

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

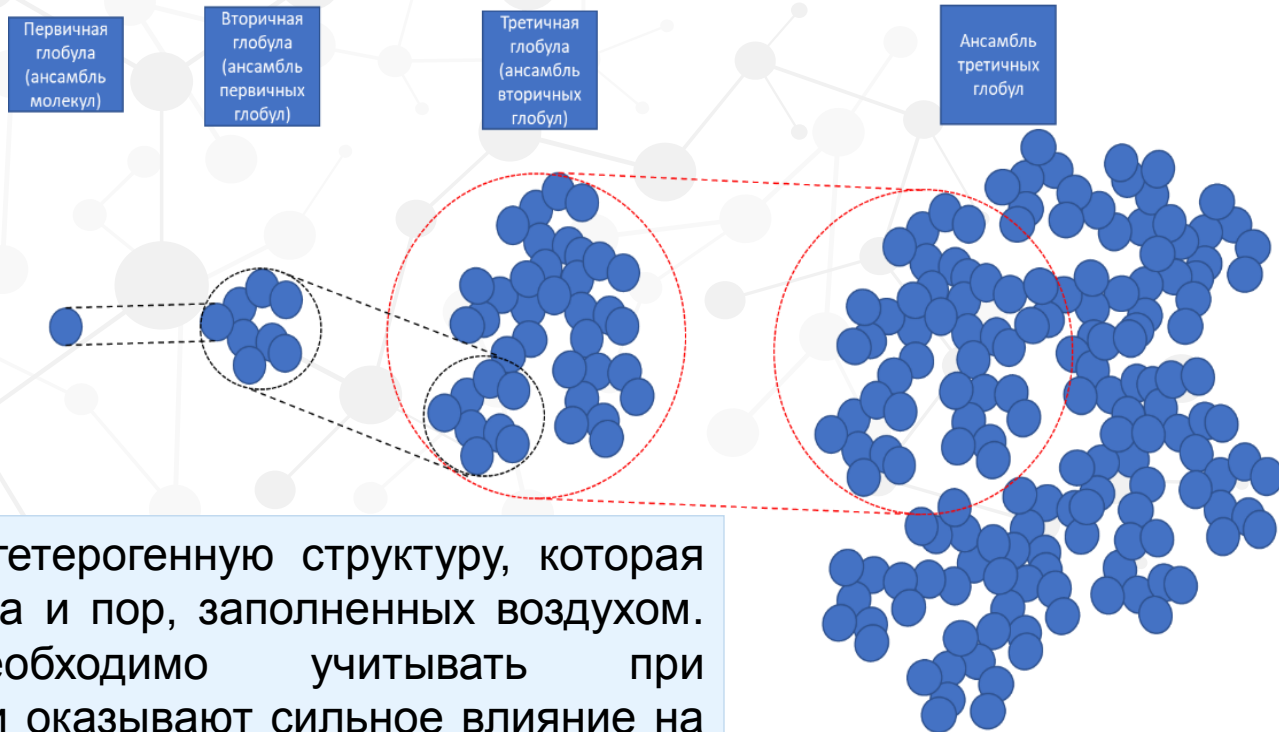
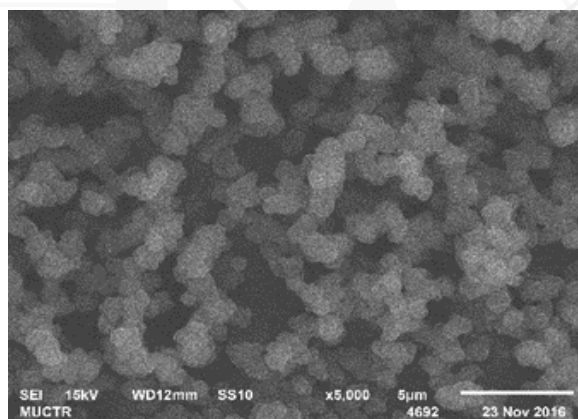
к.т.н., Лебедев И.В.

Международный учебно-научный центр  
трансфера фармацевтических и биотехнологий  
Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева

# 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.

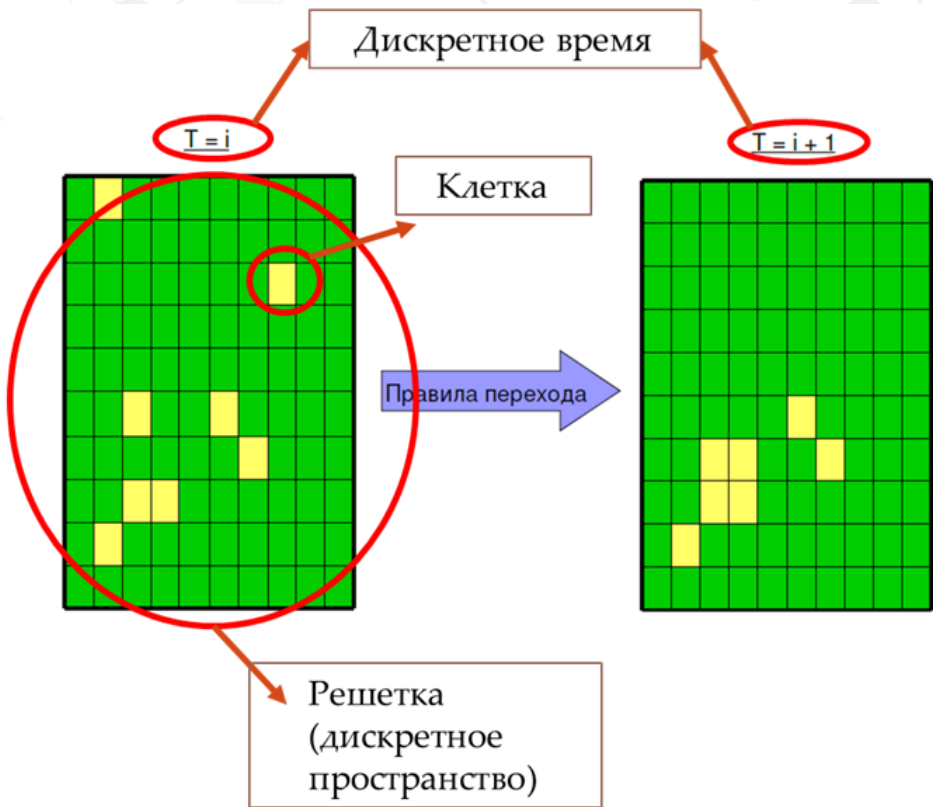


Аэрогель имеет сложную гетерогенную структуру, которая состоит из твердого каркаса и пор, заполненных воздухом. Эти особенности необходимо учитывать при моделировании, так как они оказывают сильное влияние на конечные свойства материала.



# Клеточные автоматы

Клеточный автомат (КА) – дискретная модель, представляющая собой решетку произвольной размерности, каждая клетка которой в каждый момент времени может принимать одно из конечного множества состояний, и определено правило перехода клеток из одного состояния в другое.



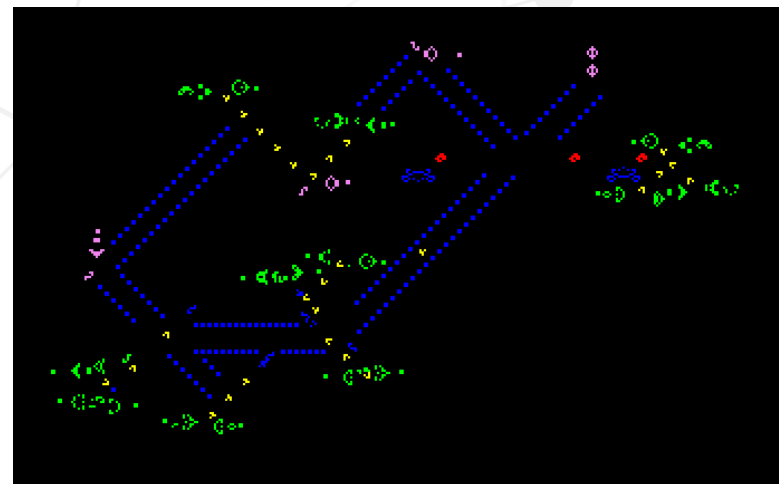
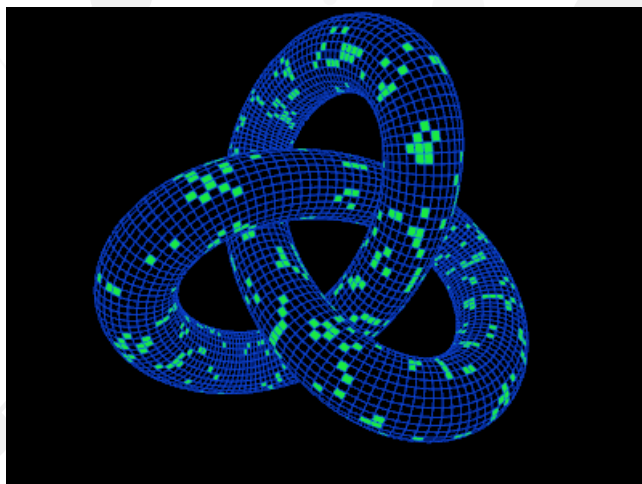
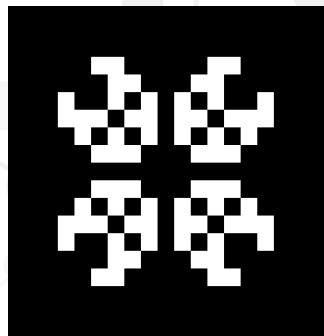
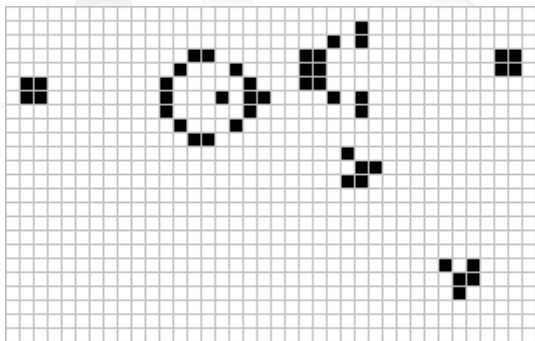
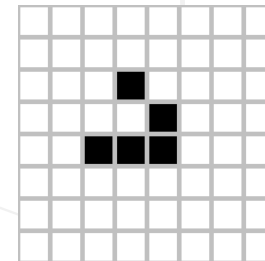
Клеточный автомат определяется следующими свойствами:

- Конечным множеством возможных состояний (алфавит);
- Начальной конфигурацией автомата (начальным состоянием клеток);
- Окрестностью – набором клеток, которые считаются соседними для рассматриваемой;
- Режимом изменения состояний клеток;
- Правилами перехода.

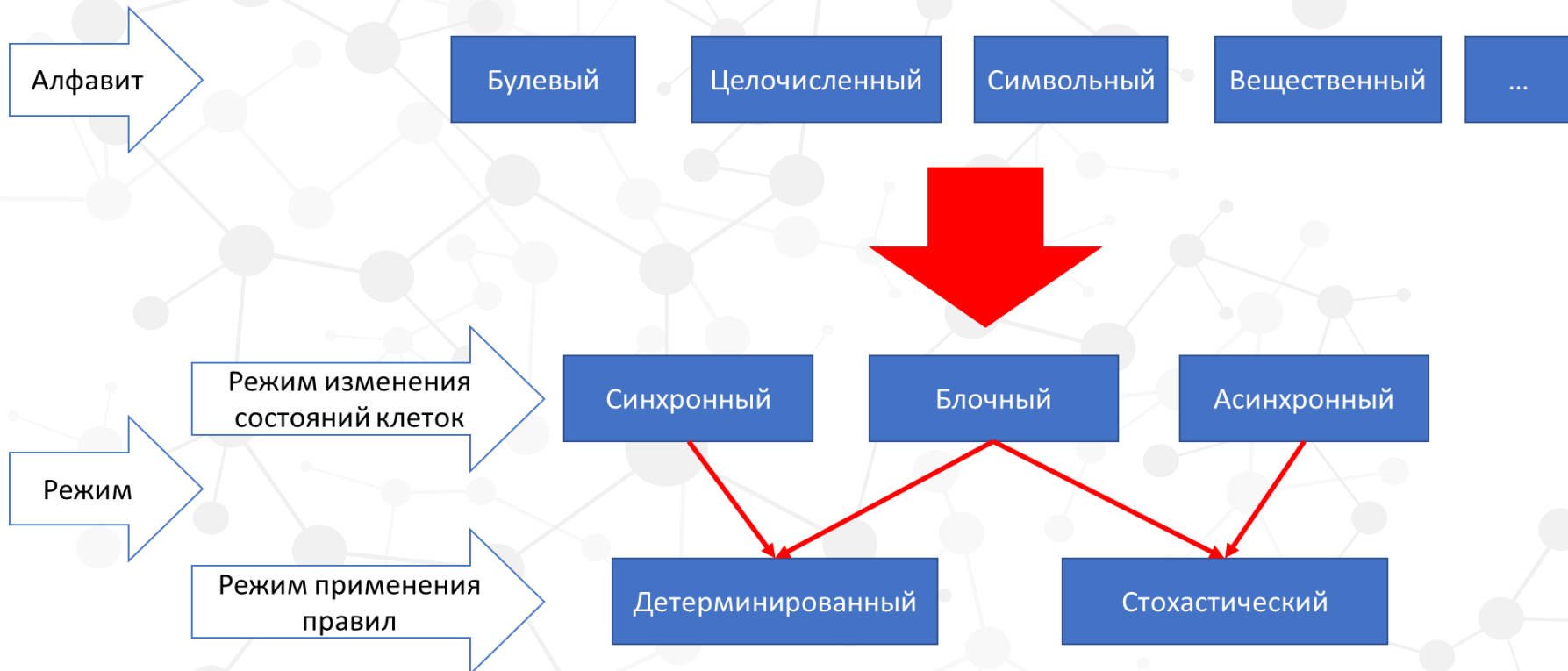
# Игра «жизнь»



$$u_0(t+1) = \begin{cases} 1, & \text{if } (u_0=0) \ \& \ (\sum u_k=3) \\ 0, & \text{if } (u_0=1) \ \& \ (\sum(u_k < 2 \vee \sum u_k > 3)) \end{cases}$$



# Классификация клеточных автоматов



# Области применения КА



Диффузия  
(массоперенос)

- Диффузия «газ в газе», «газ в твердом», «газ в жидкости», «жидкость в жидкости»

Кристаллизация

- В сочетании с диффузионными и теплообменными процессами кристаллизации и вторичной кристаллизацией неорганических материалов, полимеров, металлов

Растворение и  
эрозия

- Процессы растворения, вторичная кристаллизация, растворение лекарств, гранул, имплантов, эрозия полимеров.

Коррозия

- Процессы коррозии, коррозия в гальванических элементах, аккумуляторах, очистка воды с помощью электрофлотации

Адсорбция

- Процессы адсорбции, разделения, хроматографии, очистки газов, сверхкритических процессов для получения функциональных материалов

Химические  
реакции

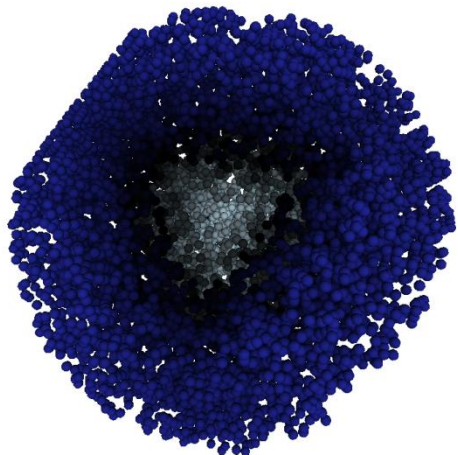
- Каталитические реакции, реакционно-диффузионные процессы

# КА-подход при моделировании структур аэрогелей

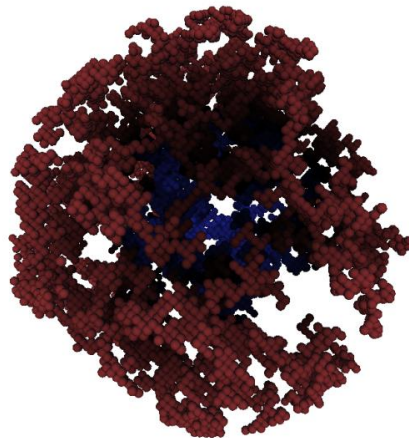


Модели агрегации

Агрегация  
«частица-кластер»



Агрегация  
«кластер-кластер»



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 агрегация в единый пористый кластер.

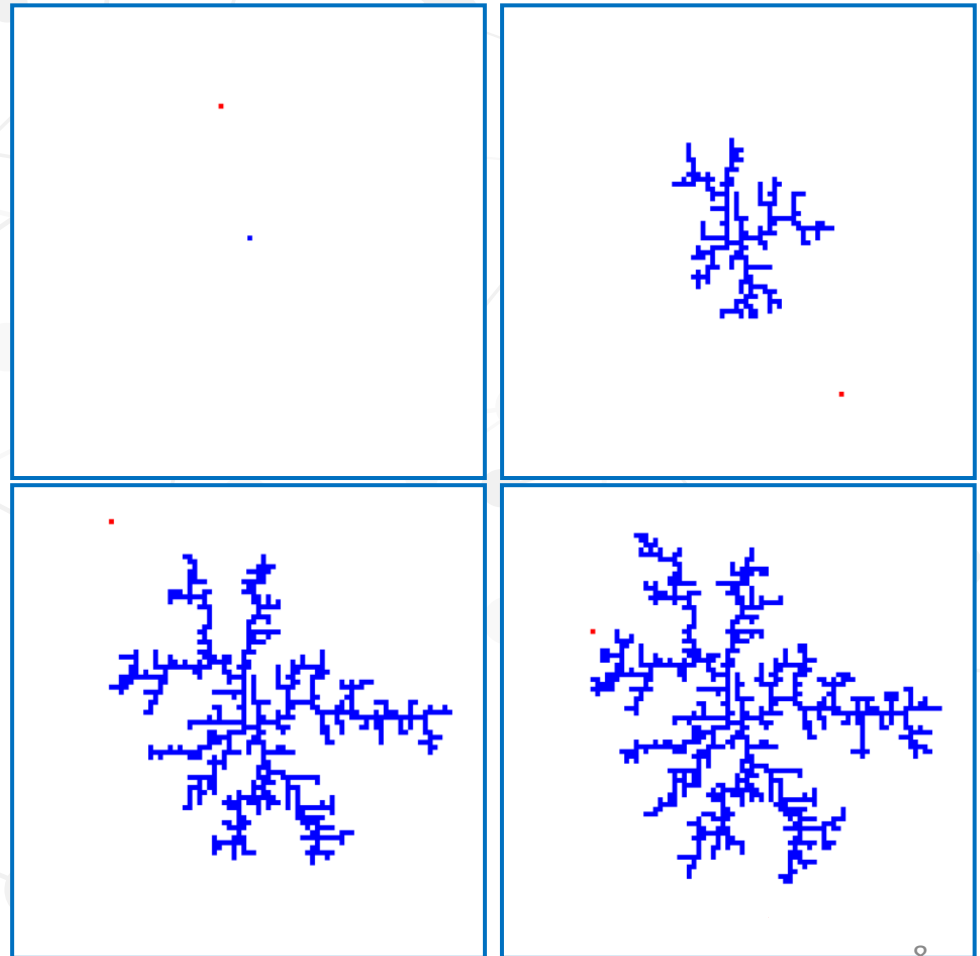
# Агрегация «частица-кластер»

## Агрегация, ограниченная диффузией



Агрегация, ограниченная диффузией (diffusion-limited aggregation, DLA) - первая модель агрегации, разработанная 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.

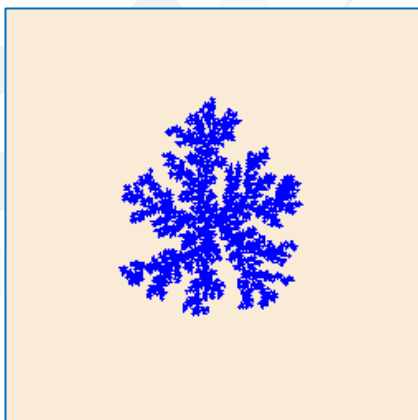




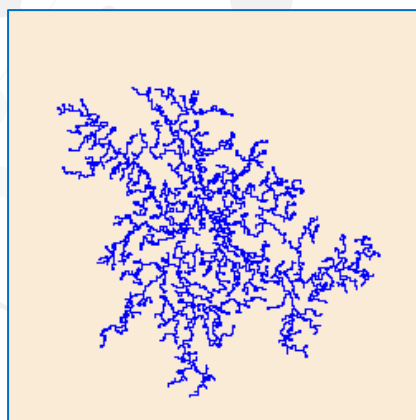
# Агрегация «частица-кластер» Модификации



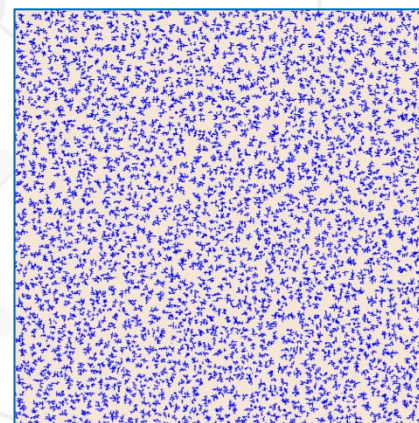
# Агрегация «частица-кластер». Влияние параметров на структуру



DLA



RLA



MultiDLA

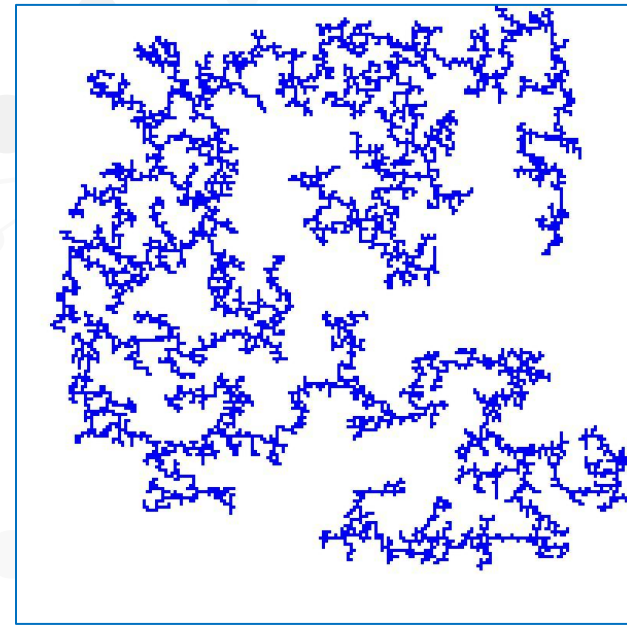
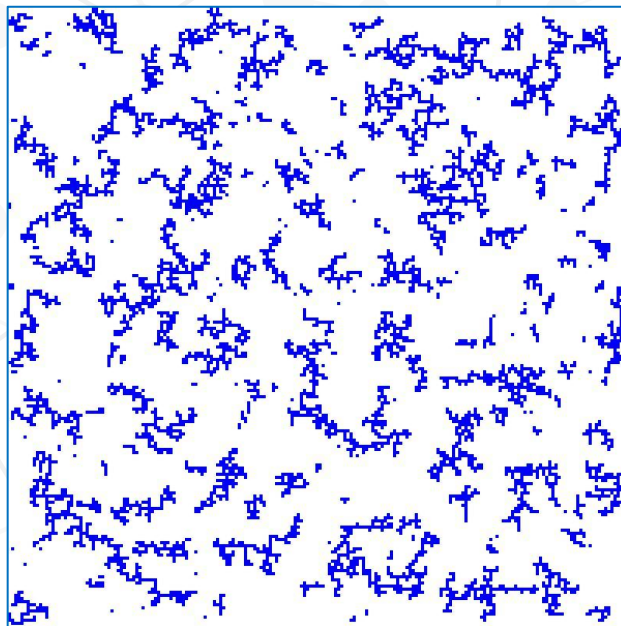
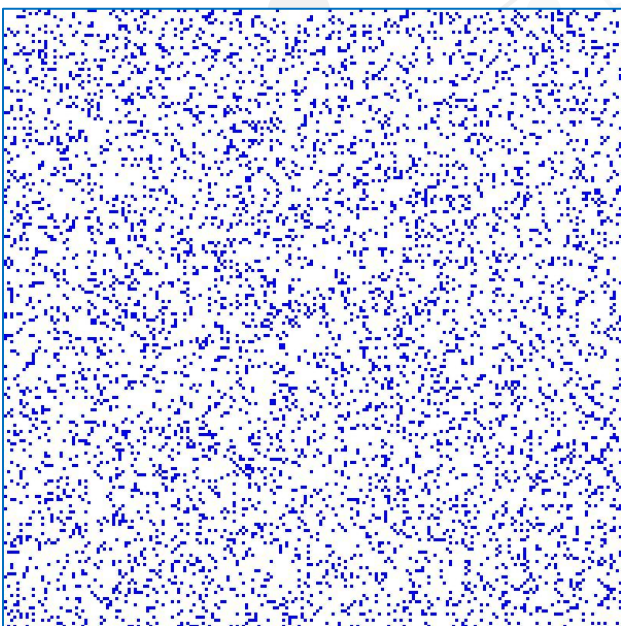
Применяя разные модели и изменяя их параметры, можно подобрать цифровые структуры, которые соответствуют экспериментальным образцам различной природы, полученных при различных условиях процесса.

# Агрегация «кластер-кластер»

## Кластер-кластерная агрегация, ограниченная диффузией



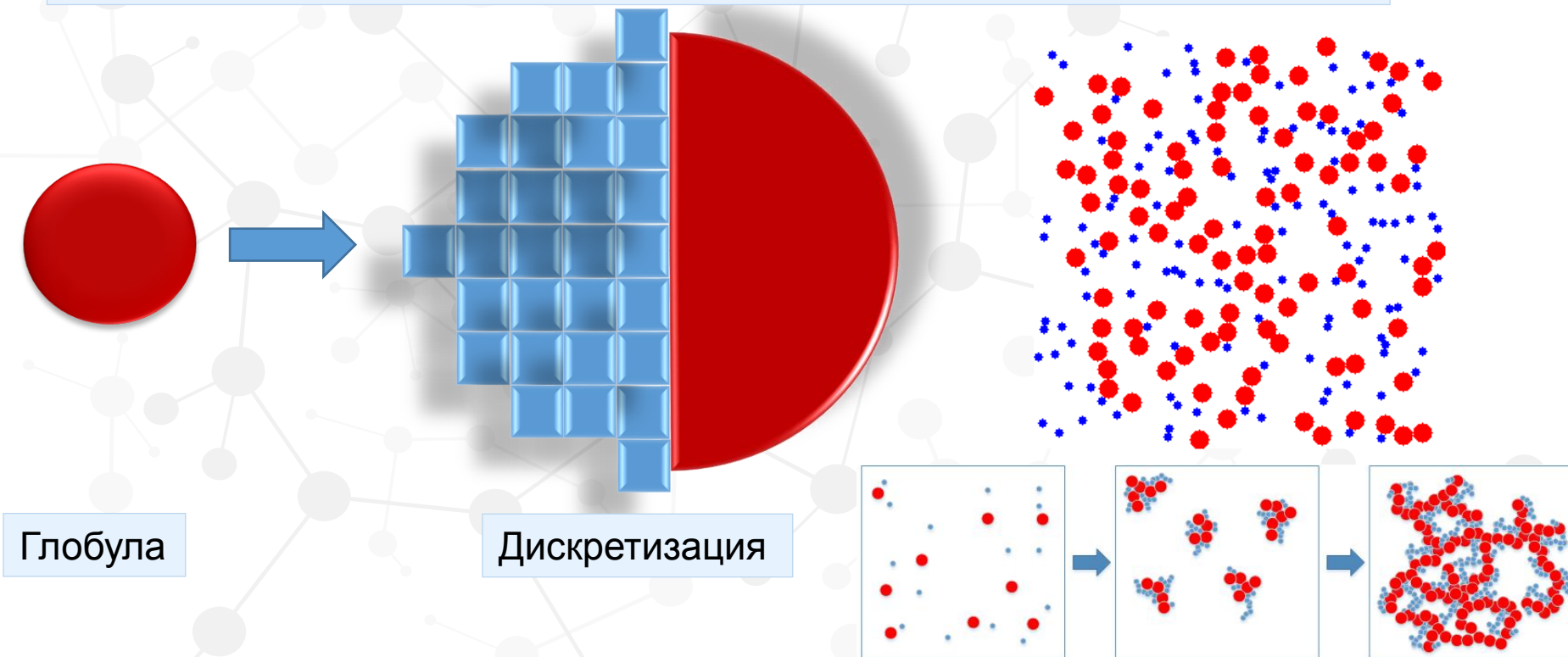
Дальнейшим развитием модели DLA являлась модель кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (diffusion-limited cluster aggregation, DLCA), которая относится к классу моделей "кластер-кластер". В модели DLCA на поле располагаются подвижные частицы в соответствии с пористостью образца. Частицы совершают хаотичное движение, агрегируя друг с другом при столкновении, пока не образуют единую структуру



# Агрегация «кластер-кластер» Модификации



Одной из возможных модификаций модели DLCA является представление одной глобулы не единичной клеткой на поле, а их набором. Это позволяет учитывать геометрию глобул и повышает точность сгенерированных структур, а также позволяет генерировать цифровые структуры аэрогелей с различными размерами глобул, например, гибридные

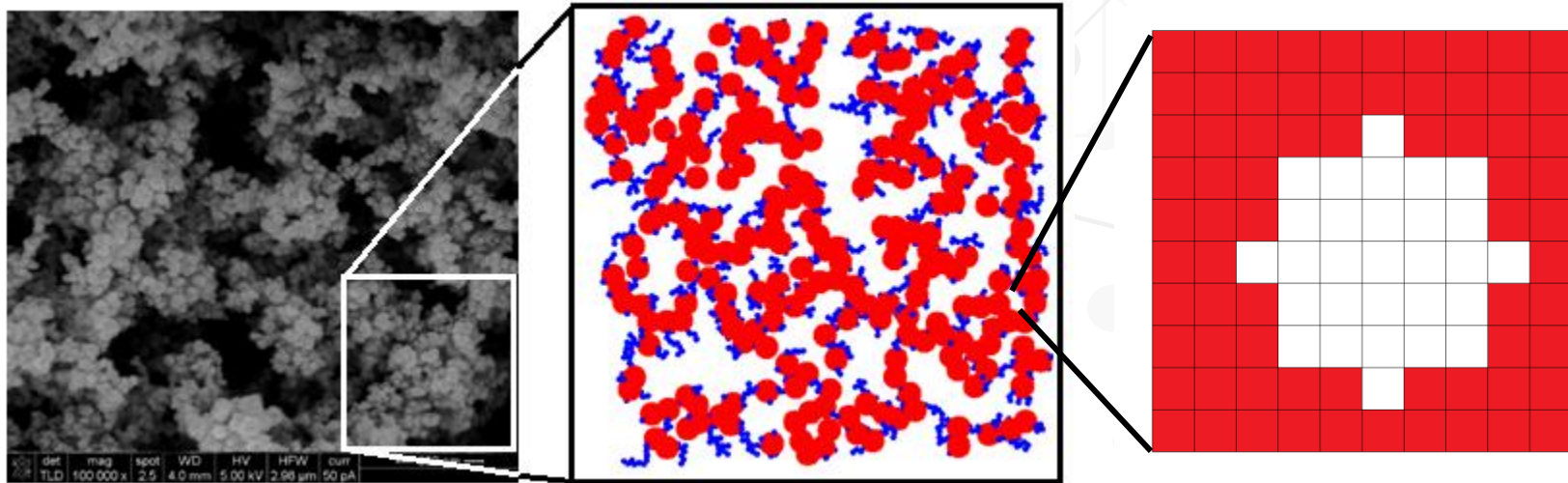


В данном варианте модели DLCA на поле размещаются вторичные кластеры различного диаметра в соответствии с пористостью образца и соотношением кремния к резорцинол-формальдегиду. Вторичные кластеры совершают хаотичное движение, агрегируя друг с другом при столкновении, пока не образуют единую структуру

# Расчет свойств аэрогелей

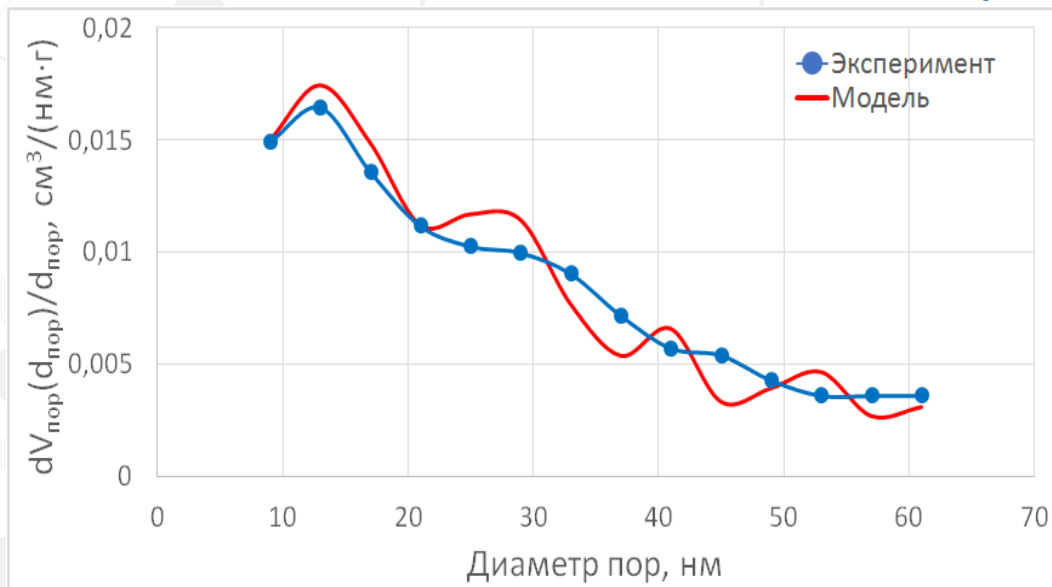
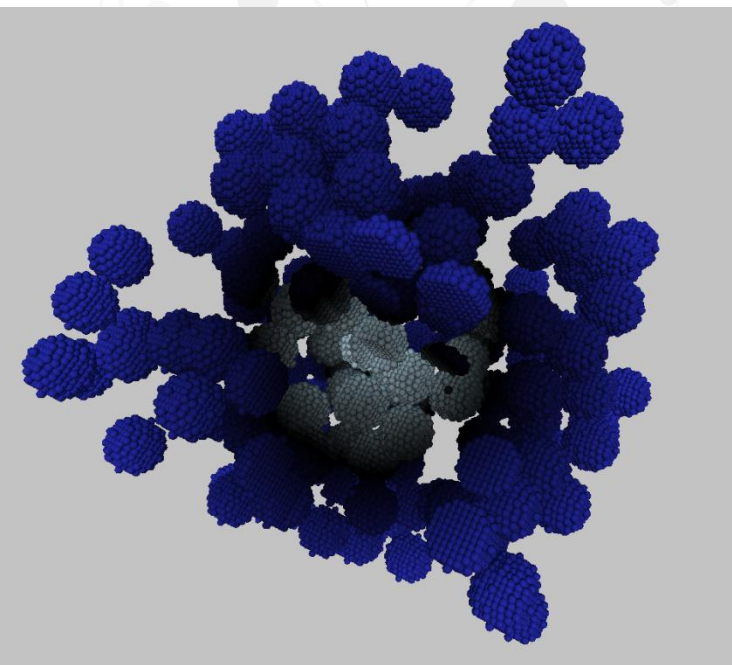


Свойства аэрогелей напрямую зависят от его структурных характеристик. Одним из важнейших структурных параметров аэрогеля является распределение его по размерам. Поэтому, в том случае, если распределение пор по размерам экспериментального образца и цифровой структуры будут одинаковыми, можно сделать вывод 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 определённого диаметра. Если внутри 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.

# Проверка адекватности модели



Трехмерная цифровая структура кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля

Экспериментальная и расчетная кривые распределения пор по размерам (отклонение не превышает 15%)

Результатом работы метода геометрических построений является список пар "диаметр поры"- "объем, занимаемый порами". Эти данные затем преобразуются в дифференциальную кривую распределения пор по размерам, которая используется в экспериментальных исследованиях.

# Преимущества КА-подхода



→ Возможность объединения КА-моделей с моделями других классов

→ Возможность использования КА в многомасштабном моделировании

→ Легкая модификация и масштабирование КА-моделей

→ Относительная простота и локальность вычислений

→ Удобство применения параллельных вычислений

# Текущие направления

---



- Моделирование структур аэрогелей различной природы, в том числе гибридных
- Моделирование наноразмерных лекарственных препаратов
- Моделирование каталитических реакций
- Моделирование физических свойств материалов



# Основные работы



## Статьи

- Lebedev, I. V., Khudeev, I. I., Kolnoochenko, A. V., Tyrtysnikov, A. Y., Ivanov, S. I., & Menshutina, N. V. (2018). Silica-resorcinol-formaldehyde aerogels nanostructure modelling. *Chemical Engineering Transactions*, 70, 1765-1770.
- Lebedev, I., Tyrtysnikov, A., Ivanov, S., & Menshutina, N. (2017). Comparison of MultiDLA and MultiRLA silica based aerogel structure modelling. In *Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering-ESCAPE 27, Barcelona* (No. A, p. 271).
- Menshutina, N., Lebedev, I., Lebedev, E., Paraskevopoulou, P., Chriti, D., & Mitrofanov, I. (2020). A Cellular Automata Approach for the Modeling of a Polyamide and Carbon Aerogel Structure and Its Properties. *Gels*, 6(4), 35.
- Menshutina, N., Lebedev, E., Kolnoochenko, A., Tsygankov, P., & Lebedev, I. (2020). Complex Modeling and Design of Catalytic Reactors Using Multiscale Approach—Part 1: Diffusion in Porous Catalyt. *Computation*, 8(1), 11.
- Menshutina, N., Lebedev, I., Lebedev, E., Kolnoochenko, A., Troyankin, A., Dashkin, R., ... & Burdeyniy, M. (2020). Complex Modelling and Design of Catalytic Reactors Using Multiscale Approach—Part 2: Catalytic Reactions Modelling with Cellular Automata Approach. *Computation*, 8(4), 87.

## Свидетельства о регистрации программы ЭВМ

- Модуль генерации структур нанопористых материалов с помощью алгоритма RLCA
- Модуль расчета процесса пиролиза в кремний-органических аэрогелях (Пиролиз-2)
- Модуль расчета механических свойств нанопористых структур



**Спасибо за внимание**