

Из рисунка видно, что величина $|\tilde{S}_{nk}|$ максимальна при $k=n+1$, а ее максимальное значение медленно растет с ростом n , но быстро убывает с ростом j при любом n .

Полагая $g = \sqrt{\Lambda}$, $\Lambda = 8\pi G|U_0|$, $|U_0| = \lambda M_p^4$, $\lambda \approx 10^{-8}$, найдем оценку для вероятности

$$P_{nk} \approx 10^{34} \tilde{S}_{nk}^2 \approx 10^{34} c^{-1}.$$

Заключение

Исследованное в статье "излучение" гравитационного атома, можно интерпретировать как процесс рождения квантов скалярного поля, обладающих в лидирующем приближении ($k=n+1$) массой $m = \omega_{nk} = 4\omega (k-n) = 4\omega$. Аналогично можно рассмотреть процесс рождения квантов других полей. Таким образом, отрицательная энергия скалярного

потенциала $-U_0$ может количественно определять массу элементарных частиц, если предположить, что в различных пространственно-временных областях Вселенной (или в разных мини-вселенных) абсолютная величина постоянной составляющей скалярного потенциала $|U_0|$ различна.

Если же массу скалярных частиц m_ϕ отождествить с планковской массой M_p , то исследованный процесс спонтанного рождения квантов скалярного поля можно интерпретировать как процесс превращения первоначальной гравитационной постоянной $G_i = M_p^{-2}$ в современную гравитационную постоянную $G_f = M_p^{-2}$, где первоначальное значение планковской массы $M_p > M_p \approx 10^{-5}$ г.

Другими словами, эффективная частица массы M_p сбрасывает массу излучением элементарных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линде А.Д. Физика элементарных частиц и инфляционная космология. — М.: Наука, 1990. — С. 162–166.
2. Долгов А.Д., Зельдович Я.Б., Сажин М.В. Космология ранней Вселенной. — М.: Изд-во МГУ, 1988. — С. 116–117.
3. Ласуков В.В. Атомная модель ранней Вселенной // Изв. вузов. Сер. Физика. — 2003. — № 4. — С. 70–75.
4. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Специальные функции. — М.: Наука, 1983. — С. 478.
5. Соколов А.А., Тернов И.М. Релятивистский электрон. — М.: Наука, 1974. — С. 147–153.

УДК 542.943.7:541.183.5:532.78:519.24

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

Н.В. Лепехина, В.Д. Абабий

Томский политехнический университет
E-mail: vinni@phtd.tpu.edu.ru

Проведено исследование методом Монте-Карло механизмов простых физико-химических процессов на поверхности: адсорбции, десорбции, рекомбинации атомов. Для теоретического описания статистического расчета составлены вероятностные уравнения. С помощью предложенных уравнений можно сопоставить стохастическую и кинетическую модели и определить константы скорости элементарных стадий через параметры модели Монте-Карло. В решениях вероятностных уравнений можно выделить величины, определяющие скорость роста концентрации адсорбата и стационарное значение концентрации.

Введение

Одним из наиболее интересных методов моделирования, приобретающим все большее значение в теоретических исследованиях является метод статистических испытаний или метод Монте-Карло. Этот метод широко используется в химии, в частности, при изучении кинетики адсорбции, десорбции, каталитических реакций на поверхности [1].

Обычно в машинном эксперименте ставится задача моделирования решения уравнения, описывающего процесс через макроскопические параметры. Сам механизм явления зачастую бывает скрыт за формализмом уравнения, а связь макроскопических параметров с микроскопическими завуалирована сложной математической процедурой усреднения по ансамблю. Метод Монте-Карло дает возможность

моделировать непосредственно физический механизм явления, отдельный молекулярный акт и увидеть прямую связь между микроскопическими параметрами этого акта и макроскопическими характеристиками явления. Такая возможность появляется только в том случае, когда явление статистически устойчиво и, следовательно, аналогом усреднения по ансамблю в этом методе является усреднение по числу испытаний. Этим методом легко моделируются сложные явления, которые состоят из нескольких простых, одновременно протекающих процессов. Каждый из этих процессов в отдельности хорошо понятен и легко моделируется, однако общая картина достаточно сложна и описывается системой уравнений, для которой сложно найти точные аналитические решения. При использовании метода Монте-Карло достаточно лишь знать в деталях графы процессов, направления ветвления в узлах и вероятности переходов по этим направлениям.

Учет на атомно-молекулярном уровне возможных пространственно-временных изменений на поверхности позволяет более глубоко понять детали механизмы гетерогенно-каталитических реакций и существенно облегчает интерпретацию физико-химических экспериментов [2].

В представленной работе проведено исследование методом Монте-Карло механизмов простейших физико-химических процессов на поверхности: адсорбции, десорбции и рекомбинации атомов.

В основу всех программ положена модель идеального адсорбционного слоя, которая представляется в виде двумерного упорядоченного массива элементарных ячеек. В каждой ячейке может адсорбироваться только одна частица. Латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами отсутствуют. В рамках этой модели кинетика элементарных процессов описывается простыми степенными уравнениями. Скорость мономолекулярной десорбции пропорциональна покрытию поверхности адсорбированными частицами, скорость бимолекулярной реакции между адсорбированными частицами пропорциональна произведению покрытий и т.д. [2].

Адсорбция

Моделирование процесса адсорбции основано на очень простом алгоритме. С помощью этой модели трудно описать поведение реальных систем, но ее преимущество заключается в возможности проанализировать работу программы и однозначно интерпретировать как входные параметры, так и результаты вычислений. С ее помощью можно отладить работу более сложных программ. Модель построена на основании схемы $A + L \xrightarrow{k_1} AL$, для которой можно записать кинетическое уравнение: $n'[t] = k_1(1 - n[t])$. Здесь A — частица, L — свободный центр поверхности, k_1 — константа скорости, $n[t]$ — безразмерная концентрация адсорбированных частиц. Алгоритм содержит следующие основные по-

ложения. Поверхность задается массивом размерностью 100 на 100 мест. Задаваемые параметры — величина потока частиц, вероятность адсорбции. Программа содержит цикл, позволяющий провести несколько экспериментов и усреднить результаты расчета. Результат вычислений представляет собой зависимость заполнения массива частицами от времени. Можно определить время выхода на стационарное значение, которое для данного алгоритма равно числу адсорбционных мест.

Для теоретического описания результатов моделирования были составлены вероятностные уравнения. Сопоставление вероятностных и кинетических уравнений позволяет однозначно определить все константы скорости элементарных стадий через параметры модели.

Вероятностное уравнение для процесса адсорбции записывается как:

$$N'[t] = Fp_{ad}(1 - \frac{N[t]}{M}),$$

где F — поток частиц, 1/с; p_{ad} — вероятность адсорбции, безразмерная величина; M — размерность массива, шт; $N[t]$ — число заполненных ячеек, шт.

Решение этого дифференциального уравнения получается в виде:

$$N[t] = M(1 - \exp[-\frac{Fp_{ad}}{M}t]). \quad (1)$$

График этой функции полностью совпадает с результатом расчета по методу Монте-Карло (МК), рис. 1.

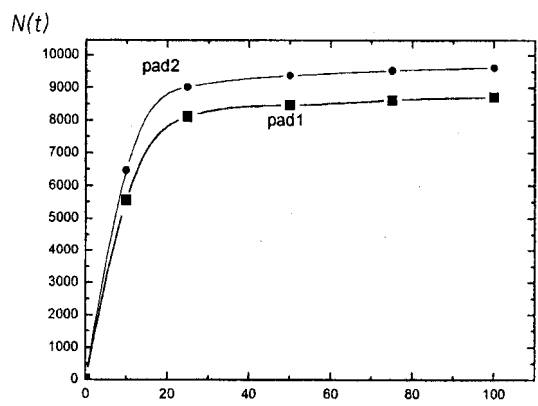


Рис. 1. График функции (1) и МК расчет (точки) при $F=1000$, $M=100 \cdot 100$, $p_{ad1}=0,5$ и $p_{ad2}=0,99$.

В решениях вероятностных уравнений можно выделить предэкспоненциальный множитель — эта величина определяет значение стационарного заполнения поверхности.

Для рассматриваемого процесса эта величина равна числу адсорбционных мест:

$$N_{st} = M.$$

Показатель экспоненты содержит величину, которая отвечает за скорость выхода процесса на ста-

ционарный уровень. Для представленного процесса эта величина — характерное время, записывается так:

$$\tau_{ad} = \frac{M}{Fp_{ad}}.$$

По сопоставлению вероятностного и кинетического уравнений можно записать выражение для константы скорости: $k1 = \frac{Fp_{ad}}{M}$.

Десорбция

При добавлении к предыдущей схеме процесса равновесной десорбции появляются новые интересные результаты. Новый процесс можно записать так:

$A + L \xrightleftharpoons[k1^{-1}]{k1} AL$. Кинетическое уравнение для этой схемы: $n'[t] = k1^{-1}(1-n[t]) - k1^{-1}n[t]$, где $k1^{-1}$ — константа скорости десорбции [3].

В программу, в добавление к предыдущим процедурам, введен просмотр всех ячеек, для каждой занятой ячейки разыгрывается вероятность десорбции. Причем, процесс адсорбции реализуется в отдельном цикле, число итераций которого равно числу частиц в налетающем потоке. Ранее, в аналогичных работах эта особенность не учитывалась [1]. Приведем вероятностное уравнение, соответствующее описанному алгоритму и его решение:

$$N'[t] = Fp_{ad}(1 - \frac{N[t]}{M}) - p_{des}N[t],$$

$$N[t] = \frac{Fp_{ad}}{Fp_{ad} + Mp_{des}} (1 - \exp[-\frac{Fp_{ad} + Mp_{des}}{M}t]), \quad (2)$$

где p_{des} — вероятность десорбции, 1/с.

Результаты моделирования совпадают с теоретическим расчетом (рис. 2).

Сопоставив вероятностное и кинетическое уравнения, найдем выражения для константы $k1^{-1} = p_{des}$.

Характерное время выхода на стационар определяется по формуле:

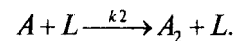
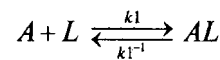
$$\tau_{ad+des} = \frac{M}{Fp_{ad} + Mp_{des}}.$$

Выражение для стационарного заполнения:

$$N_{st} = \frac{Fp_{ad}}{Fp_{ad} + Mp_{des}}.$$

Рекомбинация

Далее в расчет включается процесс рекомбинации по ударному механизму — частица, налетающая из газовой фазы, рекомбинирует с частицей, находящейся на поверхности [3]. Запишем схему всего процесса:



Соответствующее кинетическое уравнение: $n'[t] = k1(1-n[t]) - k1^{-1}n[t] - k2n[t]$.

Для реализации этой схемы, в программе, в цикле для процесса адсорбции, введена проверка выбранной ячейки. В случае, когда ячейка занята, она освобождается. Таким образом реализуется процесс рекомбинации. В счетчик продукта заносится единица; предполагается, что десорбция продукта происходит мгновенно.

Запишем вероятностное уравнение и его решение (см. также рис. 3):

$$N'[t] = Fp_{ad}(1 - \frac{N[t]}{M}) - p_{des}N[t] - Fp_{ri}\frac{N[t]}{M},$$

$$N[t] = \frac{Fp_{ad}}{F(p_{ad} + p_{ri})} \times (1 - \exp[-\frac{F(p_{ad} + p_{ri}) - Mp_{des}}{M}t]). \quad (3)$$

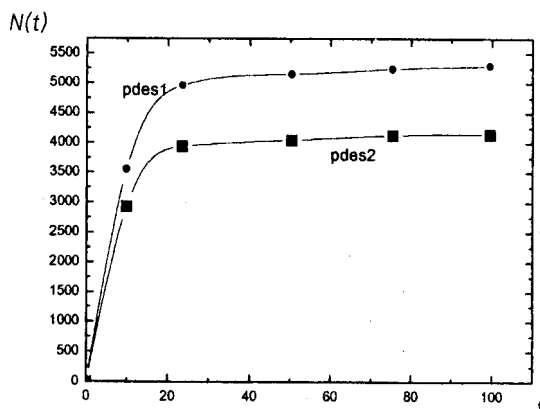


Рис. 2. График функции (2) и МК-расчет (точки), при $F=1000$, $M=100 \cdot 100$, $p_{ad}=0,99$, $p_{des1}=0,5$ и $p_{des2}=0,99$

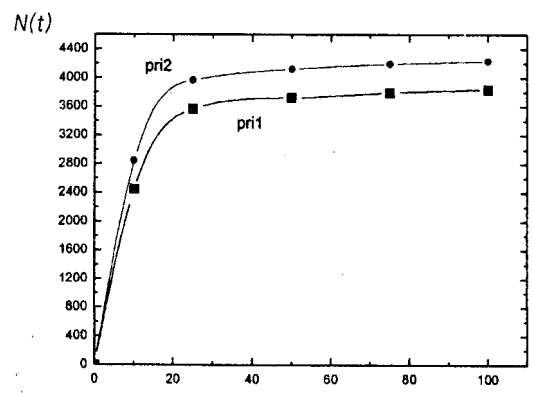


Рис. 3. График функции (3) и МК-расчет (точки), при $F=1000$, $M=10000$, $p_{ad}=0,99$, $p_{des}=0,5$, $p_{ri2}=0,1$ и $p_{ri1}=0,99$

Сопоставив кинетическое и вероятностное уравнения, получим выражения для константы скорости стадии рекомбинации: $k_2 = \frac{Fp_{ri}}{M}$.

Характерное время системы определяется выражением:

$$\tau_{ad+des+ri} = \frac{M}{F(p_{ad} + p_{ri}) + Mp_{des}}$$

А выражение для стационарного заполнения поверхности записывается так:

$$N_{st} = \frac{FMp_{ad}}{Fp_{ad} + Fp_{ri}}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елохин В.И., Мышляцев А.В. и др. // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — № 2. — С. 264.
2. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. — Новосибирск: Наука, 1988.

В качестве практического применения модели были использованы для описания явления гетерогенной хемилюминесценции на поверхности кристаллофосфоров [4]. Результаты расчета качественно описывают экспериментальные данные.

Представленные модели позволяют качественно и количественно описать схемы элементарных процессов на поверхности и могут быть использованы как фундаментальные для более сложных систем (например, моделей, учитывающих строение поверхности, структуру связи адсорбат-поверхность и состав адсорбата) [5].

3. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. — М.: Мир, 1978. — 214 с.
4. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. — Томск: Изд-во Томского университета, 2001. — 623 с.
5. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. — Новосибирск: Наука, 1984. — 223 с.

УДК 531.534.536.425

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК. ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В.Н. Беломестных*, Е.П. Теслева**

* Томский политехнический университет. ** Филиал Томского политехнического университета, г. Юрга
E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Явление полиморфизма терминологически определено применительно к сложным ионно-молекулярным кристаллам. Кратко представлены теоретические подходы к его описанию и основные экспериментальные методы исследования.

Введение

Полиморфные превращения по-прежнему остаются актуальной и далеко ещё не решённой проблемой в физике и химии твёрдого состояния. Достаточно сказать, что до сих пор отсутствует критерий, согласно которому можно было бы заранее предположить наличие или отсутствие полиморфного превращения в данном веществе. Поскольку полиморфные превращения, как правило, приводят к резким изменениям физических свойств и хода химических реакций в кристаллах, желательно научиться ими управлять.

Нами выполнен цикл исследований по изучению полиморфных превращений в ионно-молекулярных кристаллах натрия (NaN_3 , NaNO_2 , NaNO_3), калия (KXO_3 , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , J , N) и аммония (NH_4ClO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ультразвуковыми и теплофизическими методами. Публикацию этих результатов разумно предварить статьёй, касающейся проблемы полиморфизма вообще, полиморфизма типа ориен-

тационный порядок-беспорядок, в частности. Цель настоящей статьи, таким образом, состоит в том, чтобы дать краткое современное представление о полиморфизме. При этом необходимо "договориться" о терминологии.

Терминология

В настоящее время термины "полиморфизм", "полиморфные превращения", "полиморфные переходы" (ПП) достаточно широко используются в науках о твердом теле, таких как материаловедение, физика твердого тела, физическая химия и многих других. Однако в теоретическом плане ПП является весьма сложной и далеко еще не решенной проблемой. И даже само понятие ПП несколько варьируется как представителями разных наук, так и его приложением к разным системам.

Исторически явление полиморфизма было открыто спустя три года после открытия изоморфизма (1819 г.) одним и тем же исследователем — немец-