

**Колнооченко Андрей Викторович**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР АЭРОГЕЛЕЙ И  
МАССОПЕРЕНОСА В НИХ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ**

05.13.18 — Математическое моделирование, численные методы и  
комплексы программ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2013

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева и Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель Доктор технических наук, профессор, декан факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева  
**Меньшутина Наталья Васильевна**

Консультант Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной математики НИЯУ МИФИ  
**Кудряшов Николай Алексеевич**

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом моделирования нелинейных процессов, Институт Прикладной Математики им. М.В. Келдыша РАН  
**Малинецкий Георгий Геннадьевич**

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Гальрозе  
**Азриель Владимир Михайлович**


Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук (ИПЛИТ РАН)

Защита диссертации состоится 5 июня 2013 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.09 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу 115409, г. Москва, Каширское шоссе, дом 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ «МИФИ».

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Доктор физико-математических наук,  
Профессор

  
\_\_\_\_\_  
Леонов А.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Аэрогели являются новыми перспективными материалами, обладающими уникальным сочетанием таких свойств, как высокая пористость, низкая плотность и высокая удельная площадь поверхности. В зависимости от природы, аэрогель состоит из индивидуальных частиц, или глобул, размером в несколько нанометров, которые соединены между собой и образуют сложную трехмерную структуру, или же имеет сложную сетевую структуру, благодаря которой он обладает более низкими теплопроводностью, коэффициентом преломления, диэлектрической проницаемостью и скоростью распространения звука внутри него, по сравнению с любыми другими материалами. По типу исходного вещества аэрогели можно разделить на органические, неорганические и гибридные.

Актуальной задачей является проведение анализа аэрогелей, их основных физических свойств, характеристик и выбор подходов к моделированию их внутренних структур и массопереноса в них. Моделирование структур позволит генерировать компьютерные образы реальных пористых материалов на наноуровне и исследовать их свойства, а также поведение в различных физико-химических, тепло- и массообменных процессах. Однако моделирование структур на нано- и микроуровнях является крайне сложной вычислительной задачей и требует использования методики параллельных высокопроизводительных вычислений.

Использование высокопроизводительных вычислений и технологии CUDA для генерации структур различных аэрогелей будет крайне важным при разработке новых пористых материалов с хаотичной структурой для использования в химической, фармацевтической, медицинской, аэрокосмической и строительной областях.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы»: ГК № 02.513.11.3359 «Индустриализация технологий получения наночастиц и наноструктурированных материалов как основы лекарственных препаратов нового поколения»; при поддержке в 2009 – 2010 годах Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса», а также Российского Фонда Фундаментальных

Исследований: проект 12-08-91330-ННИО\_а «Стабилизация аморфной формы органических соединений в пористых носителях: влияние пористой структуры на протекание процессов адсорбции и кристаллизации в порах».

**Цель работы** заключается в анализе предметной области (аэрогелей) и моделировании структур нанопористых материалов и массопереноса в них. Для достижения указанной цели были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Анализ структур и физических свойств аэрогелей как новых высокопористых наноструктурированных материалов.
2. Лабораторное получение различных типов аэрогелей и определение основных свойств полученных аэрогелей.
3. Моделирование и визуализация стохастических структур пористых тел с использованием моделей слабоперекрывающихся сфер и агрегации, ограниченной диффузией.
4. Исследование (расчет и эксперимент) характеристик сгенерированных структур (удельной площади поверхности и распределения пор по размерам).
5. Создание программного комплекса для моделирования структур аэрогелей и определения их свойств.
6. Разработка модели на основе клеточных автоматов для исследования процессов массопереноса (диффузии и адсорбции) на примере сверхкритической хроматографии.
7. Анализ методологий и оценка ускорения расчётов при использовании высокопроизводительных вычислений для моделирования наноструктурированных материалов.

### **Научная новизна**

1. Развита модель и реализованы алгоритмы для генерации трёхмерных структур высокопористых материалов с использованием:
  - метода слабоперекрывающихся сфер
  - алгоритма агрегации, ограниченной диффузией (diffusion limited aggregation) с множеством центров кристаллизации (MultiDLA)
2. Разработан и реализован алгоритм определения распределения пор по размерам для трёхмерных моделей с использованием мелкозернистых высокопроизводительных вычислений.
3. Развита теория клеточных автоматов и дополнены правила перехода в клеточных автоматах с окрестностью Марголуса (КАМ) для

моделирования процессов массообмена на примере сверхкритической хроматографии. Впервые учтены энтальпийный и энтропийный члены в энергетических взаимодействиях клеток. Введена неравнозначность сторон для учёта функциональных групп.

4. Использована методология высокопроизводительных (параллельных) вычислений для моделирования структур аэрогелей и исследования их свойств с использованием технологии CUDA, позволившая значительно повысить скорость расчётов.

### **Практическая значимость**

Создан программный комплекс, содержащий в себе следующие модули:

- Модуль создания моделей структур аэрогелей на основе программ для ЭВМ для генерации пористых структур методом слабоперекрывающихся сфер (свидетельство о государственной регистрации №2009610871) и на основе агрегации, ограниченной диффузией (свидетельство о государственной регистрации №2009610872).
- Модуль определения основных свойств структур: удельной площади поверхности и распределения пор по размерам.
- Модуль визуализации полученных структур в пространстве.

Программный комплекс “Nanostruct” (свидетельство о государственной регистрации №2013611549) используется в учебном процессе в курсе «Интеллектуальные системы хранения и обработки данных» по профилю «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика». Программный комплекс был использован в Техническом Университете Гамбурга для предсказания проницаемости аэрогелей-катализаторов.

Внедрены вычислительные комплексы для расчётов общего назначения на видеокартах с использованием технологии параллельных вычислений CUDA:

- на кафедре КХТП РХТУ им. Д.И.Менделеева;
- в Техническом Университете Гамбурга.

### **Достоверность результатов** обеспечивается:

- большой выборкой экспериментальных исследований структур аэрогелей современными методами электронной микроскопии, позволившими точно выбрать подходы к моделированию;
- тестированием предлагаемых в работе моделей и алгоритмов на ряде модельных задач;
- проверкой адекватности выбранных моделей объектов на основе данных натуральных экспериментов.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2008», «МКХТ-2009» Москва, 2008 и 2009 г.; 19-м Европейском симпозиуме по применению компьютеров в инженерных науках (ESCAPE-19), Краков, Польша, 2009 г.; 2-й Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях – ММПСН-2», Москва, 2009 г.; 22-й Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-22», Псков, 2009 г.; научно-практической конференции «Вычисления с использованием графических процессоров в биологии и биоинформатике» в МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 2010 г.; международном конгрессе химических технологий CHISA в 2011 г, международном съезде по сверхкритическим флюидам в 2011 г.; европейском конгрессе по химической технологии ECCE 2011 г.; на конференции Seminar on aerogel, Нанси (Франция), 2012 г., а также неоднократно обсуждались на семинарах кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева и Института процессов термического разделения Технического университета г. Гамбурга (Германия).

### **Личный вклад автора**

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, построении алгоритмов, написании программ, тестировании и проверке адекватности, интерпретации полученных данных, формулировании выводов, написании материалов для публикаций, написании отчётов по проектам, выступлениях с докладами на конференциях и семинарах.

### **На защиту выносятся:**

1. Анализ структуры и физических свойств различных видов аэрогелей.
2. Модели генерации трёхмерных структур высокопористых материалов.
3. Алгоритм определения распределения пор по размерам для произвольных трёхмерных моделей структур и его программная реализация с использованием высокопроизводительных вычислений.

4. Развитие теории клеточных автоматов для моделирования процессов массообмена (диффузии и адсорбции), с использованием клеточных автоматов с окрестностью Марголуса.
5. Комплекс программ, реализующий указанные модели и алгоритмы для проведения вычислительных экспериментов, а также визуализации сгенерированных структур.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 12 научных печатных работ (4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК). Общий объем опубликованных работ – 4,5 печатных листа.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка литературы (139 наименований) и приложения. Диссертация изложена на 156 страницах печатного текста, включая 82 рисунка и 4 таблицы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** отражена и обоснована актуальность поставленной задачи.

**В первой главе** приведен обзор научно-технической литературы по основным свойствам объектов исследования – аэрогелей, рассмотрены способы получения и области их применения. Рассмотрено сверхкритическое состояние вещества и применение сверхкритических флюидов, в том числе в процессе сверхкритической сушки и сверхкритической флюидной хроматографии.

Рассмотрены основные модели описания пористых структур: как для регулярных, так и для хаотических структур. Дан обзор метода клеточных автоматов и в частности клеточных автоматов с окрестностью Марголуса. Рассмотрены основные актуальные методы параллельных высокопроизводительных вычислений.

На основании обзора литературы были поставлены основные цели и задачи диссертационной работы

**Вторая глава** посвящена системному анализу и классификации аэрогелей, их физических свойств, а также способам их получения. Рассмотрены основные методики и оборудование, используемое на кафедре

кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И.Менделеева для получения золь, гелей, образцов аэрогелей, а также изучения процессов сверхкритической сушки, экстракции и импрегнирования.

Изучены структуры аэрогелей основных двух классов: органических и неорганических. Органические аэрогели могут быть получены из таких веществ, как крахмал, альгинаты, лигнины и другие. Данные материалы могут быть биodeградируемыми и обладать другими свойствами, важными в таких областях, как фармацевтическая промышленность. Неорганические аэрогели чаще всего получают на основе диоксида кремния, однако существует возможность создания аэрогелей на основе оксидов металлов (например, меди, титана и других).

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии, от выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов. В рамках данной работы были получены аэрогели на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Важными для моделирования характеристиками аэрогелей являются следующие: плотность (пористость), удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам.

В ходе изучения полученных образцов, а также из исследований других авторов было установлено, что аэрогели имеют хаотический характер внутренней структуры, что отчётливо видно на снимках сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).

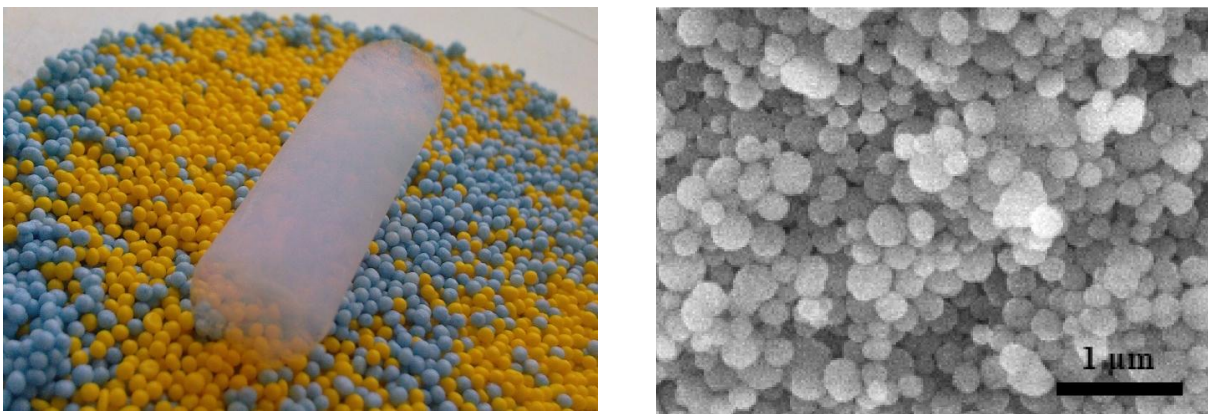


Рис. 1. Монолит аэрогеля (слева) и изображение поверхности аэрогеля, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (справа)

Плотность аэрогелей составляет  $\rho = 0,04\text{--}0,20 \text{ г/см}^3$ , площадь внутренней поверхности  $S_{\text{уд}} = 500\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таким образом, аэрогели – это высокопористые наноструктурированные материалы. Основой структуры аэрогелей



является матрица, состоящая из первичных глобул размером несколько нанометров.

**Третья глава** посвящена системному подходу к моделированию внутренней структуры аэрогелей. Системный подход к моделированию аэрогелей и аэрогельных композиций, включает рассмотрение явлений и процессов, протекающих от нано- до микромасштабов.

На первом уровне рассмотрены подходы к моделированию наноструктуры аэрогелей. На втором уровне рассмотрены процессы массообмена: сушки аэрогелей, диффузии и адсорбции. Третьим уровнем является рассмотрение влияния гидродинамической обстановки на эти процессы – данный уровень рассматривается поверхностно и является объектом дальнейших исследований. Системный подход позволяет учесть влияние различных явлений – состава золя, аэрогеля, тепло- и массоперенос, гидродинамику на конечные характеристики композитов на основе аэрогеля, а соответственно, на качество готового материала. Всесторонний учет различных явлений на нано- и микроуровне требуют организации высокопроизводительных вычислений на мощных компьютерах, что подразумевает создание параллельных вычислений, быструю обработку и надежное хранение данных.

Для моделирования (компьютерной генерации) структур аэрогелей использованы:

- модель слабоперекрывающихся сфер;
- модель multiDLA – модель агрегации, ограниченная диффузией с множеством центров агрегации.

Модель слабоперекрывающихся сфер предполагает заполнение локального объёма сферами с определенным перекрытием, а затем их последовательное удаление до достижения двух условий: определенной пористости и наличия связей между сферами (рис. 2 и рис. 3).

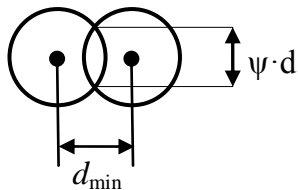


Рис. 2. Перекрытие сфер

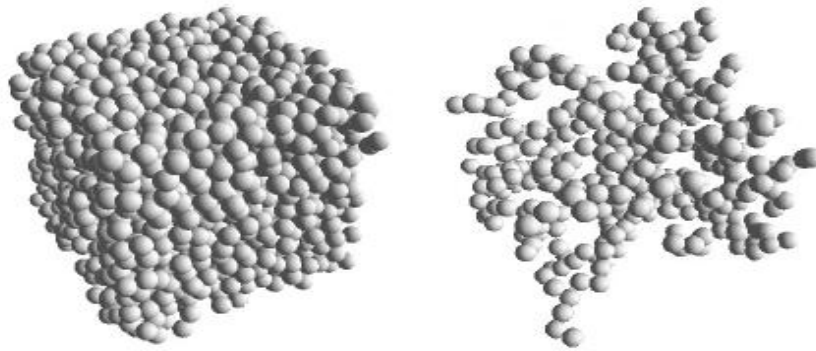


Рис 3. Плотнупакованная и конечная структуры

Построение структуры состоит из следующих шагов:

1. Создание набора шаров  $N_{\max}$  одинакового диаметра  $d$ , перекрывающихся между собой не более определенной доли диаметра  $\psi$  ( $[0, 1]$ , в расчетах принимается равным  $0.2-0.5$ ). В дальнейшем удобно перейти к минимальному расстоянию  $d_{\min}$ , соответствующему величине  $\psi$ . Первый и последующие шары задаются тройкой случайных координат их центров (в пределах рассматриваемого объема  $V$ ). Если расстояние между созданным и соседним шарами меньше, чем на  $d_{\min}$ , то он перемещается вдоль линии, соединяющей центры шаров так, чтобы расстояние стало равно  $d_{\min}$ . Критерием перехода к шагу 2 является достижение заданной пористости  $E_{\min}$ , которой соответствует определенное количество шаров  $N_{\max}$ .

$$N_{\max} = (1 - E_{\min}) \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{частицы}}}$$

Если число неудачных попыток добавить новый шар  $K$  превышает заданное критическое значение  $K_{\max}$ , считается, что достигнута плотнейшая упаковка, и программа переходит к шагу 2.

2. Из сгенерированного набора шаров удаляются произвольно выбранные сферы. Поскольку структура реального аэрогеля представляет собой систему именно связанных шаров, то критерием возможности удаления частицы является сохранение перколяционного (единого) кластера в рассматриваемом объеме. Условие связности проверяется с помощью модифицированного для данного случая алгоритма маркировки кластеров Хошена-Копельмана. Процесс завершается при достижении заданного значения пористости. В случае если ни один шар нельзя удалить без разрушения перколяционного кластера, а заданная пористость еще не достигнута, пользователю предлагается повторить

шаг 2, то есть вернуться к изначальной плотно упакованной структуре и попытке удалить другие шары.

Второй подход к генерации хаотичных структур аэрогелей – это использование модели агрегации, ограниченной диффузией (DLA). В этой модели принимался во внимание тот факт, что структуры аэрогелей могут описываться множеством дендритов-фракталов. Условие образования структур аэрогелей определяется образованием первичных глобул в золе и их последующей диффузией в золь-гель процессе. Поэтому использование модели multiDLA представляется перспективным. Основным отличием данной модели (от классической модели DLA) является наличие множества начальных центров в рассматриваемом объёме.

Алгоритм multiDLA можно представить в виде последовательности следующих действий (рис. 4):

1. Случайное заполнение определённой доли поля частицами.
2. Новая частица случайно помещается в свободную клетку поля.
3. Начинается случайное движение частицы по полю до «соприкосновения» с любой частицей.

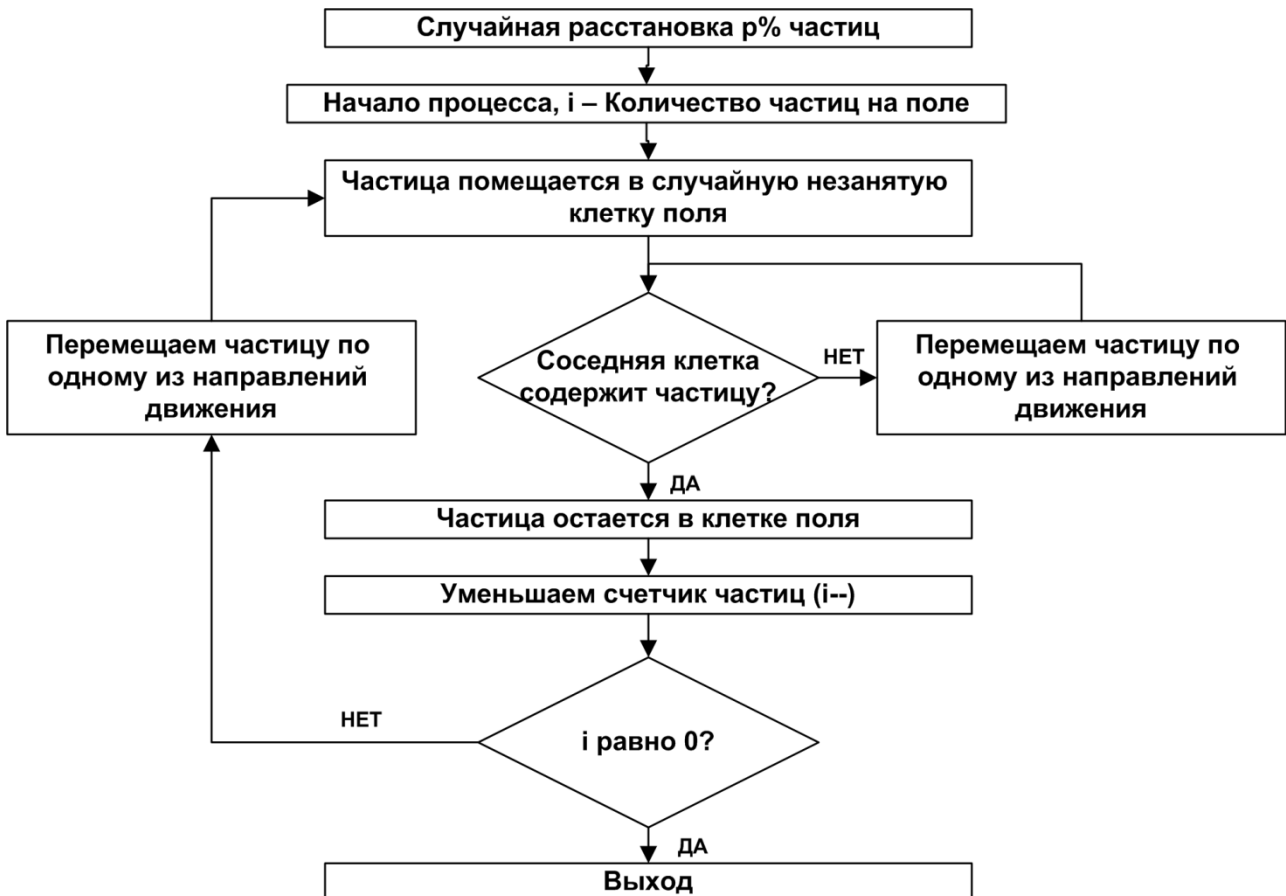


Рис. 4. Алгоритм ограниченной диффузией агрегации с множеством центров агрегации

4. Контроль условия выхода – проверка количества частиц на поле.
5. Если количество меньше необходимого, повторяются пункты 2-4.

Общее количество частиц на поле и количество начальных частиц ( $p$ ) задается пользователем до начала работы алгоритма. Компьютерная генерация структур аэрогелей (рис. 4) по минимальным экспериментальным данным (плотность, сведения о молекулярных данных) позволяет в дальнейшем использовать их для моделирования процессов замещения растворителя в ходе сверхкритической сушки, адсорбции в аэрогелях и т.д.

После получения начальных вариантов структур необходимо было также определить другие их характеристики: площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам. В ходе экспериментов эти данные получают с помощью азотной порометрии.

Для расчета удельной доступной площади внутренней поверхности методом Монте-Карло применялся следующий алгоритм: из набора сфер, составляющих структуру, случайным образом выбиралась одна сфера, на поверхности которой размещалась тестовая частица, размер которой был равен размеру молекулы азота  $d = 0.34$  нм (для моделирования азотной порометрии). Если данная тестовая частица не пересекалась ни с одной другой сферой, то данный шаг считался успешным.

Доля успешных шагов относительно общего числа шагов соответствует доле доступной поверхности относительно общей поверхности образца (рис. 5).

Для вычисления распределения пор по размерам, был разработан алгоритм, основанный на геометрических построениях. Его основная идея состоит в последовательных попытках заполнить свободное пространство заданной структуры пробными частицами (сферами) определённого радиуса. Заполненный объём помечается как занятый, и размер пробных частиц уменьшается. Согласно алгоритму заполнение начинается сферами наибольшего диаметра  $D_{\max}$ , диаметр которых на каждом шаге уменьшается на величину  $\Delta D$  и принимает значение  $D_0$  на текущем шаге вплоть до минимального  $D_{\min}$ .

Практически заполнение заданной структуры пробными сферами осуществляется после дискретизации пространства. Для этого на исследуемую структуру накладывается трёхмерная сетка, состоящая из равновеликих кубов с линейным размером  $h$ .

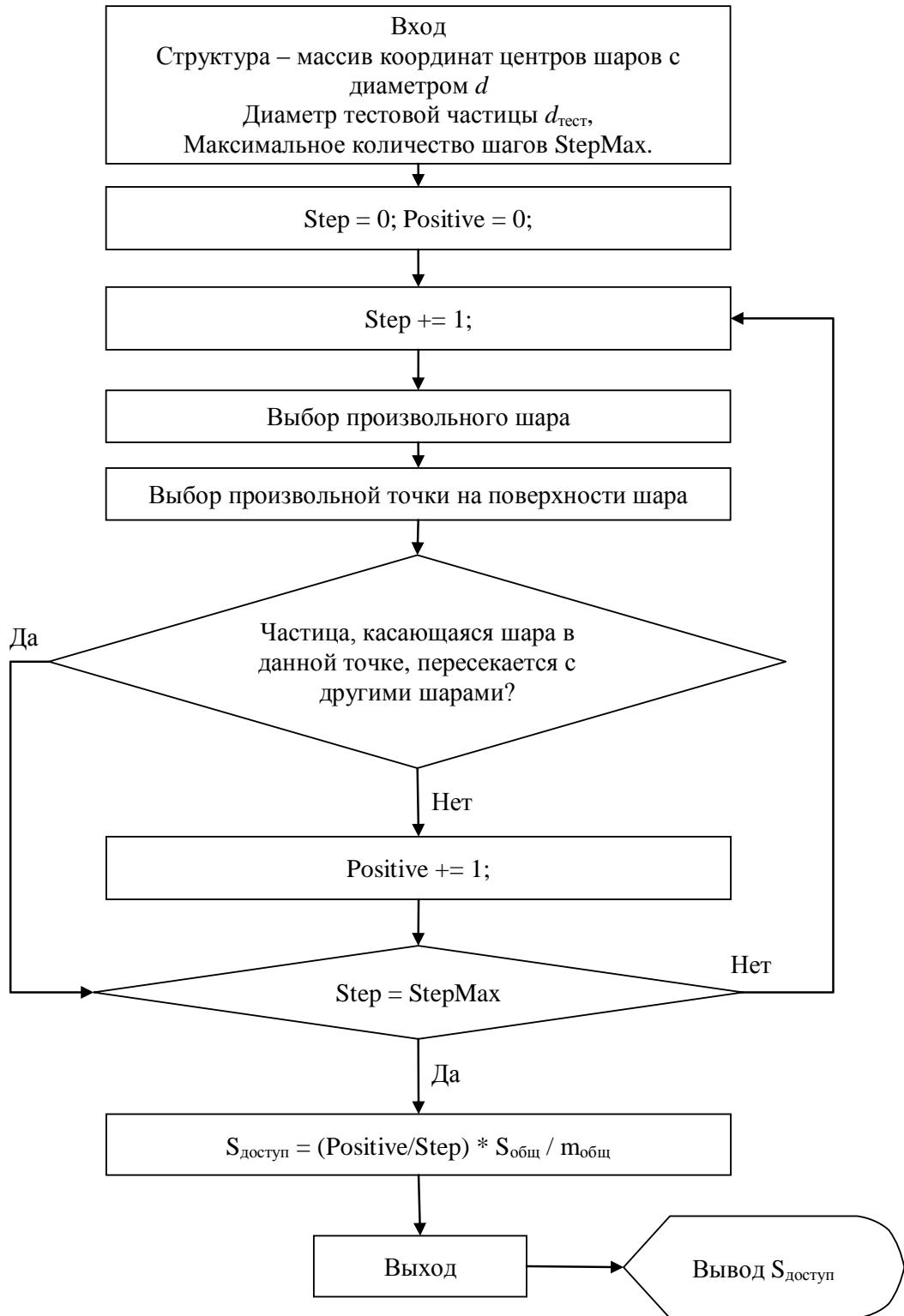


Рис. 5 Алгоритм вычисления удельной доступной площади поверхности по методу Монте-Карло

На каждой итерации алгоритма анализируется объём, занимаемый сферами с диаметром  $D > D_0$ . В каждом узле сетки проверяется возможность размещения сферы текущего диаметра. Если сфера диаметром  $D_0$  не пересекается ни с одной сферой структуры, то все узлы сетки внутри этой сферы помечаются как «занятые». После окончания итерации, отмеченные объёмы суммируются и запоминаются. Пример заполнения объёма сферами показан на рис. 6, где видно как 4 рядом стоящие сферы покрывают объём. После этого текущий диаметр изменяется на шаг  $\Delta D$  и итерация повторяется на том же поле, помечая новые объёмы как занятые.

Важным параметром алгоритма является шаг  $h$ . Величина  $h$  выбирается таким образом, чтобы достаточно точно аппроксимировать объём сферы минимального размера  $D_{\min}$ . Для этого вычисляется разность между объёмом сферы и объёмом, который занимает её приближение. При числе разбиений  $D_{\min}/h > 7$  эта разница не превышает 6,4 %.

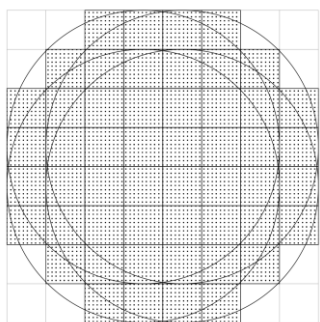


Рис. 6. Пример заполнения объема сферами в алгоритме вычисления распределения пор по размерам (4 сферы с числом разбиений  $n = 7$  в объеме, показан срез)

Данный алгоритм требует больших вычислительных мощностей. Так для структуры с линейным размером 600 нм необходимо выполнить примерно  $2,5 \cdot 10^{15}$  операций. Очевидно, что обработка такого массива инструкций и данных требует значительного времени, которое возможно уменьшить, используя параллельные вычисления. Для данной модели существенный прирост скорости выполнения дало применение технологии CUDA для расчётов на графических платах компании nVidia.

Методом слабоперекрывающихся сфер была сгенерирована структура, по плотности и удельной поверхности отвечающая образцу аэрогеля. Структура имела линейные размеры 150x150x150 нм, пористость 93% и удельную площадь поверхности 880 м<sup>2</sup>/г. На рис. 7 представлено сравнение экспериментальной и вычисленной функций распределение пор по размерам для структуры. Экспериментальная кривая получена из анализа данных по адсорбции и капиллярной конденсации азота. Сравнение приводит к выводу, что расчетная функция распределения пор по размерам близка к экспериментальной. Дополнительным исследованием

было показано, что отклонения носят случайный характер и обусловлены конечным размером структур, достаточным, однако, для репрезентативного представления всех имеющихся в структуре пор.

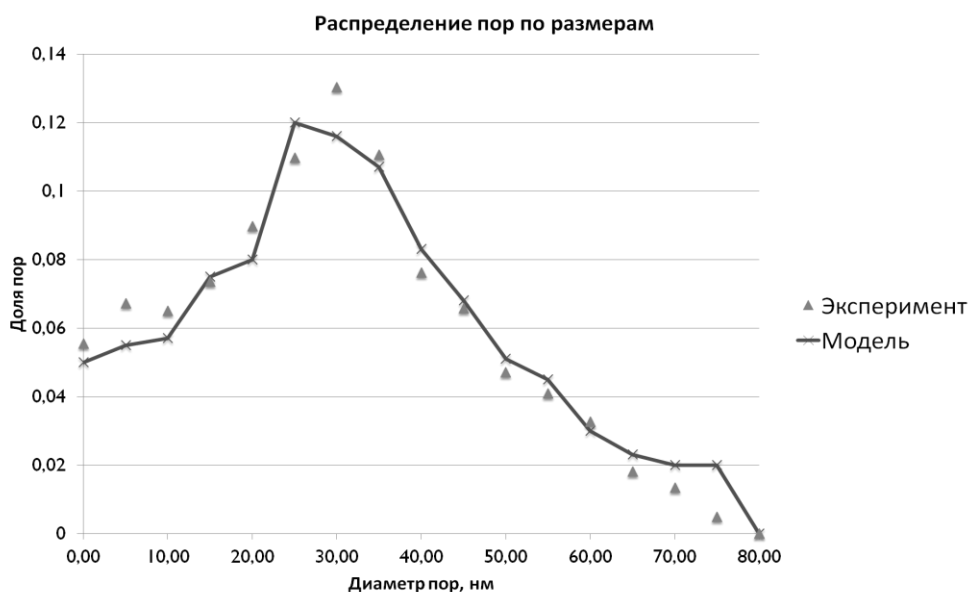


Рис. 7. Сравнение распределения пор по размерам сгенерированной структуры с экспериментальными данными

Примеры визуализации структур представлены на рис. 8. На основании предложенных подходов и моделей был реализован программный комплекс Nanostruct, структура которого показана на рис. 9. Структура программного комплекса состоит из пяти независимых модулей, соединенных между собой: расчетный модуль, включающий все модели и алгоритмы; модуль начальных данных (экспериментальные, справочные); модуль визуализации и вывода результатов в виде таблицы; модуль дополнительных программ; информационный модуль для пользователей.

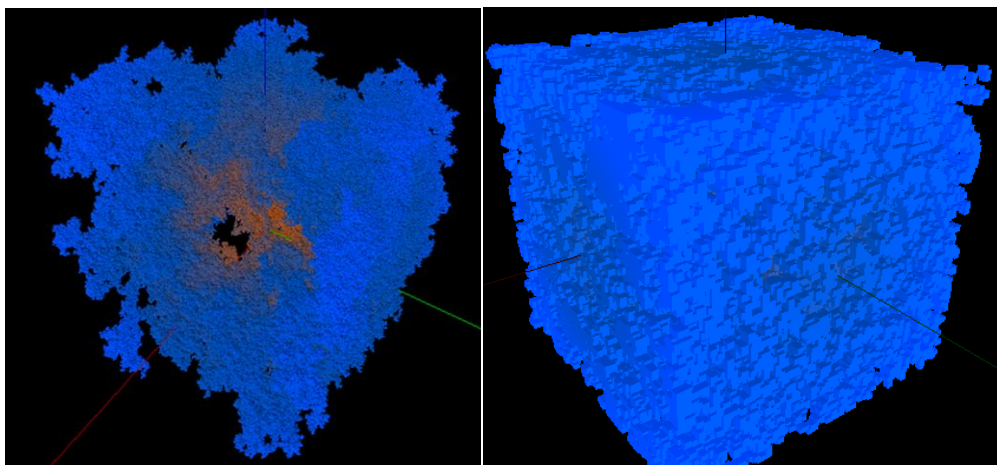


Рис. 8. Визуализация структур аэрогелей на основании результатов работы алгоритмов слабоперекрывающихся сфер (слева) и MultiDLA (справа)

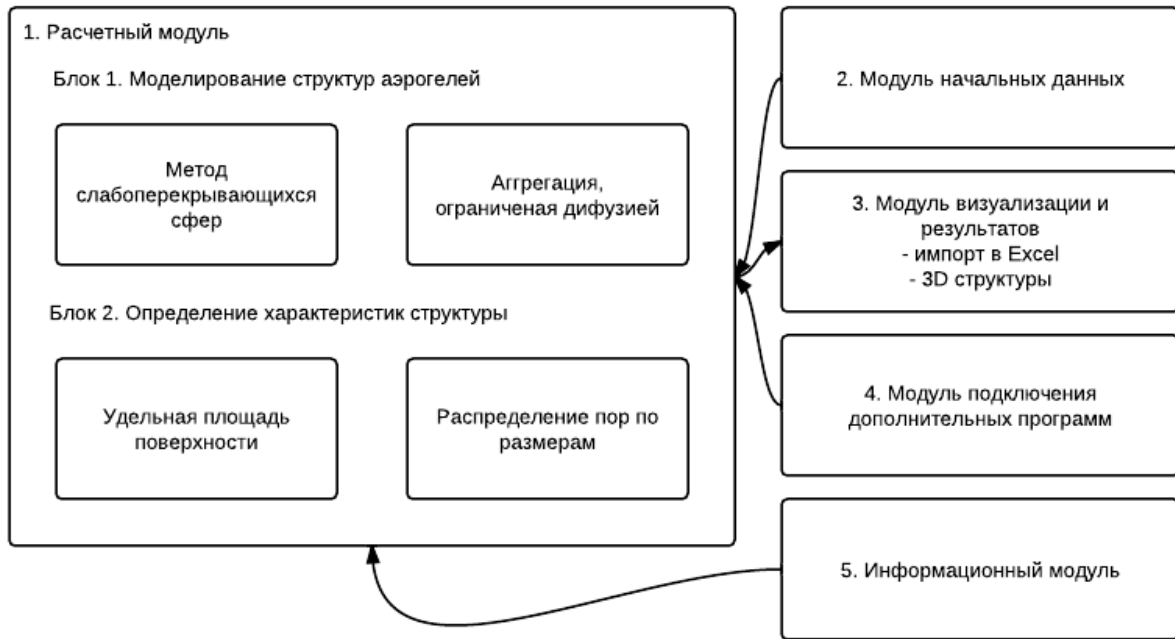


Рис. 9. Структура программного комплекса

В ходе работы активно применялись технологии параллельных вычислений, что позволило значительно сократить время расчётов. Каждая задача анализировалась на возможность распараллеливания, выявлялись ключевые шаги алгоритмов, занимающие наибольшее количество времени. Параллельные вычисления были использованы в следующих моделях и алгоритмах:

1. На первом шаге модели слабоперекрывающихся сфер были применены мелкозернистые вычисления CUDA. В ходе профилирования был выделена наиболее затратная по времени функция – определение расстояния до ближайшей сферы. Ускорение первого шага алгоритма составило 5 раз.
2. При определении удельной площади поверхности каждое испытание не зависело от остальных, поэтому была выбрана методология крупнозернистого параллелизма, а именно технология PThreads. Это позволило в кратчайшие сроки и с минимальным количеством дополнительного кода использовать все вычислительные ядра на процессоре. Прирост производительности линейно зависит от количества процессоров на расчётном CPU.
3. В программе вычисления распределения пор по размерам применение параллельных вычислений (технологии CUDA) на многих этапах работы алгоритма позволило сократить время расчёта более чем в 100 раз.



Таким образом, высокопроизводительные вычисления позволяют получить не только количественный прирост, из-за увеличения получаемых результатов за определённое время, но и совершить качественный переход к новым моделям и новым размерам моделируемых объёмов.

**Четвёртая глава** посвящена второму уровню моделирования аэрогелей – моделированию процессов массопереноса в порах. Для моделирования процесса использовался клеточный автомат с окрестностью Марголуса, дополненный правилами для учёта взаимодействий между веществами. Для проверки работы этого клеточного автомата были выбраны следующие примеры:

- Имитация размытия капли.
- Истечение газа через отверстие.
- Поток в конической поре.
- Процесс сверхкритической хроматографии в колонке с аэрогелем.

Для первых трёх из них динамика клеточного автомата (КА) сравнивалась с аналитическими решениями, а для процесса сверхкритической флюидной хроматографии был использован эксперимент с использованием аэрогеля на основе диоксида кремния в качестве адсорбента, сверхкритического диоксида углерода (СКДУ) в качестве элюента и нафталина как сорбата. Данный эксперимент был проведён доц. Гуриковым П.А. в Техническом университете Гамбурга для изучения свойств аэрогеля при использовании его в хроматографических колонках.

В качестве поля данного клеточного автомата выбирается плоскость, разбитая на одинаковые квадраты-ячейки, каждая из которых может находиться в одном из конечного множества состояний (алфавите состояний). Алфавит состояний определялся двумя параметрами: типом клетки  $S$ , расположенной в данной ячейке, и ее ориентацией на плоскости  $V$ . Природа клетки для рассматриваемого процесса могла быть трех типов:  $S_0$  – элюент (далее – пустые ячейки);  $S_1$  – молекула активного вещества с сольватным окружением (далее – подвижные клетки);  $S_2$  – неподвижная фаза системы – жесткие стенки пор аэрогеля (далее – неподвижные клетки). Молекулярная диффузия моделировалась синхронным поворотом блоков  $2 \times 2$  на угол  $\pi/2$  по часовой стрелке (clockwise – cw) или против часовой стрелки (counterclockwise – ccw), либо остается в прежнем положении (unmoved – um) с вероятностями  $P_{cw}$ ,  $P_{ccw}$  и  $P_{um}$

соответственно. Каждая итерация состояла из двух полуитераций: поворота блоков чётного и нечётного разбиений.

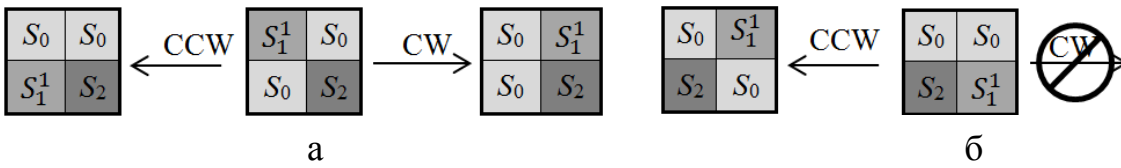


Рис. 10 Варианты поворотов блоков при наличии в блоке

подвижных и неподвижных клеток: а – все варианты поворота возможны;

б – неподвижная клетка препятствует повороту по часовой стрелке

Для учёта межмолекулярных взаимодействий, в расчёте вероятностей поворотов учитывались энергетический и энтропийный эффекты. При предположении локального равновесия блоков, вероятности поворота каждого из них могут быть выражены следующим образом:

$$P_i = \frac{e^{-\frac{F_i}{RT}}}{Z},$$

где  $i$  – один из вариантов поворота (“ $cw$ ”, “ $ccw$ ” или “ $um$ ”),  $F_i$  – свободная энергия блока после поворота  $i$ ,  $Z$  – статистическая сумма, рассчитанная следующим образом:

$$Z = e^{-\frac{F_{um}}{RT}} + e^{-\frac{F_{cw}}{RT}} + e^{-\frac{F_{ccw}}{RT}}.$$

В общем случае, вероятности поворотов различны, и наиболее вероятен тот, который соответствует минимуму энергии.

В соответствии с методологией КА, выбор нового состояния блока должен происходить на основе оценки ближайшего окружения, поэтому  $F_i$  зависит лишь от состояний ближайших соседних ячеек:

$$F_i = \sum_{j=1}^4 \sum_{k \in \mathbb{N}} f_{jk},$$

где первое суммирование учитывает все клетки в блоке, а второе – все блоки ближайшего окружения (окрестности блока  $\mathbb{N}$ ). Матрица энергий взаимодействия  $f_{jk}$  между различными типами клеток является симметричной и отражает все возможные взаимодействия в системе. Энергии взаимодействия могут быть выражены как суммы энергетического и энтропийного эффектов:

$$f_{jk} = \varepsilon_{jk} - T s_{jk}.$$

Данное выражение соответствует энергии Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .

Для учёта направленности движения соответствующий член был включён в расчёт вероятности:  $F'_i = F_i + \delta F_{flow}$ .

Если поворот блока перемещает молекулу активного вещества в направлении движения, то такой поворот является предпочтительным и  $\delta = 1$  в противном случае,  $\delta = 0$ ,  $F_{flow}$  задаёт энергию движения потока.

Таким образом, все передвижения молекул моделируются только поворотами блоков, и вероятности этих поворотов зависят только от ближайшего окружения.

В результате моделирования хроматографической колонки, изменяя температуру при фиксированных значениях  $\varepsilon_{jk}$  и  $S_{jk}$  и измеряя время выхода вещества из колонки (время удерживания  $t_R$ ), были рассчитаны факторы удерживания  $k' = (t_R - t_0)/t_0$  и построены графики Вант-Гоффа в координатах  $\ln k' - T^{-1}$ . Полученные графики сравнивались с экспериментальными данными, которые обычно используются для определения энтальпии и энтропии адсорбции:

$$\ln k' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} - \ln \beta$$

где  $\beta$  - отношение объёма подвижной фазы к объёму неподвижной фазы.

Для вычислительных экспериментов был выбран срез структуры, сгенерированный методом слабоперекрывающихся сфер. Размер колонки – 100x2000 ячеек, размер ребра ячейки – 1 нм. Сравнение результатов эксперимента с результатами моделирования показано на рис. 11.

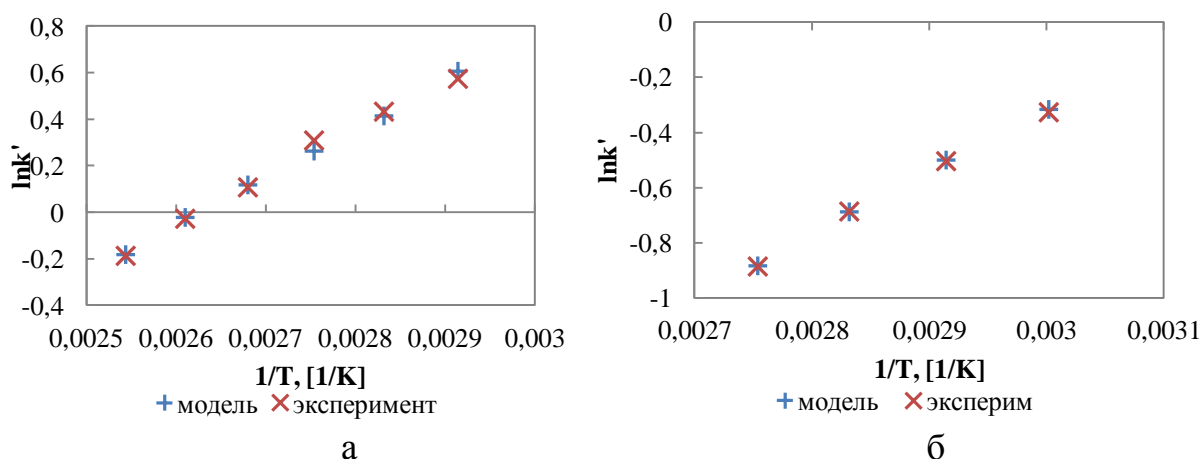


Рис. 11. Сравнение результатов эксперимента с результатами моделирования

Вычислительные эксперименты показывают, что параметры клеточного автомата можно определять из результатов быстрых экспериментов и в дальнейшем использовать для моделирования сложных адсорбционных процессов, происходящих в аэрогелях.

## Результаты и выводы

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

- Применена методология высокопроизводительных (параллельных) вычислений для моделирования структур аэрогелей и исследования их свойств.
- Развита теоретическая постановка и реализованы алгоритмы для генерации трёхмерных структур высокопористых материалов.
- Разработана визуализация полученных структур.
- Разработан алгоритм определения распределения пор по размерам для трёхмерных моделей.
- Развита теория клеточных автоматов и дополнены правила перехода в клеточных автоматах с окрестностью Марголуса (КАМ) для моделирования процесса сверхкритической хроматографии. Впервые учтены энтальпийный и энтропийный члены в энергетических взаимодействиях клеток. Введена неравнозначность сторон для учёта функциональных групп.
- Получены расчётные хроматограммы для системы нафталин-сверхкритический диоксид углерода-аэрогель.
- Определены параметры модели, с помощью которых получено количественное согласие между экспериментальными и модельными значениями коэффициентов удерживания.

## Список публикаций по теме диссертации

1. Колнооченко А.В., Гуриков П.А. Трёхмерные клеточные автоматы для моделирования структурообразования гелей. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» / РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва. 2008. Том XXII. №1. С. 29–33.
- 2. Гуриков П.А., Колнооченко А.В., Меньшутина Н.В. Модель высвобождения активных веществ из нанопористых тел. // Программные продукты и системы. 2009. №1. С. 64–67.**
3. Gurikov P., Kolnoochenko A., Menshutina N.. 3D cellular automata for simulation of the drug release from micro- and nanoporous materials // Proceedings of the 29th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology (ACHEMA). 2009. 11–15 May.
4. Гуриков П.А., Колнооченко А.В., Меньшутина Н.В. Модель диффузионного высвобождения активных веществ из нанопористых тел // Тезисы докладов 2-й

- Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». 2009. МИФИ. Москва. С. 121–122.
5. Гуриков П.А., Колнооченко А.В., Меньшутина Н.В. Модель высвобождения активных веществ из нанопористых материалов // Сборник трудов 22-й Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ-22). Псков. 2009. Т. 9. С. 110–114.
6. Гуриков П.А., Колнооченко А.В., Меньшутина Н.В. Моделирование структур аэрогелей и процессов высвобождения активных веществ. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» / РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва. 2009. Том XXIII. №1. С. 66–72.
7. Gurikov P., Kolnoochenko A., Menshutina N. 3D reversible cellular automata for simulation of the drug release from aerogel-drug formulations // Computer Aided Process Engineering. 2009. V. 26. pp. 943–947.
- 8. Гуриков П. А., Колнооченко А. В., Меньшутина Н. В. Моделирование структуры пористого тела и диффузии в нем активных веществ // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». 2009. № 12. С. 131–132.**
- 9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009610871 // Программа генерации пористых структур абстрактными методами.**
- 10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009610872 // Программа генерации пористых структур на основе клеточных автоматов.**
- 11. Колнооченко А.В., Ершова А.Н., Гуриков П.А., Меньшутина Н.В. Аэрогели - новые перспективные материалы // "Химическая промышленность сегодня", 2011, №11, с. 31-36**
12. Kolnoochenko A., Gurikov P., Menshutina N. General-purpose graphics processing units application for diffusion simulation using cellular automata. Computer Aided Chemical Engineering 2011. V. 29. pp. 166–70.
13. Ivanov S., Troyankin A, Gurikov P., Kolnoochenko A., Menshutina N. 3D cellular automata for modeling of spray freeze drying process. // Computer Aided Chemical Engineering 2011. V. 29. pp. 136–40.
- 14. Меньшутина Н.В., Колнооченко А.В., Матасов А.В. Подходы к моделированию аэрогелей и процессов, протекающих в СКФ-реакторах // Естественные и технические науки — 2013 — №1, с. 292–296.**
- 15. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013612121 // Программа расчета диффузии в аэрогелях (CA Chromo).**
- 16. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013611549 // Программный комплекс для моделирования структурообразования Нанострукт (Nanostruct).**