

## Развитие клеточно-автоматного подхода для моделирования структуры и свойств аэрогелей

И.В. Лебедев, e-mail: igor170491@yandex.ru  
А.В. Колнооченко, e-mail: korrektor@gmail.com  
Н.В. Меньшутина, e-mail: chemcom@muctr.ru

Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева

***Аннотация.** Предложены различные модели для создания цифровых копий экспериментальных образцов аэрогелей различной природы, разработанные с использованием клеточно-автоматного подхода. Полученные цифровые копии могут быть использованы для прогнозирования свойств аэрогелей, что позволит частично заменить натурные эксперименты вычислительными и, следовательно, снизить затраты при разработке новых аэрогелей с заданными свойствами.*

***Ключевые слова:** клеточные автоматы, моделирование, аэрогели, наноматериалы, пористые материалы.*

### Введение

Одними из перспективных материалов, которые находят широкое применение, являются аэрогели. Аэрогели относятся к классу высокопористых наноструктурированных материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Уникальные свойства аэрогелей такие, как низкая плотность, высокая удельная площадь поверхности, наличие в их структуре единой сети открытых пор позволяют успешно применять их в качестве носителей лекарственных средств, тепло- и шумоизоляторов, газовых фильтров, адсорбентов, радиаторов в черенковских детекторах.

В настоящее время задача разработки новых материалов, которые обладают заданными характеристиками является актуальной для многих областей науки и промышленности. Однако, выполнение этой задачи связано с проведением большого количества экспериментов для определения условий, при которых получаемые материалы будут обладать нужными свойствами. Это ведет к существенному увеличению затрат при разработке новых материалов.

Использование методов математического и компьютерного моделирования позволят уменьшить количество необходимых экспериментальных исследований. Они позволяют получать цифровые

копии реальных структур материалов, соответствующих экспериментальным, которые будут отражать основные качества и особенности исследуемых структур.

В данной работе был использован клеточно-автоматный подход при разработке моделей, которые позволяют получать цифровые структуры аэрогелей и рассчитывать их структурные свойства.

### **1. Клеточно-автоматный подход**

Одним из широко распространенных и эффективных подходов к моделированию структур и свойств материалов является клеточно-автоматное моделирование. Данный подход находит применение во многих областях науки таких, как микро- и макробиология, теория искусственного интеллекта, распределённые системы в условиях «информационного голодания», вычисления в среде с возможностью сбоев [1], при расчете термодинамических процессов: тепло- и массопереноса, химических реакций [2,3], газо- и гидродинамики [4] благодаря своей гибкости, универсальности, простоте правил эволюции системы.

Основная идея клеточно-автоматного подхода состоит в том, что исследуемая система разбивается на элементарные объемы - клетки. Клетки являются одинаковыми и в каждый момент времени имеют одно из заданного множества состояний. Клетки меняют свое состояние по локальным правилам перехода, то есть, их состояние зависит только от состояния соседних клеток. Это позволяет учитывать неоднородность структуры, когда состав и геометрия материала оказывает существенное влияние на его свойства. Правила перехода могут быть основаны на теоретических или статистических зависимостях.

Особенностью клеточных автоматов является простота и локальность правил эволюции исследуемой системы во времени. Они позволяют моделировать сложное поведение системы при относительно низких требованиях к вычислительным ресурсам. Кроме того, локальность правил перехода позволяет реализовывать клеточно-автоматные модели с использованием высокопроизводительных параллельных вычислений, что позволяет существенно ускорить проведение расчетов при моделировании.

### **2. Моделирование структур аэрогелей с использованием клеточно-автоматного подхода**

При исследовании пористых наноструктур таких, как аэрогели следует учитывать, что на их свойства сильно влияет неоднородность – в структуре присутствует как твердый каркас, так и поры различного диаметра.

Структура аэрогеля образуется в результате золь-гель процесса, в ходе которого, например, для неорганических аэрогелей, образуются первичные глобулы малого диаметра, которые затем агрегируют во вторичные глобулы и далее в более крупные кластеры.

Среди моделей, которые позволяют получить цифровую структуру пористого материала, образованную в результате теплового движения молекул и вызываемого ими броуновского движения широко применяются модели агрегации. Их основной идеей является имитация хаотического движения частиц структуры и их агрегации в единый пористый кластер. В качестве частиц, базовых элементов модели, могут выступать первичные глобулы, вторичные глобулы и более крупные кластеры. Модели агрегации разделяются на две группы по способу агрегации частиц: агрегация «частица-кластер» (particle-cluster aggregation, PCA) и агрегация «кластер-кластер» (cluster-cluster aggregation, CCA).

В группе моделей агрегация «частица-кластер» центр кластеризации (единичный кластер, частица, глобула) помещается на поле генерации, а остальные частицы (глобулы или более крупные образования) зарождаются в случайной точке на поле, где и начинается траектория их движения. Когда частица сталкивается с другой частицей или центром кластеризации, происходит агрегация, и частица становится частью кластера.

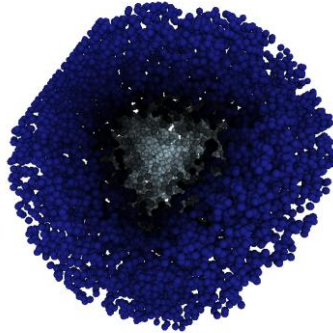
Особенность группы моделей "агрегация кластер-кластер" состоит в том, что все частицы (глобулы или кластеры) помещаются на поле генерации сразу. Все частицы движутся внутри поля. При столкновении друг с другом частицы агрегируются в один кластер, который также движется и может агрегировать с другими кластерами. Так происходит до тех пор, пока все частицы не агрегируют в единый кластер.

Модель агрегации, ограниченной диффузией (Diffusion-limited aggregation, DLA) является первой предложенной моделью агрегации. Она относится к классу моделей "частица-кластер". Модель была разработана Виттенем и Сандером в 1981 году.

Принцип работы данной модели заключается в следующем: на поле размещается неподвижная частица, которую называют «центром кластеризации». После этого в случайном месте поля генерируется новая частица, которая начинает хаотичное движение, которое продолжается до тех пор, пока частица не столкнется с центром кластеризации. В результате столкновения частица агрегирует с «центром кластеризации» в единую структуру. После каждого столкновения генерируются новые частицы, пока структура не достигнет заданного параметра (например, пористости).

Существует версия данной модели, когда на поле размещается не один, а несколько центров кластеризации. Такая модель называется агрегацией, ограниченной диффузией с множеством центров кластеризации - multiDLA.

Модели DLA и MultiDLA позволяют структуры, соответствующие внутренней структуре аэрогелей. На рисунке 1 представлен пример трехмерной цифровой структуры, полученной с помощью модели DLA.



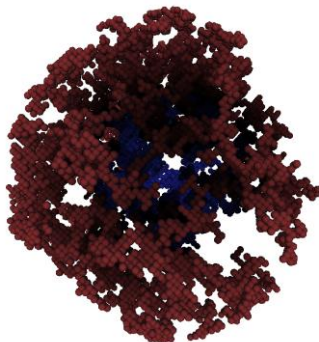
*Рис. 1.* Цифровая трехмерная структура аэрогеля, полученная с помощью модели DLA

Развитием модели DLA являлась модель агрегации, ограниченной реакцией (reaction-limited aggregation, RLA). RLA отличается от DLA тем, что глобулы агрегируют с центром кластеризации не при каждом столкновении, а с определенной вероятностью. Такое поведение моделирует отталкивание между частицами до того момента, когда будет достигнуто энергетически выгодное состояние [5].

Другой разновидностью моделей "частица-кластер" является баллистическая модель (Ballistic particle-cluster aggregation, BPCA). Здесь отличие от модели DLA состоит в том, что частицы меняют направление своего движения не на каждом шаге, имитируя броуновское движение, а двигаются по прямой до столкновения с центром кластеризации или с границей поля.

Дальнейшим развитием модели DLA являлась модель кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (diffusion-limited cluster aggregation, DLCA), которая относится к классу моделей "кластер-кластер". Суть работы модели состоит в том, что хаотично двигающиеся частицы аэрогеля, размещенные на поле, агрегируют сначала в более крупные кластеры, а затем в единую структуру.

На рисунке 2 приведен пример трехмерной структуры, полученной с помощью модели DLCA.



*Рис. 2.* Цифровая трехмерная структура аэрогеля, полученная с помощью модели DLCA

Как и в случае с моделями "частица-кластер" данная модель может быть реализована с различной вероятностью агрегации, кластер-кластерную агрегацию, ограниченную реакцией (reaction-limited cluster aggregation, RLCA) и с баллистической моделью движения частиц, баллистическую кластер-кластерную агрегацию (ballistic cluster-cluster aggregation, BCCA).

Рассмотренные выше модели имеют схожий принцип действия, но различные механизмы работы. Это позволяет подбирать модель для аэрогелей различной природы. Кроме того, эти модели легко модифицировать под конкретную задачу. Одним из вариантов развития агрегационных моделей является рассмотрение в качестве движущихся частиц не единичных клеток, которые считаются первичными глобулами, а группы клеток. Это открывает возможность для генерации структур, которые образованы преимущественно вторичными глобулами или глобулами разных размеров (что особенно характерно для гибридных и органических аэрогелей). Такой подход показал хорошие результаты при моделировании структур органических полиамидных аэрогелей [6].

### **3. Расчет свойств аэрогелей**

Аэрогель имеет гетерогенную структуру, состоящую из твердого каркаса и пор, заполненных воздухом. Его свойства, такие как теплопроводность и прочность напрямую зависят от структурных характеристик. Поэтому важной задачей является оценка соответствия

сгенерированных цифровых структур соответствующим экспериментальным образцам. Одним из важнейших структурных параметров аэрогеля является распределение его по размерам. Поэтому, в том случае, если распределение пор по размерам экспериментального образца и цифровой структуры будут одинаковыми, можно сделать вывод о соответствии структур друг другу.

Определить распределение пор по размеру цифровой структуры аэрогеля невозможно напрямую, поэтому для его оценки разработан отдельный метод геометрических построений.

Основная идея метода геометрических построений состоит в последовательных попытках заполнить свободное пространство заданной структуры пробными частицами (сферами) определённого радиуса. Вокруг каждой точки поля описывается сфера определенного диаметра. Если внутрь этой сферы попадает структура аэрогеля, то попытка считается неудачной. В противном случае объем внутри сферы помечается как занятый порой заданного диаметра. После проверки каждой точки поля диаметр сферы уменьшается на заданный шаг и попытки повторяются заново.

Результатом работы модели является список пар "диаметр поры"- "объем, занимаемый порами". Эти данные легко преобразовать в дифференциальную кривую распределения пор по размерам, которая используется в экспериментальных исследованиях.

На рисунках 3 и 4 представлены трехмерная цифровая структуры и экспериментальная и расчетные кривые распределения пор по размеру для гибридного кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля соответственно.

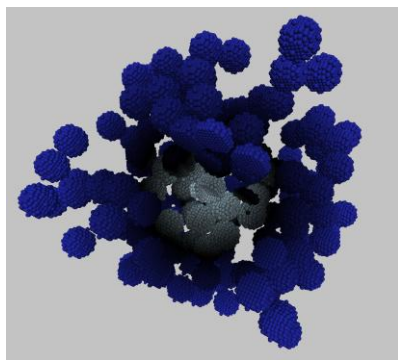
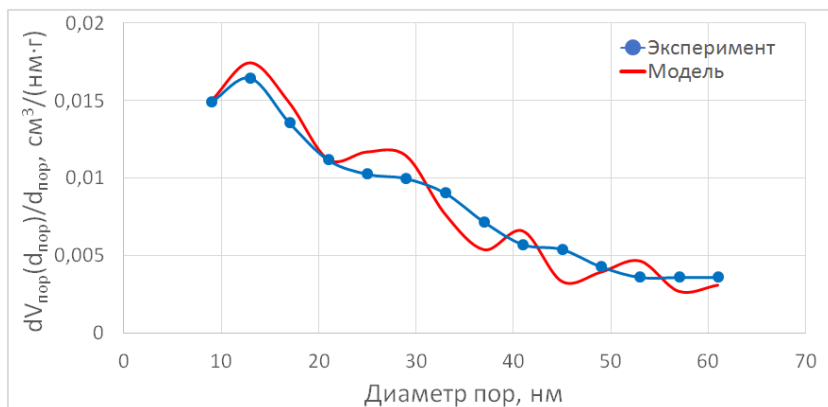


Рис. 3. Трехмерная цифровая структура кремни-резорцинол-формальдегидного аэрогеля



*Рис. 4.* Экспериментальная и расчетная кривые распределения пор по размерам

Отклонение расчетной кривой от экспериментальной не превышает 15%, что говорит о том, что цифровая структура соответствует экспериментальному образцу.

### Заключение

В работе были рассмотрены различные модели, реализованные с помощью клеточно-автоматного подхода. Предложенные модели позволяют генерировать цифровые структуры нанопористых материалов - аэрогелей и рассчитывать их структурные свойства.

Сгенерированные таким образом цифровые структуры могут быть использованы в дальнейшем в качестве входных параметров моделей для прогнозирования физических и физико-химических свойств аэрогелей таких, как теплопроводность и прочность. Это позволит существенно снизить количество необходимых натуральных экспериментов путем их частичной замены вычислительными. Это позволит снизить затраты и время разработки новых аэрогелей с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

### Литература

1. Поникаров М. В. Использование игр клеточных автоматов для синхронизации в распределённых системах/ М.В. Поникаров // Бизнес-Информатика. – 2008. – Т. 5. – №3. – С. 31 – 36.

2. Kier L. B. A Cellular Automata Model of Bond Interactions Among Molecules/ L. B. Kier // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2000. – V. 40. – № 5. – pp. 1285–1288
3. A cellular automata model of micelle formation/L.B. Kier [et. al.] // Pharm Res. – 1996. – V. 13. – № 9. – pp. 1419 – 1422
4. Бандман О. Л. Параллельная реализация клеточно-автоматных алгоритмов моделирования пространственной динамики/О.Л. Бандман // Сиб. журн. вычисл. матем. – 2007. – Т. 10. – №4. – С. 335–348
5. Meakin P. A historical introduction to computer models for fractal aggregates/P. Meakin //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1999. – V. 15. – №. 2. – pp. 97–117.
6. A Cellular Automata Approach for the Modeling of a Polyamide and Carbon Aerogel Structure and Its Properties/N.V. Menshutina [et. al.]// Gels. – 2020. – V 6(4). – №35. – pp. 1–17.