

УДК 539.2+519.6

М.А. СЛЕПИЧЕВА, М.Л. УГРЮМОВ, Ю.К. ЧЕРНЫШЕВ*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***СОБЫТИЙНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИМЕНЕНИИ К ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОМУ
ЭКСПЕРИМЕНТУ ПО АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА
НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ**

Описана структура вычислительного эксперимента по адсорбции молекулярного водорода на поверхности однослойной одиночной нанотрубки. Показано, что событийное моделирование позволяет обеспечить в расчетах максимально возможное количество модельных частиц. Численный эксперимент включает в себя этапы наблюдения процесса установления, многократного снятия информации, перехода к следующему уровню давления при постоянной температуре. Предложена схема поддержания постоянного давления в процессе присоединения молекулярного водорода к поверхности нанотрубки. Получены результаты адсорбции в широком диапазоне давлений при малом уровне погрешностей.

Ключевые слова: вычислительный эксперимент, событийное моделирование, адсорбция, водород, нанотрубка.

Введение

Проблема хранения водородного топлива – одна из острейших в современном космическом и авиационном моторостроении. Водород является возобновляемым и экологически чистым источником энергии и имеет много преимуществ по сравнению с другими видами топлив. В предлагаемой работе рассматривается один из физических процессов, реализуемых с помощью углеродных нанотрубок (УНТ). Они обладают уникальными физическими и химическими свойствами. В частности, оказывается возможным хранение водорода, адсорбированного на УНТ. В связи с этим, например, министерством энергетики США установлена перед национальной наукой цель достичь к 2010 году величины 6,5% по массе адсорбированного водорода при нормальных условиях с целью коммерческого использования [1].

Результаты экспериментальных исследований адсорбции водорода, полученные разными авторами, как правило, противоречивы [2]; поэтому возрастает роль методов численного моделирования процессов адсорбции-десорбции.

Общепринятым является перечень этапов математического моделирования, приведенный в работе [3]: физическое явление – математическая модель – вычислительный алгоритм – программа моделирования – вычислительный эксперимент. В той же работе отмечено, что значение вычислительного эксперимента особенно велико в тех областях науки, где имеется большой разрыв между возможностями науки и эксперимента.

Основными методами математического моде-

лирования поведения атомных систем является метод молекулярной динамики (МД) [3, 4] и метод Монте-Карло [5]. Стандартные вычислительные методы сводятся к численному решению систем дифференциальных уравнений с непрерывными и дифференцируемыми потенциалами. Общее количество модельных частиц при использовании стандартных методов, как правило, недостаточно для получения достоверных результатов. В данной работе для моделирования использован дискретно-событийный метод [6, 7]. В рамках этого подхода описана схема проведения численных расчетов адсорбции водорода на одиночных УНТ.

1. Постановка задачи

Рассматривается физическая сорбция (физическая сорбция) молекулярного водорода на поверхности УНТ за счёт сил межмолекулярного Ван-дер-Ваальсова взаимодействия. Основными трудностями являются следующие.

1. Результаты численного моделирования адсорбции водорода при заданных термодинамических условиях необходимо снимать после того, как процесс достигнет установления. Процесс считается установившимся, если процент адсорбированного водорода не изменяется с течением времени. Однако длительность процесса установления велика.

2. Малые объемы выборки приводят к неприемлемо большим погрешностям. Поэтому необходимо создать оптимальную схему проведения численных расчетов адсорбции водорода на поверхности УНТ с использованием многократного снятия информации.

Указанные особенности требуют привлечения вычислительных методов, характеризующихся высокой степенью производительности, а также оптимизации структуры вычислительного эксперимента.

2. Дискретно-событийный метод

В данной работе для решения поставленной задачи был использован дискретно-событийный алгоритм в применении к методу молекулярной динамики.

Моделью молекулярной системы является коллектив модельных частиц, движение которых описывается с помощью систем уравнений движения Ньютона. Простейшим видом потенциала является прямоугольный [7]. Каждая молекула водорода и атом углерода представляется двухслойной сферой. Двухслойная структура определяет характер взаимодействия между такими частицами. Столкновение внутренних частей аналогично упругому столкновению твердых сфер. Столкновение внешних частей сопровождается либо внутренним отражением без потери энергии, либо переходом извне во внутреннюю часть с возрастанием кинетической энергии, либо изнутри во внешнюю часть с потерей кинетической энергии.

Событиями считаются акты взаимодействия модельных частиц. Между событиями координаты и скорости частиц считаются неизменными. Новые скорости, которые приобретут частицы после столкновения, должны вычисляться с учетом необходимости выполнения законов сохранения импульса, момента импульса и энергии.

Рассматривается наносистема, в которой учитываются только взаимодействия между молекулами водорода, а также между молекулами водорода и УНТ. Взаимодействия между атомами углерода не учитываются. Для обеспечения адекватности в этом случае используются параметры вероятностных распределений координат случайных векторов скоростей атомов углерода в УНТ, предварительно найденные в вычислительном эксперименте моделирования УНТ с меньшим количеством незакрепленных модельных частиц углерода [8].

3. Оценивание момента выхода процесса адсорбции H_2 на режим установления

Особое внимание необходимо уделить определению момента времени, начиная с которого можно без внесения значительных погрешностей приступать к сбору информации о пространственном расположении молекул водорода. Для этого прослеживался процесс установления процентного содержания водорода. Установлению динамического равно-

весия соответствует приближительное постоянство зависимости процентного соотношения от времени. Предлагается следующая схема расчета.

1. Для имеющейся последовательности значений процентного содержания адсорбированного водорода строится линейная регрессия. Основным параметром – длительность временного интервала, на котором строится прямая регрессии.

2. После построения прямой регрессии можно оценить её угол наклона. Очевидно, что при выходе на стационарный режим он должен быть малым.

Пример процесса установления показан на рис.

1. Простой линией обозначена зависимость относительного массового содержания водорода на поверхности УНТ от времени, а линией со сплошными кружками – значения линейной регрессии, построенной по предыдущим Δt результатам измерений. Интервал времени между измерениями выбран равным одной пикосекунде. В условиях данного эксперимента приемлемым оказалось значение $\Delta t = 200$.

Результаты моделирования, приведенные на рис. 1, показывают, что процесс заполнения слоев адсорбции не является, вообще говоря, стационарным; он состоит из затухающих колебаний величины массосодержания присоединенного водорода. В связи с этим требуется некоторое время для установления стационарного режима. Соблюдение постоянства давления достигается поддержанием постоянства плотности газа путем введения модельных частиц в рабочий объем по мере связывания молекул водорода атомами углерода УНТ [9].

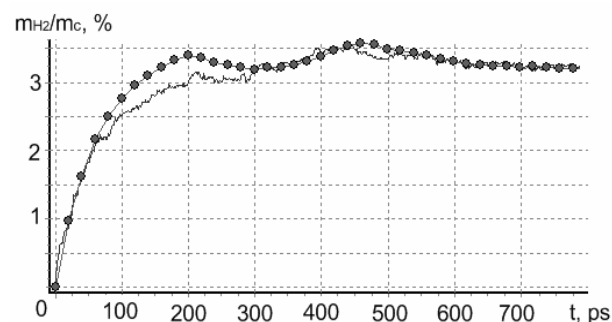


Рис. 1. Зависимость относительного массового содержания водорода на поверхности УНТ (10, 10) от времени при температуре $T = 80\text{K}$ и давлении $P = 2\text{ МПа}$

Особенностью рассмотренного процесса является то, что при низких температурах (и высоких давлениях) могут образовываться вторичные слои адсорбированных молекул. Поэтому недостаточно учитывать лишь те молекулы, которые непосредственно связаны с атомами углерода (первый слой). В этом можно убедиться, рассмотрев гистограмму радиального распределения плотности водорода (на

внешней поверхности УНТ) в зависимости от расстояния до оси УНТ. Пример такой гистограммы показан на рис. 2. Сплошными кружками изображены результаты сглаживания в текущем узле с номером i по пяти ближайшим узлам по формуле, точной для кубических многочленов:

$$\hat{z}_i = \frac{1}{\alpha + 6} (-z_{i-2} + 4z_{i-1} + \alpha z_i + 4z_{i+1} - z_{i+2}),$$

где параметр α выбран равным 8.

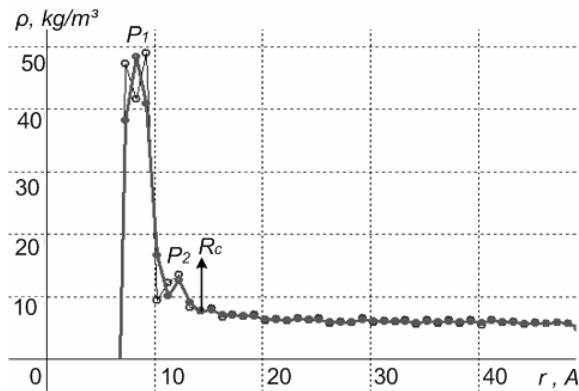


Рис. 2. Гистограмма распределения плотности водорода в зависимости от расстояния до оси УНТ(10,10) при температуре $T = 80\text{K}$ и давлении 2 МПа

На гистограмме показано наличие двух пиков P_1 и P_2 , что соответствует двум слоям адсорбированных молекул водорода. Величина R_c указывает на границу второго слоя. По гистограмме определяется количество слоёв адсорбированного водорода. Для подсчета процента адсорбированного водорода учитываются все молекулы, попадающие в цилиндр, радиус которого равен расстоянию границы последнего слоя от оси нанотрубки.

Для уменьшения систематических ошибок, связанных с информацией о количестве слоев, каждый опыт проводится не менее двух раз, что является особенностью структуры рассматриваемого вычислительного эксперимента. На предварительном этапе производится построение первичной гистограммы, по которой определяется ширина полосы адсорбированного водорода, зависящая от количества слоев. В дальнейшем процент адсорбированного водорода вычисляется, исходя из найденной ширины.

4. Уменьшение погрешности

Одним из достоинств событийного метода является то, что скорость вычислений значительно превышает скорость расчётов при применении других методов МД, использующих непрерывные потенциалы. В частности, это позволяет повысить точность вычислений при построении гистограммы

распределения плотности водорода за счёт многократного снятия информации о распределении центров модельных частиц в рабочей области. В данной работе после установления насыщения вычисления продолжают на протяжении 300 пс, причем через каждые три пикосекунды выводится информация о распределении частиц. После этого результаты усредняются, что снижает уровень погрешности на порядок по сравнению с использованием информации, полученной в фиксированный момент времени.

Действительно, если считать случайной величиной m количество присоединённых к поверхности УНТ молекул водорода из имеющихся n , то для вычисления среднеквадратичного отклонения (СКО) можно использовать формулу для распределения Бернулли: $\sigma = \sqrt{n \cdot p \cdot q}$, где $p = \frac{m}{n}$, $q = 1 - p$. Поскольку обычно $m \ll n$, то $q \approx 1$, а значит, СКО вычисляется по формуле: $\sigma = \sqrt{n \cdot \frac{m}{n} \cdot q} \approx \sqrt{m}$. Пусть

при i -м акте снятия информации получено значение количества присоединённых молекул, равное m_i . Если считать процесс адсорбции установившимся, то все величины m_i одинаково распределены; значит, математическое ожидание среднего арифметического совпадает с математическим ожиданием результата отдельного измерения, но СКО уменьшается обратно пропорционально корню квадратному от количества актов снятия информации N . Это и означает, что погрешность измерений после усреднения уменьшается в 10 раз (при $N = 100$).

Считая, что температура системы молекул одного типа, находящейся в покое, с точностью до масштабного множителя совпадает со средним квадратом скоростей молекул (или атомов), необходимо обеспечить одновременное изменение скоростей всех модельных частиц так, чтобы средняя квадратичная скорость совпадала с заданной тепловой скоростью. В реальных экспериментах это достигается отводом выделяющегося при присоединении молекул тепла с помощью специальных устройств (радиаторов той или иной конструкции). Проведение вычислительного эксперимента позволяет решать эту задачу путем нормализации, понимаемой как умножение всех скоростей на одно и то же число, подбираемое с целью установления заданной среднеквадратичной скорости. Процесс уточнения скоростей производится в моменты времени, которые должны удовлетворять некоторым условиям. Если производить нормализацию скоростей при каждом акте присоединения молекул, то это позволило бы сблизиться в максимальной степени постоянство среднеквадратичной скорости, но по-

требовало бы затрат машинного времени, сравнимых с затратами времени для выполнения всех остальных расчетов. Практические расчеты показывают, что оптимальным является выбор такого интервала времени, в течение которого происходит в среднем одно-два столкновения отдельной модельной частицы с другими.

5. Результаты моделирования

Использование дискретно-событийного алгоритма позволяет значительно сократить временные затраты на получение адсорбционных изотерм. Вычислительный эксперимент для получения достоверных данных за наименьшее время расчетов оказывается возможным проводить поэтапно. После того, как наносистема достигла состояния установления при определённой температуре и давлении и сняты все статистические данные, можно увеличить давление в системе за счет увеличения количества свободных молекул водорода в расчетной области. Затем наступает следующий этап установления и обработки результатов при новом значении давления. Процесс продолжается до тех пор, пока не будут получены данные по адсорбции водорода на всем наборе значений давлений при заданной температуре. Пример зависимости относительного массового содержания водорода на поверхности УНТ от времени при заданной температуре и различном давлении показан на рис. 3. Участки АВ и CD соответствуют установившимся состояниям молекулярной системы при давлении 2 и 4 МПа соответственно. На этих участках происходит сбор статистических данных. После этого давление в молекулярной системе увеличивается на 2 МПа.

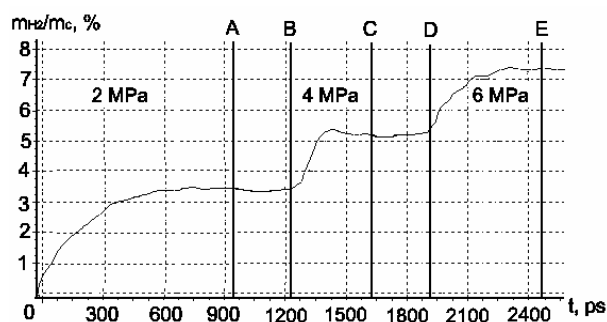


Рис. 3. Зависимость относительного массового содержания водорода на поверхности УНТ от времени при температуре T=80K и наборе давлений от 2 до 6 МПа с шагом 2

С помощью описанной выше методики была получена адсорбционная изотерма для УНТ (10, 10) при температуре T=80K (рис. 4).

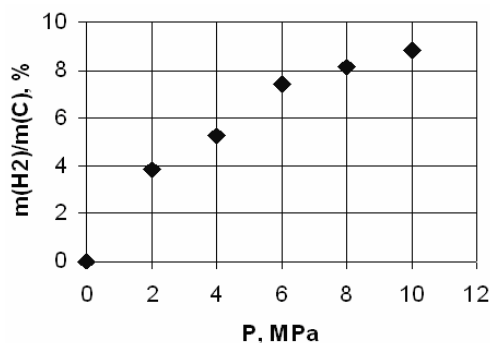


Рис. 4. Адсорбция водорода (по массе) на УНТ (10, 10) при температуре T=80K

Заключение

Применение современного метода событийного моделирования к решению актуальных задач хранения водородного топлива для использования его в энергетических установках является эффективным средством получения информации о процессах, протекающих в среде УНТ-водород.

Это позволяет делать определенные выводы о технологических параметрах реальных аккумуляционных систем. Данное исследование было проведено в рамках проекта №4957 Научно-Технологического Центра Украины.

Рассмотрен один из возможных численных экспериментов. В дальнейшем предполагается продолжить исследование указанных наносистем с учетом внесения дефектов в структуру УНТ, а также рассмотреть пучки нанотрубок.

Литература

1. Тарасов Б.П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // *Российский химический журнал*. - 2006. - Т. 12, № 6. - С. 34-48.
2. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. - 2004. - Т. 174, № 11. - С. 1191-1231.
3. Хокни Р. Численное моделирование методом частиц / Р. Хокни, Дж. Иствуд. - М.: Мир, 1987. - 640 с.
4. Molecular dynamics simulations on the effects of diameter and chirality on hydrogen adsorption in single walled carbon nanotubes / Hanson Cheng, Alan C. Cooper, Guido P. Pez, Milen K. Kostov, Pamela Piotrowski, Steven J. Stuart // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2005. - Vol. 109. - P. 3780-3786.
5. Darkrim F. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes / F. Darkrim, D. Levesque // *Journal of Chemical Physics*. - 1998. - Vol. 109. - P. 4981-4984.

6. Чернышев Ю.К. Событийное программирование. Применение к решению некоторых задач физики: учебн. пособие / Ю.К. Чернышев. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. “ХАИ”, 2008. – 68 с.

7. Слепичева М.А. Событийное моделирование процесса адсорбции водорода на поверхности углеродных наноструктур / М.А. Слепичева, Ю.К. Чернышев // Вестник ХНУ. – 2010. – № 890. – С. 218-225.

8. Слепичева М.А. Исследование структуры тепловых колебаний средствами событийного мо-

делирования / М.А. Слепичева, Ю.К. Чернышев // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии: сб. науч. тр. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. “ХАИ”, 2010. – Вып. 46. – С. 168-173.

9. Слепичева М.А. Моделирование механизма компенсации давления водорода в системе водород-фуллерен C_{60} / М.А. Слепичева // Авиационно-космическая техника и технология. – 2010. – № 4(71). – С. 91-94.

Поступила в редакцию 14.12.2010

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой информатики А.Ю. Соколов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

ПОДІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ЗАСТОСУВАННІ ДО ОБЧИСЛЮВАЛЬНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ ПО АДСОРБЦІЇ ВОДНЮ НА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУРАХ

М.О. Слепичева, М.Л. Угрюмов, Ю.К. Чернышев

Дано опис структури обчислювального експерименту по адсорбції молекулярного водню на поверхні одношарової одиначної нанотрубки. Доведено, що подійне моделювання дозволяє забезпечити в розрахунках максимально можливу кількість моделюваних часток. Чисельний експеримент включає до себе етапи спостережень за процесом устанавлення, багаторазове зняття інформації, переходу до наступного рівня тиску при постійній температурі. Запропоновано схему підтримки постійного тиску в процесі приєднання молекулярного водню до поверхні нанотрубки. Отримані результати адсорбції в широкому діапазоні тисків при невеликому рівні похибок.

Ключові слова: обчислювальний експеримент, подійне моделювання, адсорбція, водень, нанотрубка

EVENT SIMULATION AS APPLIED TO NUMERICAL EXPERIMENTS ON ADSORPTION OF HYDROGEN ON CARBON NANOSTRUCTURES

M.A. Slepicheva, M.L. Ugryumov, Y.C. Chernishov

The structure of a computational experiment on the adsorption of molecular hydrogen on the surface of single-layer nanotubes was described. It is shown that event-modeling allows ensures itself takes place in the calculation of the maximum number of model particles numerical experiment includes the steps of establishing a monitoring process, repeated removal of the information, the transition to the next level of pressure at constant temperature. The scheme to maintain a constant pressure in the accession process of molecular hydrogen to the surface of the nanotube is proposed. The results of adsorption in a wide range of pressures at a low level of errors were obtained.

Keywords: computer experiment, event simulation, adsorption, hydrogen, carbon nanotubes

Слепичева Маргарита Александровна – аспирант кафедри информатики, Национальний аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: margarita-slepicheva@rambler.ru.

Угрюмов Михаил Леонидович – д-р техн. наук, проф., проф. каф. информатики, Национальний аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: mlu@xai.kharkov.ua.

Чернышев Юрий Константинович – канд. техн. наук, доцент, доцент каф. информатики, Национальний аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: annu_cern@hotmail.com.e