

**ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ***Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А.С.***ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ***Beishekeev Zh.Zh., Satyvaldiev A.S.***APPLICATION OF THE MONTE CARLO METHOD FOR  
INVESTIGATING THE STRONG ELECTROLYTE SOLUTIONS**

УДК 531.19.

*Метод Монте-Карло использован для исследования бинарных систем с кулоновским потенциалом и рассчитаны концентрационный профиль и внутренняя энергия регулярного бинарного раствора сильного электролита вблизи плоской граничной поверхности. Результаты сравнены с величинами, полученными на основании квазихимического приближения.*

*The Monte Carlo Method was used to investigate the binary systems with Coulomb potential as well as concentration profile and internal energy of regular binary solution of the strong electrolyte nearby the flat boundary surface were calculated. The results were compared to the values obtained on the basis of quasi-chemical approaching.*

В данной работе метод Монте-Карло используется для исследования растворов сильных электролитов, для которых аналитические методы статистической физики не дают возможности вычислять функции распределения и термодинамические величины при значительных концентрациях. При попытке дать теоретическое описание термодинамических свойств такой системы, возникают трудности, связанные с математической сложностью статистической задачи. Так как необходимо учесть все виды взаимодействия в системе: ион-ионные, ион-дипольное, диполь-дипольное, и силы отталкивания на малых расстояниях, а также, в случае, если растворителем является вода, специфическое взаимодействие молекул растворителя между собой, связанное с образованием водородных связей. Однако, при сравнительно слабых концентрациях ионов в растворе, при которых среднее межоионное расстояние значительно превышает размеры ионов и молекул растворителя, индивидуальный характер молекул растворителя может не учитываться. В этом случае раствор рассматривается в рамках упрощенной модели, в которой ионная подсистема есть совокупность дискретных ионов, а растворитель заменен непрерывной средой с диэлектрической постоянной  $\epsilon$  [1].

Для изучения свойств растворов сильных электролитов методом Монте-Карло строение электролита моделируем таким образом, чтобы молекулы А и В располагались в узлах квазирешетки с координационным числом  $z$ . Вакансии отсутствуют, каждая молекула занимает один узел. Раствор граничит с однородной фазой  $s$  постоянного состава. Это может быть вакуум, полностью несмешивающаяся с раствором жидкость или твердое тело. Совокупность узлов квазирешетки раствора в плоскости, параллельной граничной поверхности, назовем слоем и пронумеруем слои в порядке удаления от граничной поверхности. Будем рассматривать систему из первых  $g$  слоев, полагая, что ниже  $g$ -го слоя находится практически однородный раствор. Каждая молекула в слоях  $2, 3 \dots g$  имеет  $z$  ближайших соседей, из которых  $hz$  находятся в том же слое,  $mz$  в предыдущем и  $nz$  в последующем, так что  $h + 2m + n = 1$ . Молекулы первого слоя имеют соседей в первом и втором слоях и, кроме того, контактируют с поверхностью фазы  $s$ .

Для расчета среднего состава слоев конфигурационного профиля раствора и среднего значения энергии  $\tilde{U}^*$ , необходимо найти разность энергий смачивания для раствора и чистого компонента В  $\Delta U_{см}^{(B)}$ . Энергия смачивания для раствора определяется по формуле

$$\Delta U_{sm} = \bar{U} - \bar{N}_A u_A - \bar{N}_B u_B = \bar{N}_{AB} \varpi_{AB} + \bar{N}_A^{10} z m v_{AB} + N' z m (u_{BS} - \frac{1}{2} u_{BB}) - \bar{N}_A u_A^E - \bar{N}_B u_B^E, \quad (1)$$

где  $u_\alpha$  - парциальная внутренняя энергия компонента  $\alpha$  на молекулу в однородном растворе т.е. вклад, обусловленный взаимодействиями;  $u_\alpha^E = u_\alpha - u_\alpha^0$  - избыточная парциальная внутренняя энергия компонента  $\alpha$  на молекул ( $\alpha = A, B$ );  $\bar{N}_A$ ,  $\bar{N}_B$  и  $\bar{N}_{AB}$  - среднее число частиц сорта А и В, пар А-В в системе;  $\bar{N}_A^{10}$  - среднее число частиц сорта А в первом слое;  $\varpi_{AB} = u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB})$  - энергия взаимообмена между частицами;  $v_{AB} = u_{AS} - u_{BS} - \frac{1}{2}(u_{AA} - u_{BB})$ . - энергия взаимообмена между частицами и поверхностью фазы s. Разность энергий смачивания для раствора и чистого компонента В ( $\Delta U_{cm}^{(B)}$ ) представляется выражением :

$$\Delta U = \Delta U_{sm} - \Delta U_{sm}^{(B)} = \bar{N}_{AB} \varpi_{AB} + \bar{N}_A^{10} z m v_{AB} - \bar{N}_A u_A^E - \bar{N}_B u_B^E. \quad (2)$$

Введя приведенные величины, выражение (10) перепишем в виде

$$\Delta \tilde{U} = \Delta U / N' kT = \tilde{U}^* - \frac{1}{N'} (\bar{N}_A \tilde{u}_A^E + \bar{N}_B \tilde{u}_B^E), \quad (3)$$

$$\text{где } \tilde{U}^* = \frac{1}{N'} (\bar{N}_{AB} \varepsilon + \bar{N}_A^{10} z m \tilde{v}), \quad u_\alpha^E = u_\alpha^E / kT. \quad (4)$$

Особенность расчетов по методу Монте-Карло модельных растворов вблизи плоской граничной поверхности по сравнению с расчетами, где однородный состав, заключается в иных граничных периодических условиях. Для расчета выбираем некоторую ячейку из N частиц в произвольной конфигурации как основная ячейка. Считаем, что справа и слева она окружена точно такими же ячейками. Первый слой (верхний) граничит с однородной фазой s, состояние которой неизменно (над верхним слоем частиц нет). В качестве слоя, являющегося граничным к последнему слою (t) в основной ячейке, выбирается некоторый слой  $r < t-1$ , который находится уже в области практически однородного раствора. Расчеты проводились для квадратной решетки ( $z=4$ ) и кубической гранецентрированной ( $z=12$ ) с граничной плоскостью 111. Процедура вычислений заключается в следующем. Узлы решетки нумеруем и приписываем им целочисленные значения координат. Начальную конфигурацию задаем произвольно, для нее с учетом граничных условий подсчитываем число разнородных пар, число частиц сорта А в первом слое, энергию и состав всех слоев. Новые конфигурации получаем аналогично тому, как указано в работе [1] для однородных растворов, путем выбора двух случайных чисел: номер узла и показателя сорта частицы (А и В). Если частицы, находившиеся ранее в узле и вновь выбранные, одного и того же сорта, то перехода в новую конфигурацию не происходит, старая конфигурация учитывается в цепи еще раз, и выбор частиц повторяется. Если частицы разнородны, то подсчитываем изменение числа разнородных пар ( $\Delta N_{ab}$ ), изменение числа частиц сорта А в первом слое ( $\Delta N_a^{10}$ ) и изменение числа частиц сорта А в системе ( $\Delta N_a$ ) при переходе от старой конфигурации к новой. Значения энергии и составы слоев для всех учитываемых конфигураций цепи суммируем. Определяем частичные средние по сериям из h конфигураций  $h=10^4$  и текущие средние по всем сериям, причем начальные конфигурации отбрасываем. В конце каждой серии выводим данные о мгновенном распределении частиц. Средняя длина цепей составляет 400-800 тыс. конфигураций, что значительно превышает длину цепей при расчетах для однородных растворов. Это объясняется тем, что средние по слоям испытывают большие флуктуации, чем средние по всей системе. Были проведены расчеты среднего состава слоев конфигурационного профиля раствора и среднего значения энергии  $\tilde{U}^*$ , определяемого формулой (4) при различных значениях параметров  $\varepsilon, \tilde{\sigma} \leq 0$ , число частиц в основной ячейке и разности химических потенциалов (таб.1, 2). Значения разности химических потенциалов задавались произвольно. Составы однородного раствора  $\bar{X}_a$  приведены в таб.2. Рассчитаны энергии по методу Монте-Карло с точностью один процент. В таб.1, также приведены значения вычисленные энергии смачивания  $\Delta \tilde{U}$ , найденной по

формуле (3). Величины  $\tilde{u}_a^e$  и  $\tilde{u}_b^e$  были получены на основании концентрационной зависимости избыточной энергии для однородного раствора. Правильность расчетов концентрационного профиля с помощью описанной выше программы была проверена, прежде всего, на примере идеального раствора ( $\varepsilon=0$ , растворы №1 и 2). Как и следовало ожидать, было получено при значении  $\tilde{\sigma} = 0$   $\bar{x}_a^{(1)} \simeq \bar{x}_a^{(2)} \simeq \dots \simeq \bar{x}_a$ ; и  $\tilde{\sigma} = -1,0$   $\bar{x}_a^{(1)} \neq \bar{x}_a^{(2)} \simeq \bar{x}_a^{(3)} \simeq \dots \simeq \bar{x}_a$  (таб. 2). Расчеты показали, что в пределах статистической ошибки результаты (приведенная энергия смачивания и концентрационный профиль) не зависят от числа частиц в основной ячейке (таб. 1, 2).

Для проверки сходимости результатов расчета в ряде случаев вычисления были проведены при различных начальных условиях. На рис. 1. представлены концентрационные профили, полученные при  $\varepsilon=0,5$ ;  $\tilde{\sigma}=-1,0$ ;

Таблица 1

Результаты расчета приведенной энергии  $\tilde{U}^*$  и энергии смачивания  $\Delta\tilde{U}$  сильного электролита по методу Монте-Карло (МК\*) и квазихимическому приближению (КХ\*)

№ п.п	$\varepsilon$	$\tilde{\sigma}$	N	$\tilde{\mu}_a^M - \tilde{\mu}_b^M$	$\bar{x}_a$	МК*		КХ*	
						$\tilde{U}^*$	$\Delta\tilde{U}$	$\tilde{U}^*$	$\Delta\tilde{U}$
1	0,0	0,0	64	0,0	0,500	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,05	-1,0	80	0,0	0,500	-0,730	-0,734	-0,732	-0,730
3	0,25	-1,2	64	0,0	0,501	-2,830	-0,625	-2,822	-0,621
4	-0,6	-1,0	64	0,1	0,491	-6,130	-0,297	-1,326	-0,284
5	0,2	-1,0	80	0,0	0,492	0,962	-0,836	0,961	-0,839
6	0,3	-1,4	80	0,0	0,492	0,451	-1,351	0,428	-1,372
7	0,5	-0,5	64	0,0	0,508	3,128	-0,510	3,289	-0,491
8	0,5	-1,0	64	0,0	0,508	2,493	-1,041	2,731	-1,049
9	0,4	-2,0	64	0,1	0,508	0,719	-2,183	2,609	-0,991
10	0,5	-1,0	80	-0,210	0,313	2,431	-1,148	2,561	-1,126
11	0,5	-1,1	64	-0,760	0,109	1,410	-0,727	1,388	-0,721
12	0,7	-1,0	80	0,010	0,507	2,830	-1,186	1,293	-0,692
13	0,7	-1,0	80	-0,014	0,425	2,890	-1,090	1,921	-1,103
14	0,75	-1,2	80	-0,287	0,113	2,100	-1,253	2,163	-1,316

$\tilde{\mu}_a^M - \tilde{\mu}_b^M = 0,0$ ; N=80 (двумерная решетка  $8 \times 10$ ) для начальных составов  $N_a : N_b = 1:1$  и  $N_a : N_b = 3:7$ . Значения  $\bar{x}_a^{(i)}$  в обоих случаях практически  $N_b$  не совпадают. Искажения, связанных с наличием граничных периодических условий, наблюдаются для двух последних слоев (таб.3). Однако нижние слои можно не принимать во внимание, так как состав, отвечающий однородному раствору, достигает уже в слоях, расположенных выше двух последних. Концентрационные профили, найденные при различных значениях  $\varepsilon$ , оказались практически одинаковыми (если не считать двух последних слоев). Погрешность рассчитанных по методу Монте-Карло величин  $\bar{x}_A^{(p)}$  составляла около 1%. Результаты расчета по методу Монте-Карло были сопоставлены с данными, полученными на основании квазихимического приближения [4]. Для двумерной решетки ( $z=4$ ), при всех отрицательных и положительных значениях  $\varepsilon \leq 0,5$ . Наблюдается хорошее согласие результатов численных расчетов по методу Монте-Карло с данными, полученными по квазихимическому приближению (рис., таб. 1 и 2), независимо от величины параметра  $\tilde{\sigma}$ .

Расхождение в результатах, как и для концентрационного профиля, так и для энергии смачивания составляют 1-3%. Заметное различие между результатами расчета с помощью квазихимического приближения и по методу Монте-Карло обнаруживаются при  $\varepsilon=0,7$  (раствор №14,  $\bar{x}_a = 0,1$ , таб. 2 и рис. 2).

Таблица 2

Результаты расчета концентрационного профиля $\bar{x}_A^{(p)}$ для среднего состава слоев раствора по методу Монте-Карло (МК*) и квазихимическому приближению (КХ*) М-ды	№ р-ра	N	$\bar{x}_a^{(p)}$							
			Номер слоя							
			1	2	3	4	5	6	7	8
МК*	1	64	0,498	0,500	0,499	0,501	0,498	0,501	0,503	0,505
КХ*	1	64	0,500	0,502	0,501	0,499	0,504	0,505	0,503	0,504
МК*	2	80	0,732	0,507	0,504	0,496	0,493	0,494	0,495	0,508
КХ*	2	80	0,730	0,500	0,506	0,501	0,496	0,496	0,498	0,507
МК*	5	80	0,774	0,542	0,501	0,494	0,498	0,490	0,493	0,498
КХ*	5	80	0,769	0,533	0,504	0,500	0,500	0,495	0,496	0,501
МК*	6	81	0,852	0,555	0,506	0,498	0,497	0,494	0,491	0,500
КХ*	6	81	0,855	0,543	0,505	0,501	0,500	0,502	0,501	0,503
МК*	7	80	0,838	0,646	0,560	0,511	0,493	0,493	0,490	0,500
КХ*	7	80	0,838	0,639	0,558	0,524	0,510	0,504	0,502	0,501
МК*	8	140	0,767	0,495	0,375	0,323	0,316	0,303	0,290	0,296
КХ*	8	140	0,756	0,472	0,362	0,322	0,317	0,303	0,301	0,300
МК*	9	120	0,454	0,172	0,111	0,101	0,094	0,094	0,098	0,096
КХ*	9	120	0,458	0,160	0,109	0,101	0,100	0,100	0,102	0,100

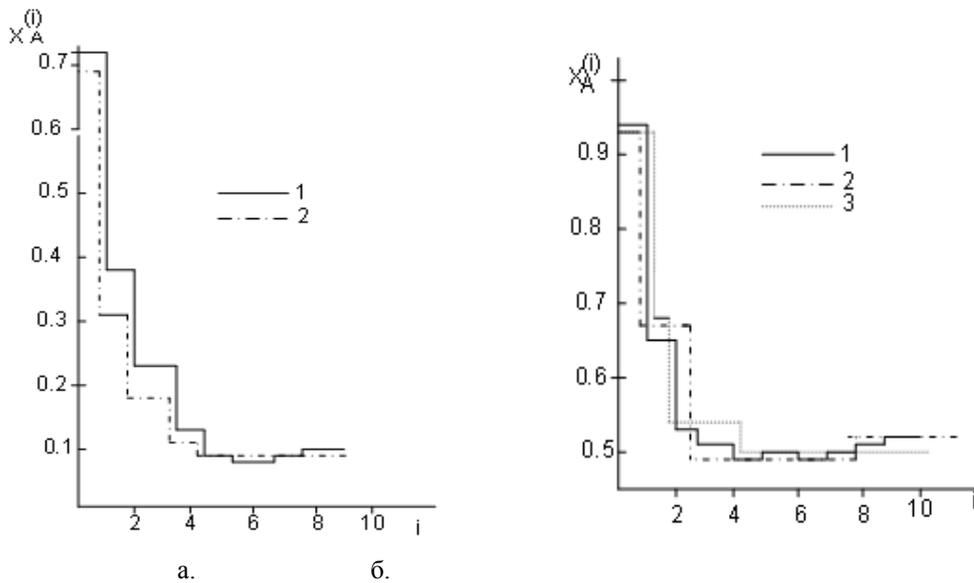


Рис (а, б). Концентрационные профили при  $z=4$ ;  $\varepsilon=-0,7$ ;  $\tilde{\sigma}=-1,0$ ;  $\tilde{\mu}_a^M - \tilde{\mu}_b^M = 0,288$ ;  $N=80$  (а) и при  $z=4$ ;  $\varepsilon=0,5$ ;  $\tilde{\sigma}=-1,0$ ;  $\tilde{\mu}_a^M - \tilde{\mu}_b^M = 0,0$ ;  $N=80$  (б): для а 1- по методу Монте-Карло, 2- по квазихимическому приближению, для б 1, 2 - по методу Монте-Карло для начальных составов  $N_a : N_b = 1:1$ ; и 3:7 соответственно; 3- по квазихимическому приближению.

Квазихимическое приближение дает заниженные значения  $\bar{x}_a^{(i)}$  ( $\bar{x}_a^{(1)}=0,678$ , а по методу Монте-Карло  $\bar{x}_a^{(1)}=0,717$ ) и завышенное по абсолютной величине значение  $\Delta\tilde{U}$ .

Растворы состава  $\bar{x}_a=0,42$ ;  $0,50$  (растворы №12, 13, таб.2) согласно квазихимическому приближению являются расслаивающимися; в то же время расчеты по методу Монте-Карло свидетельствуют об их гомогенности. Результаты, полученные для двумерной системы, могут быть

Таблица 3

Результаты расчета концентрационного профиля для сильных электролитов №5, №8 при различных ближайших соседях по методу Монте-Карло (МК\*) и квазихимическому приближению (КХ\*)

№ слоя	МК*		КХ*		№ слоя	МК*		КХ*	
	z=4	z=12	z=4	z=12		z=4	z=12	z=4	z=12
№5 (p-p)					№8 (p-p)				
1	0,776	0,772	0,769	0,769	1	0,838	0,850	0,838	0,866
2	0,545	0,541	0,533	0,533	2	0,646	0,631	0,639	0,691
3	0,501	0,487	0,504	0,504	3	0,560	0,550	0,558	0,606
4	0,490	0,492	0,500	0,500	4	0,511	0,520	0,524	0,559
5	0,492	0,486	0,500	0,500	5	0,493	0,483	0,510	0,533
6	0,491	0,508	0,499	0,505	6	0,493	0,491	0,504	0,519
7	0,494	0,498	0,502	0,501	7	0,490	0,510	0,502	0,510
8	0,499	0,500	0,505	0,503	8	0,500	0,511	0,501	0,506
9	0,507	0,504	0,508	0,499	9	0,517	0,513	0,500	0,503
10	0,514	0,511	0,513	0,512	10	0,516	0,512	0,500	0,502

сопоставлены со свойствами трехмерной системы. Данные для гранецентрированной кубической решетки с граничной плоскостью 111, такие же как и для квадратной решетки  $h=0,5$ ;  $m=0,25$ . Расчеты по методу Монте-Карло для трехмерной решетки были проведены при  $\varepsilon=0,067$ ;  $0,167$ ,  $\tilde{\sigma}=-0,333$ ,  $\tilde{\mu}_a^M - \tilde{\mu}_b^M = 0,0$ ; т. е. при тех же значениях  $z\tilde{\sigma}$  и  $z\varepsilon$ , для раствора №5 и 8. Как показывает таб.

3., рассчитанные по методу Монте-Карло значения  $\bar{x}_a^{(p)}$  для двумерной и трехмерной систем оказались близкими в пределах точности расчетов. В то же время при  $z\varepsilon \geq 2,0$  уравнения квазихимического приближения [4] дают концентрационный профиль, заметно зависящий от величины  $z$  (при одинаковых значениях  $l, m, z\tilde{\sigma}$  и  $z\varepsilon$ ) (таб. 3, раствор №8); при  $z=12$  значения  $\bar{x}_a^{(1)}$  на 0,03 выше, чем при  $z=4$ , а концентрационный профиль 'растягивается'.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют сделать вывод о том, что квазихимическое приближение при нахождении концентрационного профиля и энергии смачивания не приводит к заметным (более 0,01-0,02) искажениям результатов в случае отрицательных значений  $\varepsilon$  и положительных значений  $z\varepsilon \leq 2,0$ . С ростом  $\varepsilon$  погрешность в значениях  $\bar{x}_a^{(p)}$  возрастает, причем на величину погрешности влияет значение  $z$ . Однако, во всей области значений  $\varepsilon$ , соответствующих согласно квазихимическому приближению к гомогенным растворам. Расхождения в составах слоев  $\bar{x}_a^{(p)}$ , найденных с помощью этого приближения и по методу Монте-Карло, не превышает 0,1. Детализация квазихимического приближения при подсчете чисел пар в слоях и между слоями для неоднородного раствора не вносит заметных дополнительных погрешностей по сравнению с однородным случаем [1], а структурные характеристики двухкомпонентных растворов с центральными взаимодействиями вблизи ионов починаются Гауссовскому распределению [5].

### Литература

1. Фишер. И. З. Статистическая теория жидкостей. - М.: Физматгиз, 1961. - 247С.
2. Хилл. Т. Статистическая механика - М.: 1966. - 361С.
3. Боголюбов. Н.Н. Садовников. Б. И. Математические методы статистической механики модельных систем. - М.: 1989. -294 С.
5. Lane J. E. A multilayer model of a solid- regular solution interface //Austral. J. Chem., 1968, vol. 21. P. 827-851.
6. 5.Жоробекова Ш. Ж., Сатывалдиев А., Бейшекеев Ж. Ж. Моделирование диффузии в бинарной системе в Гауссовских полях скоростей //Вестник КГНУ, естественно-технические науки, 1997, вып. 1, часть 2. – С 60-73.

Рецензент: академик НАН КР Жоробекова Ш.Ж.