

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Стохастическое моделирование наноразмерных систем

УДК 691-022.532, 004.451.45

КОРОЛЕВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, проф., директор научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии»;

СМИРНОВ Владимир Алексеевич, канд. техн. наук, доц., ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии»;

ИНОЗЕМЦЕВ Александр Сергеевич, аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов. *Московский государственный строительный университет, Россия*

KOROLEV Evgenij Valerjevich, Doctor of Engineering, Professor, Director of the Research and Educational Center «Nanotechnology»;

SMIRNOV Vladimir Alexeevich, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Leading Research Officer of the «Nanotechnology» Research and Educational Center;

INOZEMTCEV Alexander Sergeevich, Postgraduate of the Department of Binders and Concretes. *Moscow State University of Civil Engineering, Russian Federation*

ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ¹

DYNAMIC SIMULATION OF NANOSCALE SYSTEMS¹

Исходя из целевого масштабного уровня, показана возможность применения метода частиц. Для поставленной задачи – моделирования структурообразования наномодифицированного связующего – разработаны модель и алгоритмы численного исследования. Обоснована необходимость реализации алгоритмов в авторском программном обеспечении. Реализация выполнена для вычислительных систем с общей памятью.

Considering the target scale level the applicability of the molecular dynamics for modeling of the nanoscale systems is shown. For the selected goal – to model the structure formation of nanomodified binder – both the model and simulation algorithms have been formulated. Necessity of the proposed algorithm's implementation in novel software has been evinced. Such implementation has been performed for the SMP systems.

Ключевые слова: наноразмерная система, метод частиц, параллельные вычисления.

Key words: nanoscale system, molecular dynamic, parallel computation.

¹ Работа подготовлена при поддержке ГК 16.518.11.7080 от 26.08.2011 г.

Статус математического моделирования как «третьего метода познания» в настоящее время общепринят. В большинстве областей науки и техники средства математического моделирования занимают равноправное положение вместе с теорией и экспериментом.

Натурные исследования наноразмерных системами подчас являются дорогостоящими и осложняются специфическими для данного масштабного уровня требованиями к измерительному оборудованию. В частности, многие методы вносят в процесс измерения недопустимые искажения: зонд атомно-силового микроскопа может необратимо изменить поверхность объекта, а интенсивное излучение осветителя оптического микроскопа может вызвать нежелательные фазовые переходы.

Использование инструментария математического моделирования – предпосылка получения качественно новых результатов в прорывных областях, связанных с разработкой наномодифицированных и наноструктурированных строительных композитов. Актуальность разработки методов моделирования наноразмерных систем обусловлена устойчивым повышенным интересом к свойствам и областям практического использования указанных систем.

Выбор методов, алгоритмов и инструментальных средств моделирования в первую очередь определяется масштабным уровнем, представляющим для исследователя наибольший интерес. На нижнем масштабном уровне (менее 10 нм) для исследования удастся привлечь модели, полученные из первых принципов, однако при переходе к следующему масштабному уровню – 10...100 нм – эти модели постепенно теряют вычислительную пригодность [1]. Начиная с этого масштабного уровня, становится целесообразным применение метода частиц.

Термин «метод частиц» является собирательным для большой группы методов, оперирующих с системами дифференциальных уравнений основного закона динамики. Многочисленные модификации метода частиц, ориентированные на моделирование наноразмерных систем, называются методами молекулярной динамики. Эти методы привлекают в тех случаях, когда интерес представляет не только установившееся состояние, но и эволюция нанообразований, а также фазовые переходы в наноразмерных областях.



Особенностью связующего, наполняемого тонкодисперсным материалом, к поверхности частиц которого привит (или иным образом перераспределен из вяжущего в массиве) наномодификатор, является наличие сравнительно больших тангенциальных сил, возникающих при взаимных перемещениях структурных элементов верхнего масштабного уровня (микроструктуры строительного композита). Необходимость учета указанных сил затрудняет использование известных программных пакетов молекулярной динамики.

В ряде работ (например, [2, 3]) исследуемая дисперсная система представлена моделью

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - k_i (\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{v}_i) = -\nabla U_i, \quad i = \overline{1, N}, \quad (1)$$

где m_i – масса i -й частицы; $\mathbf{r}_i = (x_i; y_i; z_i)$ – ее координаты; k_i – коэффициент, определяемый диссипативными свойствами дисперсионной среды; \mathbf{v}_i – скорость дисперсионной среды в точке \mathbf{r}_i ; $\nabla = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ – оператор Гамильтона; U_i – потенциал в точке \mathbf{r}_i (зависящий от характеристик дисперсионной среды, а также от характеристик и взаимного расположения всех остальных частиц системы).

При решении некоторых задач система обыкновенных дифференциальных уравнений (1) может быть записана в форме, допускающей аналитическое решение. Так, в работе [4] при исследовании характерных параметров процесса кластерообразования выполнено аналитическое исследование модели (1) для ряда предельных ситуаций (значительное межчастичное расстояние, однородное взаимное расположение, пренебрежимо малая вязкость дисперсионной среды).

В общем случае система (1) аналитического решения не допускает. Ее левая часть, являющаяся разностью сил инерции и вязкого трения, неизменна по форме. Потенциал парного взаимодействия обычно определяют выражением с заданным числом минимумов, соответствующих положениям равновесия.

В частности, он может быть принят в виде

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{12}} - \frac{\beta}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^6}, \quad \alpha > 0, \beta > 0, \quad (2)$$



где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ – координаты частиц.

Выражение (2) содержит два независимых параметра, численные значения которых зависят от:

- расстояния $r_m = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$, соответствующего положению равновесия, для которого $\nabla U|_{r=r_m} = \mathbf{0}$;
- глубины потенциальной ямы $U_m = -U(r_m)$.

Как глубина потенциальной ямы, так и расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии, определяются на основе анализа физико-химических процессов в дисперсной системе.

В [4] для определения расстояния r_m был использован энергетический подход. Получено выражение

$$r_m = \frac{\sigma \cos \theta}{RT} \frac{M}{\rho}, \quad (3)$$

где θ – краевой угол смачивания; M – молекулярная масса вяжущего; σ – поверхностное натяжение вяжущего; ρ – плотность вяжущего; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Потенциал в правой части (1) можно записать в виде

$$U_i = U_{i,b} + U_{i,g} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U_{ij,p}, \quad (4)$$

где $U_{i,b}$ – потенциал взаимодействия с границами; $U_{i,g}$ – гравитационный потенциал; $U_{ij,p}$ – потенциал парного взаимодействия; N – число частиц.

Учет влияния наномодифицированного наполнителя может быть произведен параметрами выражения потенциала парного взаимодействия. Последний в наиболее общей ситуации выбирается в виде Леннарда–Джонса

$$U(r_{ij}) = U_0 \left(\left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (5)$$

где r_{ij} – расстояние между поверхностями частиц; U_0 – характерная энергия взаимодействия; r_m – расстояние, соответствующее положению равновесия.

Для описания эволюции дисперсных систем, между частицами которых действуют силы отталкивания, можно использовать (5) при сохранении только первого слагаемого.

Выбор потенциала взаимодействия с границами области должен обеспечивать финитный характер движения частиц.

Полагая скорость частицы $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$ в качестве новой переменной, систему (1) можно записать как $6N$ обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{x}_i = v_{i,x} \\ \dot{y}_i = v_{i,y} \\ \dot{z}_i = v_{i,z} \\ \dot{v}_{i,x} = \frac{1}{m_i} \left(k(v_{i,x} - V_x) - \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad i = \overline{1, N}, \\ \dot{v}_{i,y} = \frac{1}{m_i} \left(k(v_{i,y} - V_y) - \frac{\partial U}{\partial y} \right) \\ \dot{v}_{i,z} = \frac{1}{m_i} \left(k(v_{i,z} - V_z) - \frac{\partial U}{\partial z} \right) \end{array} \right. \quad (6)$$

где N – число частиц.

С целью исключения операции разностного дифференцирования по пространству вместо потенциала U следует использовать модуль силы парного взаимодействия (действующей вдоль прямой, соединяющей центры i -й и j -й частиц), модуль силы взаимодействия с границей области (действующей вдоль проходящей через i -ю частицу нормали к границе области), силу тяжести и силу вязкого трения

$$\mathbf{F}_{i,e} = 6\pi\eta' R_i (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{r}}_i), \quad (7)$$

действующую со стороны дисперсионной среды.

Система (6) примет вид:



Е.В. КОРОЛЕВ и др. Стохастическое моделирование наноразмерных систем

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{g} + \frac{1}{m_i} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij,f} + \mathbf{F}_{i,b} + \mathbf{F}_{i,e} \right) \end{cases} \quad (8)$$

Ее можно представить в форме

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t), \quad (9)$$

где $\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$ – радиус-вектор системы частиц в $6N$ -мерном фазовом пространстве.

Учет сил вязкого трения, действующих на частицу верхнего структурного уровня со стороны ближайших таковых, окруженных слоями наномодифицированного связующего, может быть выполнен следующим образом. Пусть частицы (полидисперсные сферы) окружены слоями толщины d_g .

Примем, что искомая сила $\mathbf{F}_{ij,f}, j = \overline{1, N}$, подчиняется закону вязкого трения Ньютона и отлична от нуля в случае ненулевой площади S_{ij} , по которой перекрываются окружающие частицу слои. Для площади S_{ij} имеем

$$S_{ij} = \pi h^2, \quad (10)$$

$$\begin{cases} d_i + d_j = d, d_i^2 + h^2 = r_i^2, d_j^2 + h^2 = r_j^2 \\ d = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ r_i = R_i + d_g \\ r_j = R_j + d_g \end{cases} ; \quad (11)$$

$$h^2 = r_i^2 - d_i^2 = r_i^2 - \frac{1}{4d^2} (r_i^2 - r_j^2 + d^2)^2; \quad (12)$$

$$S_{ij} = \pi \left((R_i + d_g)^2 - \frac{1}{4d^2} \left((R_i + d_g)^2 - (R_j + d_g)^2 + (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \right)^2 \right), \quad (13)$$

где $\mathbf{r}^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = r^2$ – скалярный квадрат.

Сила $\mathbf{F}_{ij,f}$ действует в плоскости сечения S_{ij} и пропорциональна проекции $\mathbf{v}_{i,t}$ скорости частицы \mathbf{v}_i на плоскость сечения:

$$\mathbf{F}_{ij,f} = -\frac{S_{ij}\eta\mathbf{v}_{i,t}}{r_{ij} - R_i - R_j}. \quad (14)$$

Искомая тангенциальная сила – проекция $\mathbf{v}_{i,t}$ – равна

$$\mathbf{v}_{i,t} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{i,n}, \quad (15)$$

где

$$\mathbf{v}_{i,n} = (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_{ij,0})\mathbf{r}_{ij,0}, \quad (16)$$

$$\mathbf{r}_{ij,0} = \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \quad (17)$$

– орт вектора $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, соединяющего центры j -й и i -й частиц.

Предложенные алгоритмы моделирования реализованы в переносимом (платформы POSIX – FreeBSD, Solaris, Linux – и Microsoft NT – Windows NT 4.0...Windows 7) модульном автономном программном обеспечении. Переносимость достигается на уровне исходного кода, посредством изоляции платформенно-зависимых функций в каркасную библиотеку с минимальной необходимой функциональностью [5].

На платформе Microsoft NT вычислительное ядро может быть дополнено графическим интерфейсом пользователя. Блок интерфейса взаимодействует с ядром посредством текстовых заданий, записанных на проблемно-ориентированном алгоритмическом языке описания систем частиц.

Исполнение вычислительного ядра начинается с синтаксического разбора командной строки, в которой пользователем (возможно, посредством интерфейсного блока) передается имя управляющего задания. Расчетное задание содержит текстовое описание моделируемой системы, в котором определены общие параметры системы (число частиц – полидисперсных сфер, распределение частиц по размерам и плотности), начальные условия (пространственное распределение частиц), расположение и вид границ, вид функций парного взаимодействия и взаимодействия с границами, численные значения параметров, входящих в выражения для функций взаимодействия.

Перед первым вызовом процедуры вычисления правой части (9) треугольные матрицы (размера $N \times N$) расстояний и сил разбиваются на линейные блоки. Число блоков совпадает с числом вычислительных ядер (произведение числа центральных процессоров на число ядер в центральном процессоре использованной платформы). Инициализацию параллельного планировщика завершает создание потоков исполнения и вспомогательных объектов блокировки и ожидания. В момент создания нитям исполнения передаются аргументы, однозначно идентифицирующие элементы блока, подлежащие обработке в соответствующей нити.

При каждом вызове процедуры вычисления правой части системы (9) происходит освобождение объектов блокировки; в нитях выполняется расчет сил парного взаимодействия (в т.ч. – учет тангенциальных сил для частиц, находящихся по отношению друг к другу на расстоянии меньше некоторого предельного), по завершению которого из нитей объекты блокировки устанавливаются в закрытое состояние. Нити ожидают их освобождения при следующем вызове процедуры вычисления правой части, в основной нити выполняется нахождение сил взаимодействия с границами и дисперсионной средой.

В процессе моделирования регистрируются статистические оценки энергетических и топологических показателей дисперсной системы. Результаты численного эксперимента представляются вычислительным ядром в csv-формате и на интерпретируемом языке пакета 3DS MAX, который на платформе Microsoft NT может быть использован для визуализации пространственных конфигураций исследуемой системы.

Контакты
Contact information

e-mail: korolev@nocnt.ru
e-mail: smirnov@nocnt.ru

Библиографический список:

1. *Смирнов В.А., Королев Е.В., Иноземцев С.С.* Стохастическое моделирование наноразмерных систем // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. № 1. С. 6–14.
URL: <http://nanobuild.ru> (дата обращения: 15.03.2012).
2. *Королев Е.В.* и др. Модель парного взаимодействия структурных элементов композиционного материала // Актуальные вопросы строительства. Вторые Соломатовские чтения. Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева. 2003. С. 97–100.
3. *Королев Е.В.* и др. Моделирование эволюции лиофобных дисперсных систем // Изв. вузов. Строительство. 2004. № 1. С. 40–47.
4. *Прошин А.П.* и др. Динамические модели при исследовании кластерообразования в композиционных материалах. Предельные системы // Изв. вузов. Строительство. 2003. № 3. С. 32–38.
5. Каталог разработки каркасной библиотеки LibV. URL: <http://www.libv.org> (дата обращения 15.03.2012).

References:

1. *Smirnov V.A., Korolev E.V., Inozemtcev S.S.* Stochastic simulation of nanoscale systems // Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. Moscow: CNT «Nanostroitelstvo». 2012. № 1. PP. 6–14.
URL: <http://nanobuild.ru> (accessed 15.03.2012) (in Russian).
2. *Korolev E.V.* et al. Binary interaction model of composite's structural elements // Current problems of construction. Solomatov Second conference. Saransk: Ogarev MSU. 2003. PP. 97–100 (in Russian).
3. *Korolev E.V.* et al. Modeling of the liophobic disperse systems // Izvestija Vuzov. Stroitelstvo. 2004. № 1. PP. 40–47 (in Russian).
4. *Proshin A.P.* et al. Application of dynamic models for the investigation of cluster forming in composites. Critical systems // Izvestija Vuzov. Stroitelstvo. 2003. № 3. PP. 32–38 (in Russian).
5. Directory of the LibV framework library development. URL: <http://www.libv.org> (accessed 15.03.2012).