



УДК 004.942 + 669-154

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

¹Воронова Л.И., ²Григорьева М.А., ¹Воронов В.И.

¹ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, e-mail: lvoronova@hse.ru;

²ГОУ ВПО «Российский государственный гуманитарный университет», Москва

Представлен разработанный авторами метод математического моделирования неоднородной структуры среднего порядка (наноструктуры) многокомпонентных шлаковых расплавов, интегрирующий подходы полимерной теории и теории графов. В основе метода лежит модель обобщенных дескрипторов для неоднородной графовой сети, применяющаяся к результатам МД-моделирования фазовой траектории системы многих частиц. Также представлен алгоритмический метод выделения областей Шлегеля, обеспечивающий существенное ускорение расчетов. Приведены практически значимые результаты моделирования структуры и свойств бинарной системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, полученные с помощью описанных методов в ИИС «MD-Slag-Melt».

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, МД, многокомпонентные шлаковые расплавы, модель наноструктуры, ИИС, программный комплекс, физико-химические свойства

NANOSTRUCTURE COMPUTER MODELING METHODS DEVELOPMENT FOR MULTICOMPONENT SLAG MELTS

¹Voronova L.I., ²Grigorjeva M.A., ¹Voronov V.I.

¹National Research University- Higher School of Economics, Moscow, e-mail: lvoronova@hse.ru;

²Russian State University for the Humanities, Moscow

The author's method of the inhomogeneous middle order structure (nanostructure) mathematical modeling is presented. It is applied to molecular-dynamic modeling results of multicomponent oxide melts and it integrates approaches of the polymeric theory and graph theory. The method uses the generalised descriptor model in graph network. Also the Shlegel areas separation method providing essential speedup calculation is described. The practically significant results of modeling structure for $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system are given, got by means of described methods in RIS «MD-Slag-Melt».

Keywords: molecular-dynamic modeling, MD, multi-component slag melt, nanostructure model, RIS, physicochemical properties

Создание новых материалов с заданным и управляемым комплексом свойств является приоритетным научным направлением. Для металлических материалов эти свойства во многом определяются характеристиками жидких фаз металла и шлака и закономерностями обменных взаимодействий на границе их раздела. Основой большинства металлургических шлаков, являются многокомпонентные оксидные расплавы, являющиеся важными объектами исследования в физической химии.

Эти расплавы относятся к типу неупорядоченных сильновзаимодействующих ионно-ковалентных полимеризующихся систем, большинство свойств которых является *структурочувствительными*. Синтез новых металлических материалов может быть эффективно осуществлен лишь на основе знания зависимостей физико-химических свойств оксидов и их структурных особенностей. В данной предметной области имеется большой разрыв между возможностями теории и эксперимента. Этот разрыв с успехом заполняет компьютерный эксперимент, часто оказывающийся единственным способом изучения протекающих процессов и явлений. Поэтому построение

методов и моделей для компьютерного моделирования, развивающих теоретический фундамент физической химии и расширяющих класс практически важных результатов численного эксперимента, является крайне актуальным.

Целью являлась разработка методов компьютерного моделирования наноструктуры многокомпонентных оксидных расплавов, интегрирующих подходы полимерной теории и теории графов, с использованием результатов молекулярно-динамического моделирования фазовых траекторий системы многих частиц и их применение в информационно-исследовательской системе «MD-Slag-Melt» для расчета практически важных свойств.

Современные молекулярно-динамические (МД)-пакеты (LAMMPS, HyperChem, XMD и др.) [5] позволяют проводить компьютерные эксперименты для систем, содержащих миллионы частиц, используя высокоскоростные параллельные вычисления. Как правило, в результате получают файлы координат и скоростей, размером в несколько гигабайт, по которым путем статистической обработки строят функции радиального распределения, а также некоторые термоди-



намические параметры (температура, давление, теплоемкость) и коэффициенты диффузии.

Для реальных нужд существенно важны транспортные свойства, которые являются структурочувствительными. Однако моделирование многокомпонентных оксидов значительно затрудняют специфические особенности (большие значения вязкости, характер электро- и теплопроводности, экспоненциальная зависимость коэффициентов переноса от температуры), которые связаны со структурной неоднородностью среднего порядка и медленно развивающимися процессами, происходящими между полианионными комплексами, объединяющимися от нескольких до сотен или тысяч частиц с ионно-ковалентными связями.

Для решения задач моделирования структуры и свойств шлаковых расплавов разработан программный комплекс с удаленным доступом – информационно-исследовательская система (ИИС) «MD-SLAG-MELT» [1]. ИИС содержит систему классов математических методов и моделей, обеспечивающих комплексное моделирование расплава, в том числе модели межчастичного взаимодействия [4], молекулярно-динамическую модель, модели структуры, модели физико-химических свойств.

Для теоретического обоснования и предсказания поведения и свойств исследуемых систем на основе данных **МД-эксперимента** необходимо расширение класса моделей структуры до моделей, описывающих особенности структуры среднего порядка (наноструктуры). Это требует разработки математического формализма, обобщающего уже существующие модели на неоднородный уровень, совокупности специфических вычислительных методов и алгоритмов высокого уровня сложности.

Ниже описывается формализм разработанного автора метода для описания структуры многокомпонентной ионно-ковалентной оксидной системы по результатам молекулярно-динамического моделирования, интегрирующего подходы полимерной теории и теории графов.

- *характеристические (структурообразующие)* $\{v_i^k(kf \cdot r)\}$ при

$$d \langle type = S, k_{max} > 0, k_{curr} \geq 0, s = \langle type = O \rangle, i, r, kf \rangle;$$

- *модифицирующие* $\{m_i^k(kf \cdot r)\}$ при

$$d \langle type = M, k_{max} > 0, k_{curr} \geq 0, s = \langle type = O \rangle, i, r, kf \rangle;$$

- *однородные* $\{o_i^k\}$ при

$$d \langle type = O, k_{max} = \langle 0, 1, 2 \rangle, k_{curr} = \langle 0, 1, 2 \rangle, s = \langle type = S, M \rangle, i \rangle.$$

Метод моделирования неоднородной структуры среднего порядка на основе модели обобщенных дескрипторов в неоднородной графовой сети опирается на модель структуры расплава в терминах неоднородной графовой сети, с поэтапным наращиванием сложности отображения от выделения разнородных графовых вершин, описывающих исследуемые в модельном кубе объекты, до формирования компонент связности и количественной оценки структурочувствительных характеристик. Сначала выделим основные этапы метода, а затем более подробно опишем содержание каждого:

- 1) построение множеств вершин на основе неоднородного дескриптора;
- 2) выделение звезд характеристических вершин;
- 3) формирование связных графов «второго уровня»;
- 4) поиск минимальных замкнутых контуров в связных графах «второго уровня»;
- 5) формирование модели структурочувствительных свойств.

Построение множеств вершин на основе неоднородного дескриптора. Изначально, на этапе построения множеств графовых вершин, строится неоднородный дескриптор d , содержащий элементы, описывающие описание структуры в терминах полимерной модели и сведений об МД-эксперименте на теоретико-графовую нотацию:

$$d = \langle type, k_{max}, k_{curr}, s, i, r, kf \rangle,$$

где $type$ – тип вершины, k_{max} – максимально допустимая валентность вершины, k_{curr} – текущая валентность вершины, i – порядковый номер вершины, r – радиус координатной сферы вершины (или характерное расстояние между вершинами определенного типа), kf – скалирующий множитель, s – агрегатор, описывающий типы смежных вершин.

Множество объектов модельного куба разбивается на разнотипные подмножества графовых вершин по заданному неоднородному дескриптору. На первом этапе объекты разделяются на 3 подмножества вершин:



Однородные вершины в соответствии с каждым значением максимальной валентности подразделяются на *изолированные* $\{o_i^0\}$, *висячие* $\{o_i^1\}$ и *двухвалентные* $\{o_i^2\}$. К подмножеству вершин $\{o_i^2\}$ дополнительно применяется агрегатор s , описывающий тип и валентность смежной вершины. При $s = \langle type = M, k_{max} = 1 \rangle$, выделяется множество *однородных конечных двухвалентных* вершин $\{o_i^2\}$.

Модифицирующие вершины подразделяются на два типа в соответствии с валентностью: при $k_{max} = 1$ – *висячие модифицирующие вершины* $\{v_i^{k/1}(kf \cdot r)\}$; при $k_{max} > 1$ – *изолированные модифицирующие вершины* $\{v_i^{k/0}(kf \cdot r)\}$.

Этап построения вершин определяет степень неоднородности исследуемой структуры и является основой для её дальнейшего исследования методами теории графов.

Выделение звезд характеристических вершин. Следующим этапом является выделение звезд для всех характеристических $\{v_i^k(kf \cdot r)\}$ и модифицирующих вершин $\{m_i^k(kf \cdot r)\}$. Звезды являются структурными единицами среднего уровня и описывают связи между разнотипными множествами вершин графа.

В модельном кубе для каждой характеристической (и модифицирующей) вершины выделяется звезда $z(v_i^k(kf \cdot r))$, на концах которой могут находиться только вершины из множества однородных:

$$\begin{aligned} \forall v_i^k(kf \cdot r) \exists z(v_i^k(kf \cdot r)) = \\ = \cup \langle v_i^k(kf \cdot r), \{o_j^{(0,1,2)}\} \rangle, \end{aligned}$$

причем количество смежных вершин не должно превышать максимальную валентность $\sum \{o_j^{(0,1,2)}\} \leq k_{max}$, все они должны находиться в пределах радиуса первой координатной сферы r . Звезды являются базовыми компонентами построения связанных графов.

Формирование связанных графов «второго уровня». Одно из заданных условий метода предполагает, что звезды вершин могут объединяться в более крупные образования – связанные графы. С этой целью на множестве звезд вводится теоретико-графовая структура – граф «второго уровня» G , вершинами которого являются звезды вершин.

$$G = \{g_i\}, g_i = z(v_j^k(kf \cdot r)).$$

Две звезды $z(v_i^k(kf \cdot r))$ и $z(v_j^k(kf \cdot r))$ являются связными при совпадении однородных двухвалентных вершин

$$v_m^0 = v_n^0 : v_m^0 \in z(v_i^k(kf \cdot r)), v_n^0 \in z(v_j^k(kf \cdot r)).$$

На графе «второго уровня» происходит обобщение множеств разнотипных вершин и поиск компонент связности, характеризующих структурную сеть модельного куба. На основе выделенных связанных компонент проводится исследование разрывов структурной сети.

Поиск минимальных замкнутых контуров в связанных графах «второго уровня». Замкнутым контуром в связанном графе «второго уровня» $G = \{g_i\}$ является минимальная последовательность неповторяющихся связанных вершин, начальный и конечный элементы которой совпадают

$$Cycle_G = \{g_1, g_2, \dots, g_N\} : g_i \neq g_j, g_1 = g_N.$$

Замкнутые контуры описывает плоскостные кольца в графовой сети и являются одним из показателей неоднородности структуры.

Модель структурочувствительных свойств. Комплекс построенных характеристик – распределение звезд вершин, связанных графов и замкнутых маршрутов в них позволяет построить систему дескрипторов, отображающих физико-химические свойства расплавов. В модели структурочувствительных свойств выделено 2 блока параметров: функции распределения графовых вершин и скалярные структурные характеристики.

Функции распределения вершин связанных графов по элементам дескриптора d_G .

$$f_{d_G} = \sum_{i=1}^{n_{d_G}} \tau_i / k,$$

где f_{d_G} – доля связанных графов с одинаковым числовым значением дескриптора; k – количество конфигураций; n_{d_G} – количество связанных графов с одинаковым числовым значением дескриптора; τ_i – время жизни i -го связанного графа.

Скалярные структурные характеристики

1. Доли однородных вершин в модельной системе:

$$X_{\langle o^2, o^1, o^0 \rangle} = \frac{\sum N_{\langle o^2, o^1, o^0 \rangle}}{N_o \cdot N_{konf}}, N_{konf} - \text{полное}$$

число конфигураций.

2. Степень полимеризации системы

$$\alpha = \frac{N_{o^2}}{2 \cdot N_{v_i^k}}, \text{ константа полимеризации -}$$



$$K_p = X(O^2)X(O^0) / [X(O^1)]^2, \text{ где } X(O^n) -$$

доли разнотипных однородных вершин.

3. Энергии смешения оксидов, образующих расплав, изменения энтальпии и энтропии системы, активности участвующих оксидов: для сеткообразующего

$$a(v_i^k(kf \cdot r)) = K_p^2 \cdot X_{*(4)} / (X_{*(0^0)})^2$$

для модифицирующего $a(m_i^k(kf \cdot r)) = X_{O^0}$, где $X_{*(4)}$, $X_{*(0^0)}$ – соответственно относительные числа характеристических звезд вершин, содержащих k двухвалентных однородных вершин и изолированных однородных вершин к общему количеству графовых вершин в системе.

4. Доля замкнутых контуров в связанном графе

$$X_{Ring} = \sum_i v_i^k(kf \cdot r) \in ring_j / l,$$

где l – количество связанных графов.

Алгоритмизация метода. Для поиска звезд вершин разработан алгоритм выделения областей Шлегеля, существенно ускоряющий исследование особенностей графовой сети, за счет поиска смежных вершин для каждой структурообразующей вершины только в областях Шлегеля. Каждая вершина описывается номером, типом и координатами: $v_i^k(r) = [I_p, Type_p, x_p, y_p, z_p]$. Модельный куб разбит на нумерованные ячейки, ассоциированные с номерами однородных вершин, в них расположенных, с учетом граничных условий:

$$\forall O_j^{(0,1,2)} [I_j, x_j, y_j, z_j] \exists m_{O_j} [X_{O_j}, Y_{O_j}, Z_{O_j}]:$$

$$X_{O_j} = \frac{x_j}{r}, Y_{O_j} = \frac{y_j}{r}, Z_{O_j} = \frac{z_j}{r},$$

где x_j, y_j, z_j – координаты вершины; $[X_{O_j}, Y_{O_j}, Z_{O_j}]$ – номер ячейки.

Поиск идет по области Шлегеля, связанной с ячейкой центральной вершины, а также 26 смежных с ней ячеек.

$$M_{26}(m) = M_6(m) + M_{12}(m) + M_8(m),$$

где $M_6(m)$ – соседи по граням ячейки, $M_{12}(m)$ – соседи по ребрам ячейки, $M_8(m)$ – соседи по вершинам ячейки. Таким образом, можно утверждать, что

$$\phi(v_i^k(r)) = m_{[x,y,z]} + M_{26}(m_{[x,y,z]})$$

– область Шлегеля для вершины $v_i^k(r)$.

После выделения области Шлегеля для каждой характеристической вершины, осу-

ществляется поиск ближайших соседей, с ограничениями на валентность центральной вершины и радиус координационной сферы. Полученные звезды описываются номерами вершин.

В таблице приведены результаты тестирования алгоритмов поиска звезд методами простого перебора и выделением областей Шлегеля. Сложность алгоритма возрастает с увеличением количества неоднородных дескрипторов и составляет:

$$O(k \cdot (N_0 + (N - N_0) \cdot 27 / (L/r)^3)),$$

где k – количество конфигураций; N – количество вершин, N_0 – количество однородных вершин; L – длина модельного куба.

Результаты тестирования

Количество частиц	Простой перебор, с	Поиск в областях Шлегеля, с
500	0,08	0,11
1 000	0,15	0,18
2 000	0,58	0,38
4 000	2,3	0,83
5 000	3,6	0,97
10 000	15,7	2,4
20 000	89,5	6,3
40 000	594,9	19,8

Следующим этапом является выделение особенностей структуры среднего порядка, что обеспечивается методом исследования связности графов «второго уровня».

Алгоритм выделения кратчайших замкнутых маршрутов. На основе полученных характеристик о наличии связанных графов, каждый из которых описывается списками смежности вершин и временем жизни, осуществляется поиск минимальных замкнутых маршрутов, реализацией рекурсивного алгоритма поиска в ширину (BSF) на графе «второго уровня».

Пусть (g_1, g_2, \dots, g_p) – обход при поиске в ширину, а $D(g_i, j)$ – уровни обхода графа относительно вершины $g_i \dots g_{D(g_i, j)}$ – вершина, принадлежащая $D(g_i, j)$ уровню обхода графа. Тогда при обходе графа по j -й вершине условиями существования кольца являются: $g_{D(g_i, j)}^k = g_{D(g_i, j)}^t, k \neq t$ – при условии четного количества элементов в кольце, $g_{D(g_i, j)}^k = g_{D(g_i, j)}^{k-1}$ – при условии нечетного количества элементов.

При этом не учитываются кольца, являющиеся соединением двух и более соседних колец, что позволяет значительно

сократить время поиска минимальных колец, исключая более крупные образования. Разработанный алгоритм разбиения трехмерного пространства в модельном кубе и поиска ближайших соседей,

Разработанные методы и алгоритмы реализованы в ИИС «MD-Slag-Melt»[1]. Ниже приведены результаты моделирования системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ в диапазоне шести составов (0,4–0,6; 0,43–0,67; 0,5–0,5; 0,63–0,37; 0,74–0,26; 0,8–0,2), которая играет важную роль в металлургической и стекольной про-

мышленности. Температуры моделирования превышают на 30–50°C температуру плавления.

Метод построения графовых вершин позволяет рассчитать характеристики структуры ближнего порядка, в частности координационные числа (к.ч.) (рис. 1а) и валентные углы (рис. 1б), из которых следует, что к.ч. кремния практически не зависят от состава, а к.ч. натрия увеличиваются при уменьшении мольной доли оксида натрия в составе.

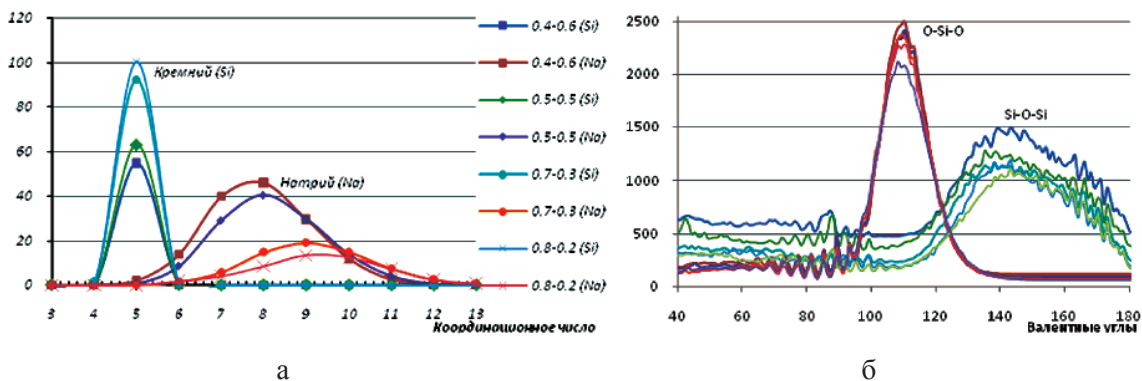


Рис. 1. Расчет характеристик структуры ближнего порядка:
а – координационные числа для Si и Na;
б – распределение валентных углов для O-Si-O и Si-O-Si

Углы O-Si-O в среднем равны 109°, что соответствует sp^3 -гибридизации. Углы Si-O-Si, т.е. углы между соседними структурными группами, лежат в пределах от 120 до 180°.

С помощью метода моделирования наноструктуры для всех составов получены функции распределения комплексных анионов, а также исследована их протяженная структура, компоненты связности, их время жизни и скалярные параметры.

Данные по распределению разных типов кислорода по составам говорят о том,

что концентрация свободного кислорода снижается до нуля при $N_{\text{SiO}_2} = 0,7$. Характер изменения содержания концевых и мостикового кислорода противоположен и свидетельствует об увеличении степени полимеризации системы при увеличении мольной доли оксида кремния, вплоть до непрерывной сетки. Этот процесс отражается на рис. 2, где приведены результаты распределений полианионных комплексов по типам и времени жизни.

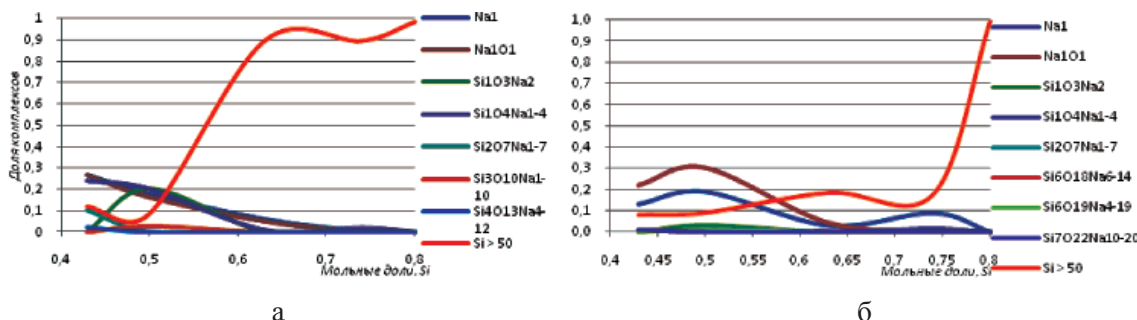


Рис. 2. Результаты обработки распределений вершин на всех конфигурациях:
а – доли комплексов; б – время жизни комплексов

Процесс полимеризации выражается в том, что базовые структурные группировки SiO_4 объединяются в полианионы нарастающей степени сложности. В разработанной модели структуры учтена особенность ато-

ма натрия, который присоединяется к концевым атомам кислорода в полианионах.

Образующиеся полианионные комплексы постоянно обновляются, так как время жизни даже крупных группировок (более



50 атомов кремния) в средней области составов не превышает 30 % общего времени моделирования. Это связано с миграцией атомов натрия.

Константа полимеризации уменьшается при увеличении содержания SiO_2 . При постепенной полимеризации оксида реакция преобразования мостикового и свободного кислорода в два концевых затрудняется, так как миграции ионов внутри сетки практически нет, а количество свободного кислорода уменьшается от состава к составу.

Выводы

В статье рассмотрен формализм методов для компьютерного моделирования структуры среднего порядка (наноструктуры) многокомпонентных оксидных расплавов, интегрирующий подходы полимерной теории и теории графов на основе данных молекулярно-динамического моделирования. Полученные теоретические результаты обладают научной новизной

Кроме того в статье приведены результаты применения описанных методов к моделированию бинарной системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, отражающие особенности процесса полимеризации и обладающие практической значимостью.

Список литературы

1. Воронов В.И., Воронова Л.И., Трофимова Л.А. Подсистема моделирования в обобщенной ионно-ковалентной модели ИИС «Шлаковые расплавы» // Свидетельство об отраслевой регистрации разработки N7062. Зарегистрировано в ОФАП 18.10.2006.
2. Воронова Л.И., Григорьева М.А. Выбор языка высокого уровня для реализации вычислительного приложения ИИС «Шлаковые расплавы» // Программные продукты и системы. – 2009. – №2. – С. 170–172.
3. Григорьева М.А., Воронова Л.И. Реализация web-приложения для ИИС «Шлаковые расплавы» // Программные продукты и системы. – 2010. – №1. – С. 109–112.
4. Трофимова Л.А., Воронова Л.И. Компьютерное моделирование межчастичного взаимодействия Me-O , где $\text{Me} = \text{Si, B, Al}$ в ионно-ковалентной модели // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2007. – № 2. – С. 76–81.
5. XMD (Molecular Dynamics for Metals and Ceramics). <http://xmd.sourceforge.net/>; LAMMPS. <http://lammps.sandia.gov/>, CHARMM. <http://www.charmm.org>.

Рецензенты:

Ивашко А.Г., д.т.н., профессор, зав. кафедрой информационных систем Института математики и компьютерных наук ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень;

Копыльцов А.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой информатики ГОУ ВПО РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 27.06.2011.