скрыта в своей сфере ван дер Ваальса.



Вот так выглядит первоначальное случайное распределение молекул пропилена в кубе. Заметно, что тут есть некоторая закономерность – клеточный автомат, приготавливая это распределение молекул, мыслит рядами, колонками и плоскостями. На картине не видно, что всем молекулам приданы случайные повороты в лабораторной системе координат, а также случайные скорости. Впрочем, распределение скоростей следует закону Больцмана. Вращения молекул в данной имитации не учитываются. После первого же шага программы молекулярной динамики картина становится иной.



Рядность сразу же нарушилась, хотя каждая молекула передвинулась не более, чем на радиус комплекса. Никаких столкновений между молекулами не произошло.

Дальше будем мыслить сотнями шагов программы МД. За 100 шагов ничего особенно интересного не произошло. Случилось 1411 столкновений общего типа, из них 122 столкновения, благоприятных для образования нужного нам комплекса. Еще 100 шагов. Накопилось 164 экземпляра комплекса, считающихся в данном эксперименте продуктами «реакции». Продолжая шаги интегрирования уравнений свободного движения молекул, распознавая столкновения и оценивая близость конфигурации столкнувшейся пары к стандарту, программа выводит информацию о популяциях двух типов объектов и о текущем времени в системе.

Из рисунка видно следующее.

Убывает от начального значения 720 до конечного значения 42 количество молекул пропилена. Растет от нуля до конечного значения 339 количество комплексов Пропилен-Пропилен. 720 исходных молекул – это мелочь по сравнению с числом Авогадро. Но на удивление флуктуации получаются небольшими. Вряд ли стоит наращивать статистику и тратить на это время.

Видим недостатки такой простой модели. Программа МД в конце заданного периода времени перемещает молекулы пропилена по внутренности куба и никак не может образовать новые экземпляры комплекса. Понятно, почему. В данном варианте программы МД молекулы все время сохраняют те случайные направления главных осей инерции, которые были заданы вначале клеточным автоматом. Если бы мы учитывали, как потом будем делать, что в свободных полетах молекулы вращаются и при столкновении прокатываются друг по другу, то и в конце жизни этой системы пропилены могли бы находить друг друга в благоприятных взаимных положениях. А сейчас при столкновениях были исчерпаны благоприятные начальные повороты молекул. Остались неблагоприятные, вот программа и работает безрезультатно. Мы понимаем, что в конце концов все пропилены должны быть израсходованы

Возможное использование полученных теоретических кинетических кривых

Можно вписать в эти кривые аналитические зависимости, пользуясь методом наименьших квадратов. Продифференцировать аналитические кривые и получить скорость реакции Пропилен+Пропилен → комплекс. Проверить, укладывается ли полученная константа «реакции» в представления химиков о кинетических уравнениях и их природе. Будет ли ясна связь заданных параметров микроскопических событий с полученной скоростью реакции?

Пример 2.3. Моделирование экстракции с помощью клеточного автомата

Это короткое исследование потребовало самой простой вычислительной техники – программы клеточного автомата. Такая программа пишется каждый раз заново для каждого нового исследования, но делается это просто и быстро. В данном исследовании проверялась лишь возможность моделирования процесса экстракции чисто физическими средствами. Поэтому здесь использована весьма абстрактная модель для имитации абстрактной ситуации. Тем не менее результаты этой работы могут представлять определенный методический интерес.

Задаем в программе клеточного автомата на МатЛабе фазовое пространство из n Cells ячеек.

Задаем число частиц первого типа n_A .

Задаем число частиц второго типа n_B .

Организуем бесконечный цикл. В цикле будем распределять случайным образом все частицы по ячейкам. Ограничение: в ячейку может попасть не больше 2 частиц.

На каждом шаге цикла будем проверять факты попадания в одну и ту же фазовую ячейку двух частиц разного сорта. Такие две частицы имеют химическую возможность вступить в реакцию, образовать новое соединение такого типа, что сама химическая система удалит новое соединение вовне. Это и будет моделировать экстракцию.

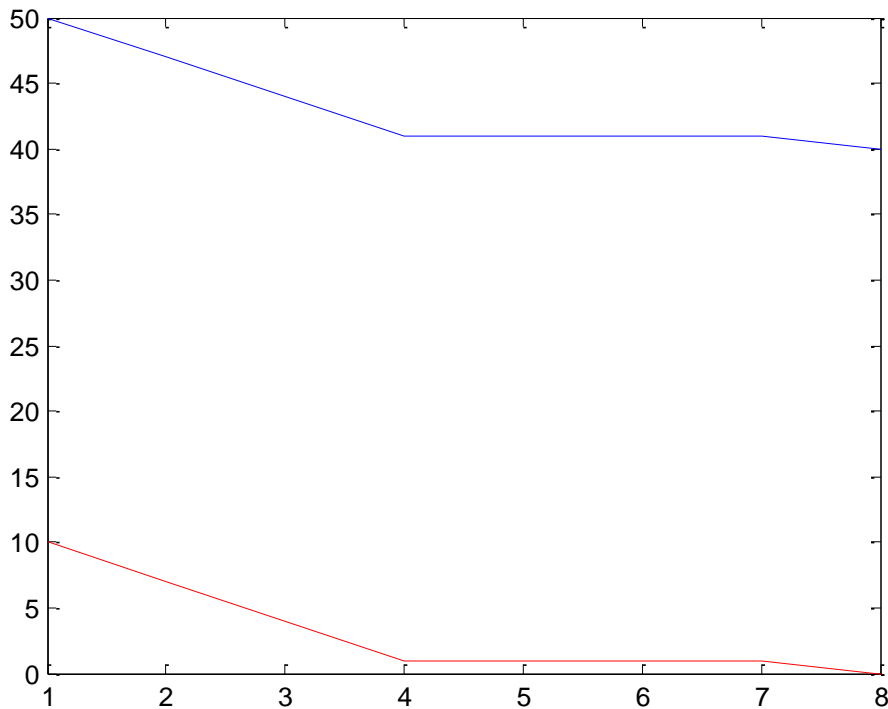
Построим график зависимости популяций частиц от числа шагов. Это и будет конечным результатом работы программы.

Выясняется, что при малом числе частиц кинетические кривые получаются ступенчатыми. При увеличении числа частиц ступеньки исчезают, но проявляются флуктуации. При достаточно большом числе частиц кривые получаются совершенно гладкими. И при этом расчет занимает мало машинного времени.

Приведем результаты сразу для системы со сравнительно малым числом частиц.

$$n_A = 50;$$

$$n_B = 10;$$



По вертикальной оси дано число частиц сорта А (синий график), оставшихся в системе на данном шаге, и, соответственно, сорта В (красный график). По горизонтальной оси дано количество шагов, то есть попыток случайно разместить частицы в фазовом пространстве. Каждый шаг это снимок микроскопического термодинамического состояния системы.

Получается почти гладкая картина. И ясно, что огибающая графика это падающая экспонента. Но экспонента в качестве аппроксимации не очень хороша, поскольку она отвечает теоретическому предположению, что объекты n_A и n_B имеют дифференциальную природу. То есть, могут изменяться на бесконечно малую величину. Экспонента $n_B(t)$ тянется в бесконечность и никогда не падает до нуля.

Клеточный автомат преодолевает это сильное предположение о природе объектов. Вот мы и находим, что при очень малом числе частиц несколько десятков шагов теплового движения приводят к полной экстракции частиц В. А когда частиц побольше, то понадобилось всего 8 шагов.

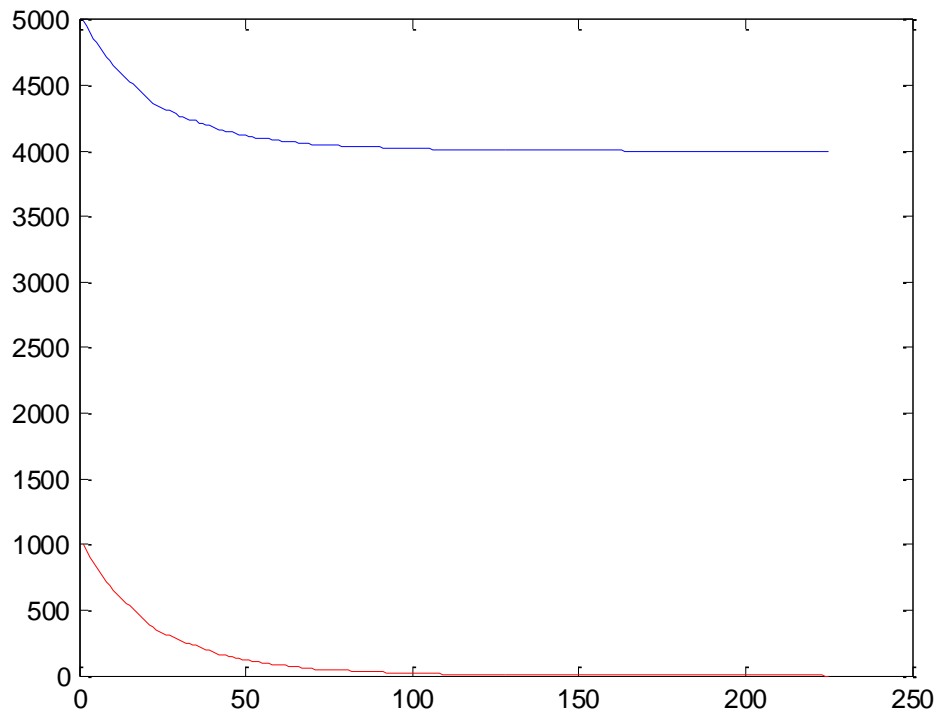
Мы видим, что клеточные автоматы не только ловко решают конкретные прикладные задачи. Они еще могут плавно заполнять непреодолимый для математики пробел между дискретной и непрерывной моделью подобного процесса, где сама Природа считает на штуки. Но человек привык пользоваться дифференциалами, что удобно для вывода формул, а вот над Природой – это насилие.

С помощью клеточного автомата мы можем посчитать на штуки элементарные акты реакций, а потом так увеличить статистику, чтобы кривые стали гладкими. Для таких гладких кривых можно подобрать эмпирические формулы, а затем получить из них дифференциальные уравнения. И, в отличие от нормы, когда коэффициенты уравнений приходится брать с потолка и подтягивать к

эксперименту, клеточный автомат позволяет прямо связать коэффициенты дифференциальных уравнений с характеристиками элементарных процессов.

Продолжим.

```
nCells = 100000;  
nA = 5000;  
nB = 1000;
```



В этой имитации задано очень большое число ячеек по сравнению с числом отслеживаемых частиц. Это соответствует возможному присутствию в жидкости каких-то нейтральных частиц, не имеющих отношения к экстракции.

Шагов при разбавлении системы посторонними частицами понадобилось больше. Но эта «экспонента» обязательно доходит до нуля. В отличие от бессильной экспоненты у математиков. И у математических физиков.