



Общероссийский математический портал

Н. И. Сидняев, Л. С. Складчинский, О роли современного математического образования при реализации сложных задач в области химии, *Матем. обр.*, 2024, выпуск 3, 46–52

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.175

15 февраля 2025 г., 23:44:33



Приложения математики

О роли современного математического образования при реализации сложных задач в области химии

Н. И. Сидняев, Л. С. Скляринский

В статье показана роль математики в современных областях химии. Постулируется, что, во-первых, без математического описания целого ряда явлений действительности трудно надеяться на их более глубокое понимание и освоение, а, во-вторых, развитие физики, химии, технических и некоторых других наук предполагает широкое использование математического аппарата. Более того, без разработки и использования последнего было бы, например, невозможно ни освоение космоса, ни создание современных двигателей для космических аппаратов, нашедших применение в самых различных областях человеческой деятельности.

В качестве примера представлены исследования, вызванные взаимодействием атомов и молекул кислорода с диоксидом кремния и материалами на основе диоксида кремния с учетом химических процессов в промежуточном слое между газом и поверхностью композиционного материала в разряженных средах.

Показано, что механизм разрушения зависит от каталитической активности, контролирующей динамику различных химико-физических процессов с участием O и O_2 на поверхности.

Введение

В настоящее время можно отметить, что нарисовать перед неспециалистом-математиком достаточно полную картину современного состояния математики в области приложений химии представляет собой задачу, неразрешимую для намеченного нами объёма тезисов.

Какие же затруднения возникают перед исследователями на этом пути?

В первую очередь это — колоссальный рост математики в области химических наук, вызванный как накоплением огромного материала от прошлых времён, так и текущими исследованиями целой армии ныне работающих математиков-химиков. Наука разрослась так сильно, что учёным пришлось специализироваться на отдельных, часто узких, её отделах, но зато в них в совершенстве владеть всем как старым, так и вновь появляющимся. Например, помощью математики проводятся как простейшие расчёты по химическим формулам и уравнениям химических реакций, так и сложнейшие математические процедуры, моделирующие химические процессы как в живой, так и неживой природе.

Без математики невозможно ни одно химическое важное производство. Математика для химиков — это, в первую очередь, полезный инструмент решения многих химических задач. Очень трудно найти какой-либо раздел математики, который совсем не используется в химии. Функциональный анализ и теория групп широко применяются в квантовой химии, теория вероятностей составляет основу статистической термодинамики, теория графов используется в органической химии для предсказания свойств сложных органических молекул, дифференциальные уравнения также имеют самое широкое применение.

Математические уравнения и методы, используемые в химии, имеют дело с конкретными свойствами атомов и молекул. Поэтому математические уравнения, применяемые в химии, а также их решения должны иметь химический смысл. В современной химии для определения структуры молекул (их геометрического строения) используют разнообразные физические методы, наиболее распространённые из которых — инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и масс-спектроскопия. Сочетание данных методов позволяет определить структуру даже очень сложных молекул.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на том, что уровни энергии некоторых магнитных ядер (например, водорода или тяжёлого углерода) изменяются в постоянном магнитном

поле, причём это изменение зависит не только от самого ядра, но и от окружения. Помещая образец вещества в магнитное поле (измеряя сдвиг уровней энергии), можно определить окружение каждого ядра, установить строение молекулы. Каждому типу атомов соответствует свой сигнал (пик) в спектре.

Спектроскопический метод определения строения основан на разложении молекулы на фрагменты под действием пучка электронов высокой энергии. При разложении (в присутствии электронов) фрагменты молекул приобретают отрицательный заряд. В спектрометрах измеряется отношение массы к заряду и находится молекулярная масса фрагментов. Знания состава фрагментов помогают восстановить структуру исходной молекулы.

Известно пять правильных многогранников: тетраэдр, куб, октаэдр, икосаэдр и додекаэдр. Все они реализованы в химических структурах. Расчётные методы геометрии активно используются химиками при анализе расположения атомных частиц в молекулах или упаковки отдельных частиц (молекул, атомов и ионов) в более крупных агрегатах (кристаллах, кластерах, мицеллах, наночастицах). В подобных задачах требуется умение находить параметры плоских фигуры (треугольников и многоугольников) и знание выражений для объёмов различных тел (шаров, кубов, цилиндров), представляющих модели химических частиц.

В качестве важного примера можно отметить, что реактивные и неактивные процессы, вызванные взаимодействием атомов и молекул кислорода с диоксидом кремния и материалами на его основе, играют очень важную роль в процессах промежуточного слоя между газом и поверхностью космических аппаратов при возвращении в плотные слои атмосферы. Их механизм зависит от каталитической активности твердой поверхности, контролирующей динамику различных химико-физических процессов с участием O и O_2 на поверхности. В этой статье рассматривается динамика:

- 1) адсорбции атомов кислорода O ;
- 2) рекомбинации атомов кислорода O через механизм Или-Райдила;
- 3) диссоциацию и дезактивацию молекул кислорода O_2 .

О современных методах решения химических задач

В последнее время взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода с диоксидом кремния и материалами на его основе стало объектом различных экспериментальных и физико-математических исследований из-за важности, которую эта гетерогенная система имеет для различных научных областей, и особенно для авиационно-космической [1,2].

Диоксид кремния рассматривается как менее каталитически активный жаростойкий материал, способный замедлять экзотермические поверхностные процессы, вызванные взаимодействием атомарного кислорода и азота на стенках воздушно-космического аппарата во время повторного входа в атмосферу Земли. В этом отношении, определение реального теплового потока, необходимое для реалистичного формирования системы обработки транзакций в тренировочных условиях, все еще представляет сложную задачу для научного сообщества, которую довольно сложно реализовать без математики.

С экспериментальной точки зрения причиной тому служит сложность воспроизведения условий, типичных для траектории фазы повторного входа в атмосферу, в лаборатории. С другой стороны, моделирование кинетики или гидрогазодинамики все еще приблизительное и далеко не всеобъемлющее; в основном из-за того, что на граничном слое стен космического аппарата может возникнуть большое число гетерогенных молекулярных процессов, и, что более важно, из-за того, что понимание их все еще недостаточное. Все вышеперечисленные факторы вынуждают исследователей к использованию математических моделей.

Среди многих элементарных процессов, возможных на промежуточном слое между диоксидом кремния и воздухом, взаимодействие кислорода с диоксидом кремния может привести или к реактивным, или к неактивным процессам, что позволяет дифференцированно подойти к подбору математических уравнений.

Нереактивные процессы включают феномен неупругого рассеивания, при котором атомы ударяются о поверхность и рассеиваются в газовой фазе, или нереактивную адсорбцию, при которой атомы кислорода, приближающиеся к поверхности диоксида кремния из газовой фазы, захватываются при физической сорбции.

К реактивным процессам относится химическая сорбция и реакции рекомбинации, которые могут быть высоко экзотермическими и поэтому считаются главным источником, отвечающим за потенциально соответствующий подложке из диоксида кремния тепловой поток [2].

В частности, в [1] подчеркнута сложность взаимодействия кислорода и азота с диоксидом кремния. Эта сложность вызвана в первую очередь необходимостью включить в моделирование молекулярной динамики различные физические факторы, контролирующие динамику и энергетику взаимодействия атомов и диоксида кремния.

Несмотря на ключевую роль, которую адсорбция атомов играет для реакционной способности подложки, и в отличие от процессов рекомбинации, адсорбция атомарного кислорода на поверхностях диоксида кремния еще не была изучена экспериментально. При отсутствии экспериментальных наблюдений, результаты, полученные с использованием расчетов методом молекулярной динамики, если они получены с использованием точных теоретических/вычислительных методов, могут быть рассмотрены как имеющие прогностический характер. По этой причине в работе изучены адсорбции атомов кислорода на двух различных полиморфных модификациях диоксида кремния (β -кристобалит и β -кварц).

При сравнении полученных результатов для двух рассмотренных полиморфных модификаций, отмечено и обсуждено соотношение между морфологией поверхности и каталитическим откликом, а также соответственно различная динамика адсорбции. На рисунке 1 представлено взаимодействие атома кислорода в газовой фазе, сталкивающегося с атомом Si из кластерной модели $Si_3O_4H_6$ поверхности β -кристобалита.

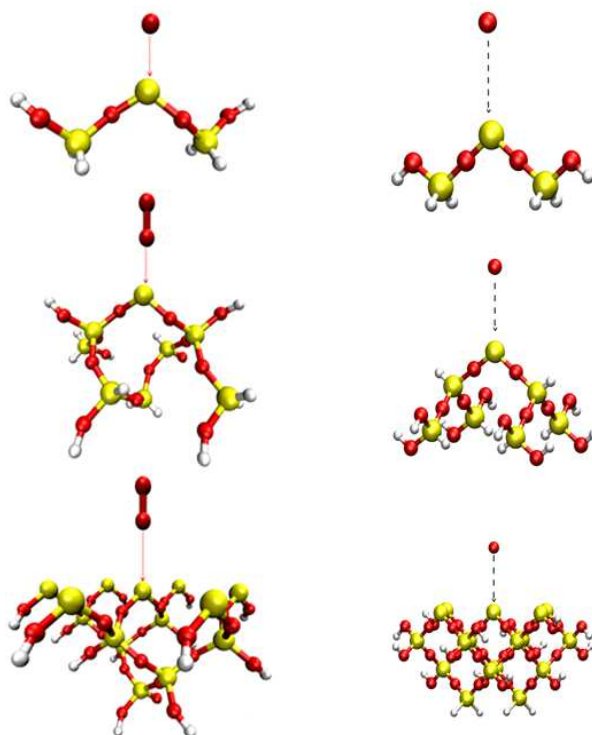


Рис. 1. Кластерные модели поверхности полиморфных модификаций β -кристобалита слева ($Si_3O_4H_6$, $Si_7O_{14}H_{14}$ и $Si_{17}O_{34}H_{18}$) и β -кварца ($Si_3O_4H_6$, $Si_8O_{16}H_{14}$ и $Si_{14}O_{28}H_{14}$ сверху-вниз), рассмотренных нами в смоделированных условиях во взаимодействии с O и O_2 , исходящими из газовой фазы в перпендикулярном направлении удара.

Очевидно, что прямой путь хемосорбции O на Si включает в себя синглетную и триплетную спиновую мультиплетность, а также плавное пересечение размером около $R(O - Si) = 2.3 \text{ \AA}$ между ними (см. рис. 2). Радиальная пара характеризуется как триплетная или синглетная по спиновому состоянию двух одиночных электронов, спаренных вместе. Соотношение спинов таково, что два неспаренных электрона, по одному в каждой радикальной молекуле, могут иметь противоположный спин (синглетный;

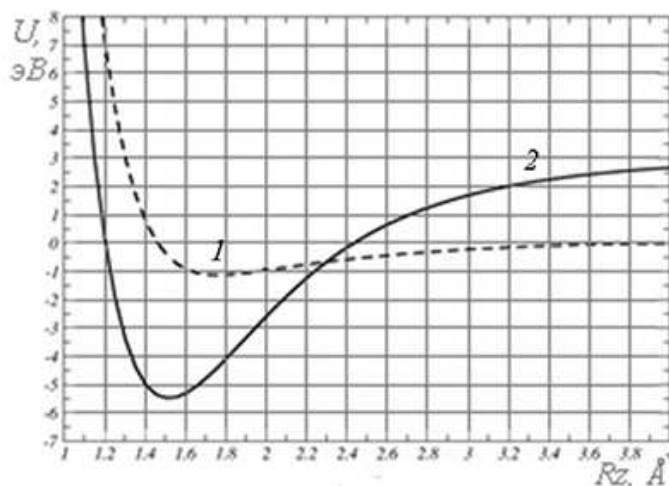


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия $U[\text{эВ}]$ по кластерной модели $Si_3O_4H_6$ β -кристобалита; 1 — триплетное (пунктирная линия) и 2 — синглетное (сплошная линия) собственные состояния полных кривых вращения электрона.

антикоррелированный) или одинаковый спин (триплетный; коррелированный). Синглетное состояние называется таковым, потому что существует только один способ антикорреляции спинов электронов, тогда как триплетное состояние называется таковым, потому что спин электрона может быть коррелирован тремя различными способами.

Математическое моделирование в сложных химических реакциях

Математические модели, используемые для описания динамики взаимодействия атомарного кислорода, сталкивающегося с поверхностью диоксида кремния, являются полуклассическими. Авторами предложен подход для изучения некоторых гетерогенных систем, включая диссоциативную хемосорбцию H_2 и образование H_2 после рекомбинации атомов на поверхности Cu и графита, окисление C и CO , с использованием современной математики.

Здесь хотелось бы отметить, что математический метод обеспечивает получение подробной информации о многофононных (и, в итоге, электронно-дырочных) процессах неупругого взаимодействия, которые поддерживают динамику химического и физического феномена из-за хемосорбции и физической сорбции атомов и молекул на разных подложках. Это, в действительности, самая важная характеристика данного полуклассического подхода. Согласно данному методу, динамика кислорода в газовой фазе, ударяющегося о поверхность кремниевой подложки, описана классически, в то время как решетчатые фононы квантованы.

Фонон — это коллективное возбуждение при периодическом, упругом расположении атомов или молекул в конденсированных средах, в частности в твердых телах и некоторых жидкостях.

Динамическое соединение между колебаниями атомов поверхности и поступательным движением атома O достигается решением классических уравнений Гамильтона для поступательного движения кислорода газовой фазы в эффективном гамильтониане H_{eff} , определенном как

$$H_{eff} = \frac{1}{2}m(P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + V_{add} + \Delta E_{ph},$$

где первая величина — кинетическая энергия атома массой m , P_j — составляющая импульса момента ($j = X, Y, Z$), ΔE_{ph} — энергия обмена между взаимодействующим O и подложкой, V_{add} — динамический вклад в Гамильтониан вследствие процесса возбуждения/девозбуждения возмущенных состояний фонона.

Тип квазичастицы в физике, фонон — это возбужденное состояние при квантово-механическом квантовании мод колебаний упругих структур взаимодействующих частиц.

V_{add} определяется как ожидаемое значение потенциала взаимодействия системы O -диоксид кремния по полной волновой функции состояния фонона

$$\langle \Psi_{ph}(t, T_S) | V_{add}(t, T_S) \rangle = \langle \Psi_{ph}(t, T_S) | V_{int}(R) | \Psi_{ph}(t, T_S) \rangle .$$

Эволюция во времени величины $\Psi_{ph}(t, T_S)$ получена решением уравнения Шредингера, зависящего от времени, для движения множества $(3N - 6)$ независимых гармонических осцилляторов. N — общее число атомов в решетке, возмущенных внешними силами, возникающими между атомом газовой фазы и поверхностью диоксида кремния.

Моделирование системы с использованием математического аппарата взаимодействия O -кремний требует определения координат начальной позиции и импульса атома O , приближающегося к кремниевой поверхности из газовой фазы. Определим начальные условия с учетом прямоугольной системы координат с центром в атоме Si и с осью Z , перпендикулярной кремниевой поверхности, направленной в вакуум. Плоскость $(X - Y)$ лежит на верхнем слое поверхности. В модели, атом кислорода изначально находится на расстоянии $Z = 8 \text{ \AA}$ в асимптотически свободной области.

Асимптотическую свободу можно получить путем вычисления бета-функции, описывающей изменение константы связи для достаточно коротких расстояний или больших обменов импульсом (которые исследуют поведение на коротких расстояниях, примерно из-за обратной зависимости между импульсом кванта и длиной волны Де Бройля), асимптотически свободная теория поддается расчетам теории возмущений с использованием диаграмм Фейнмана.

Теперь рассмотрим динамику атома кислорода, приближающегося к поверхности с особой начальной геометрией на поверхности Si части β -кристобалита и β -кварца. Примем, что атом O газовой фазы приближается к поверхности перпендикулярно плоскости поверхности (полярные углы $(\vartheta, \phi) = (0, 0)$) с заданной кинетической энергией. Координаты начальной позиции (X, Y) выбираются случайно в небольшой заданной области с центром в активной области кремния. Динамика была найдена для следующих ударных энергий: $E_{kin} = 0.05 \text{ эВ}, 0.1 \text{ эВ}, 0.2 \text{ эВ}, 0.5 \text{ эВ}, 0.8 \text{ эВ}$, температура кремниевой поверхности поддерживалась постоянной и равной $T_S = 1000 \text{ К}$. Для каждой энергии удара число траекторий, достаточно высокое для того, чтобы обеспечить сходимость полученных результатов, интегрируется с шагом времени, равным 10^{-14} с. Это обеспечивает численную сходимость вычисленных вероятностей адсорбции к примерно 10%. Взаимодействие O с кремнием, относительно простое, может привести к нескольким базовым поверхностным процессам:

1) прямая десорбция и непрямая адсорбция/десорбция, согласно которой атом O десорбирует при рассеивании от кремниевой поверхности в открытый космос, с координатой Z , превышающей 8.0 \AA в конечных условиях траектории.

2) процесс адсорбции; прямая адсорбция, согласно которой атом кислорода, захваченный на поверхности после единственного столкновения, и непрямая адсорбция из-за многочисленных столкновений с кремниевой подложкой.

Интересный аспект процесса адсорбции связан с энергетикой процесса, то есть механизмом обмена энергией между атомом кислорода O газовой фазы и фононами кремниевой поверхности. Поскольку энергия связи кислорода O , взаимодействующего с активной областью Si , достаточно велика, почти 5.6 эВ , то энергия, поставляемая в процесс взаимодействия, существенна. Наиболее интересный результат, достигнутый в этом сравнении, обнаруживается при более детальном рассмотрении энергии обмена с фононами поверхности.

Для процессов отражения энергия, переданная поверхности кварца в отражательных столкновениях, при $E_{kin} = 0.2\text{эВ}$, ниже, чем переданная поверхности кристобалита, причем обратное верно для двух наибольших энергий столкновения. Это позволяет утверждать, что различные полиморфные модификации значительно влияют на динамику взаимодействия атом-поверхность.

Наконец, стоит заметить, что средняя энергия, переданная поверхности в качестве теплового потока, очень велика, поэтому температурное повреждение поверхности может ожидаться вследствие активации поверхностных процессов с участием атомарного кислорода.

Действительно, по нашим численным расчетам оказывается вполне вероятно, что процесс адсорбции атомарного кислорода может быть очень эффективным в рассеивании энергии по направлению к кремниевой подложке, более эффективным, чем реакции рекомбинации, которые обычно считаются основной причиной повреждения систем термозащиты космических аппаратов. При моделировании механизма рекомбинации $E - R$ плоскостные координаты адсорбированного атома выбираются случайно в небольшой области вокруг активного атома Si , в то время как расстояние Z между O_{ad} и атома Si берется равным расстоянию хемосорбции.

Адсорбированный атом рассматривается в температурном равновесии с поверхностью, и принятая температура равна $T_S = 1000\text{К}$. Это условие соответствует покрытию $1.975 \cdot 10^{18}$ атомов на м^2 . Атом кислорода газовой фазы ударяется о поверхность с кинетической энергией в диапазоне $[0.002 - 1.0] \text{эВ}$ и с углами наклона $(\vartheta, \phi) \equiv (0; 0)$ по отношению к системе координат с центром в активном атоме Si . Для каждого удара множество из 1000 траекторий интегрируется и анализируется, с разделением различных каналов столкновительной системы.

Следующий важный аспект взаимодействия кислорода и диоксида кремния, который будет вкратце рассмотрен в этом разделе статьи, касается неупругого и диссоциирующего столкновения молекулярного кислорода с поверхностью β -кристобалита.

Далее представлены полученные полуклассическим методом результаты расчета траектории молекулы O_2 , отраженной от кремниевой поверхности, в особых (v, j) -состояниях. Это взаимодействие может служить причиной различных молекулярных поверхностных процессов. Эти процессы, обычно не принимаемые во внимание, могут иметь значение при моделировании граничного эффекта и энергетического баланса для систем на основе кислорода, например, относящихся к терможидкостной динамике и аэрокосмической отрасли.

В частности, диссоциативный процесс может иметь важность по двум основным причинам: во-первых, эта реакция может быть очень эффективным каналом для образования атомов на поверхности и может соревноваться с процессами диссоциации $O_2/N_2/NO$ в газовой фазе из-за гипертермальных условий. Диссоциирующие атомы могут служить в качестве очень эффективных гасителей реакции или очень реакционно активных видов.

Во-вторых, из-за реакции диссоциации, колебательно активированные молекулы удаляются из области реакции пограничного слоя. Заметим, что наиболее вероятный гетерогенный процесс — это молекулярная диссоциация, за которой следует адсорбция двух диссоциирующих атомов кислорода. Второй по эффективности процесс — еще одна диссоциация, где один из двух диссоциирующих атомов адсорбируется на кремниевой поверхности, в то время как другой рассеивается в газовой фазе. Картина столкновения практически независима от энергии колебания сталкивающихся молекул кислорода.

Отметим, что вероятность устойчивости, т.е. вероятность того, что молекулы O_2 будут рассеиваться в начальном колебательном состоянии, близка к нулю, что доказано математически. С другой стороны, отраженные молекулы колебательно замедляются и с большой вероятностью могут быть в конечном итоге деактивированными на начальном колебательном уровне. Это поведение подтверждается полученными результатами.

Заключение

В статье рассматриваются примеры, показывающие, как некоторые математические методы используются в физической химии. Основным методом, представленным нами — численное интегрирование уравнения Шредингера с заданным потенциалом и начальными условиями. Они дают определенное, но неполное представление о задачах, решаемых химиками с помощью математики, и ограничениях, которые химия накладывает на применяемую в ней математику. Взаимодействие химиков и математиков не ограничивается решением только химических задач: иногда и в химии возникают абстрактные задачи, которые приводят даже к появлению новых областей математики.

Например, математики работают над доказательством второго закона термодинамики — одного из законов химии, справедливость которого для химиков вытекает из известных экспериментальных данных о химических веществах и химических реакциях.

История науки говорит о том, что именно на границах различных областей знания происходят очень интересные события, открытия. И хотя химики и математики мыслят по-разному, те случаи, когда им удается взаимодействовать, приводят к появлению нетривиальных результатов и способствуют обогащению обеих наук.

Литература

- [1] Сидняев Н.И. Обзор методик исследования обтекания гиперзвуковым потоком газа тел с разрушающимся покрытием // Теплофизика и аэромеханика. - 2004. - Т. 11. - № 4. - С. 501–522.
- [2] Сидняев Н.И. Обтекание гиперзвуковых летательных аппаратов в условиях поверхностного разрушения. - Москва: Физматлит, 2017. - 302 с.

*Сидняев Николай Иванович,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой, МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва.*

E-mail: sidnyaev@bmstu.ru

*Скляринский Леонид Сергеевич,
аспирант направления Прикладная математика,
МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва.*

E-mail: sklyarinskij@mail.ru