УДК 519.876.5

DOI: 10.15827/0236-235X.120.758-764

Дата подачи статьи: 05.05.17

2017. Т. 30. № 4. С. 758–764

СРАВНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ DLA И RLA ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР

А.Ю. Тыртышников, магистрант, chemcom@muctr.ru;

И.В. Лебедев, аспирант, chemcom@muctr.ru;

С.И. Иванов, к.т.н., chemcom@muctr.ru;

Н.В. Меньшутина, д.т.н., профессор, chemcom@muctr.ru

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, г. Москва, 125047, Россия)

В статье анализируются разные способы генерации структур пористых материалов. Показана перспективность методов агрегации, ограниченной диффузией (DLA), и агрегации, ограниченной реакцией (RLA), для моделирования и визуализации высокопористых материалов аэрогелей.

Авторами были разработаны алгоритмы расчетов с использованием DLA и модифицированного RLA. Модификация алгоритма RLA по сравнению с DLA заключается в учете вероятности агрегации частицы при столкновении с кластером. Частица агрегируется не всегда, а с заданной вероятностью. Это позволяет влиять на разветвленность генерируемой структуры. ПО реализовано на языке C# в среде Microsoft Visual Studio. Для работы данного ПО необходимы операционная система Microsoft Windows 7 и выше и не менее 2 Гб ОЗУ. Реализована визуализация сгенерированных структур аэрогелей. В результате сравнения двух методов установлено, что метод DLA требует меньше вычислительного времени, чем RLA, однако позволяет моделировать не только структуру, но и процесс гелирования (создания структуры), давая возможность контролировать площадь удельной поверхности структуры и распределение пор по размерам в ней.

В статье приведены расчетные данные и алгоритмы генерации различных структур аэрогелей. Показано, что при уменьшении вероятности слипания генерируемой структуры происходит падение производительности модифицированного алгоритма RLA, что особенно сильно заметно на больших структурах. Сделан вывод о целесообразности применения метода DLA при генерации больших структур и отсутствии необходимости в учете распределения пор по размерам.

Ключевые слова: моделирование, структура, аэрогель, гелирование, площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам, diffusion-limited aggregation, reaction-limited aggregation.

Аэрогели относятся к классу нанопористых материалов, обладающих высокой пористостью и очень низкой плотностью. Как правило, пористость аэрогеля может достигать 90 % и выше, а величина его плотности варьируется от 1 до 500 кг/м³ [1]. Данный материал находит все более широкое применение, в частности, как носитель активных веществ в фармацевтической промышленности [2]. Для создания аэрогеля с нужными адсорбционными свойствами необходимо знать его структуру. На структуру аэрогеля влияет большое количество факторов: условия гелирования, способ сушки и ее продолжительность, количество используемого растворителя и многие другие [3, 4]. Для сокращения затрат и времени на эксперименты целесообразно использовать модели, основанные на алгоритмах, позволяющие точно спрогнозировать процесс генерации структур аэрогеля и затем исследовать структурные свойства *in silico*, тем самым уменьшив количество необходимых экспериментов.

Анализ методов генерации наноструктур высокопористых материалов

В настоящее время существует большое количество моделей, способных предсказать процесс образования структуры пористых материалов.

Стоит отметить три основных способа агрегации частиц при образовании структуры.

1. Агрегация частица–кластер (particle–cluster aggregation, PCA).

Центр кластеризации (единичная глобула) помещается на поле генерации, а остальные частицы начинают движение со случайной точки на поле. Область генерации частиц задается радиусом зарождения частиц.

При столкновении частицы с центром кластеризации или с другой частицей происходит агрегация данной частицы, и она становится частью кластера. Путь частицы может проходить внутри области, задаваемой радиусом уничтожения, при выходе частицы за пределы этой области она уничтожается. Данный шаг позволяет ускорить выполнение алгоритма.

Одним из изменяемых параметров моделей частица–кластер является выбор пути, по которому двигаются частицы. Классификация по данному признаку позволяет выделить две модели: модель агрегации, ограниченную диффузией, и баллистическую модель.

Модель агрегации, ограниченная диффузией (Diffusion-limited aggregation, DLA), предсказывает движение частицы, вызванное диффузией. Частица появляется в случайном месте внутри области зарождения и двигается хаотично, меняя

направление движения на каждом шаге своего пути [5].

На рисунке 1 представлена структура, полученная с помощью модели агрегации, ограниченной диффузией, относящейся к группе методов агрегации частица–кластер.

Рис. 1. Пористая структура, полученная с помощью модели агрегации частица–кластер, ограниченной диффузией (DLA)

Fig. 1. Porous structure obtained with the diffusion-limited aggregation (DLA) model

Одним из возможных вариантов алгоритма DLA является диффузия, ограниченная реакцией (reaction-limited aggregation, RLA). Его отличие от DLA состоит в том, что агрегация частиц происходит не при каждом столкновении частиц, а зависит от заданных условий, например, от энергии взаимодействия частиц. Представленный в данной работе алгоритм RLA модифицирован по сравнению с DLA расчетом вероятности слипания новой частицы в каждом отдельном случае. Расчет вероятности слипания в алгоритме RLA позволяет при неизменной пористости варьировать разветвленность структуры, которая, в свою очередь, как предполагается, может зависеть от различных условий проведения процесса гелирования [6].

Баллистическая модель (Ballistic particle-cluster aggregation, BPCA) похожа на модель агрегации, ограниченной диффузией. Отличие состоит в том, что частица, зародившись, движется по прямой в случайно выбранном направлении до столкновения с частицей и последующей агрегацией. Преимуществом данной модели является высокая скорость вычислений, так как направление выбирается один раз и частица агрегируется или выходит за границы радиуса уничтожения намного быстрее. Итоговая структура, сгенерированная при помощи данного метода, получается более плотной, чем при использовании DLA, поскольку в алгоритме частица движется прямолинейно, а не моделирует броуновское движение, которое вносит большую разветвленность в структуру. Данная модель предсказывает движение частиц в пустом ограниченном пространстве.

На рисунке 2 представлена структура, полученная с помощью модели BPCA.

Рис. 2. Пористая структура, полученная с помощью баллистической модели (BPCA)

Fig. 2. Porous structure obtained with the ballistic particle-cluster aggregation (BPCA) model

Одной из разновидностей баллистической модели является баллистическая модель с притяжением (Ballistic particle-cluster aggregation with attraction), где частица движется по прямой от точки зарождения к центру кластеризации. Данный алгоритм быстрее предыдущего, а конечная структура плотнее по сравнению с обычной баллистической моделью, поскольку частицы в данном алгоритме летят целенаправленно к центру кластеризации, что уменьшает ветвистость структуры.

2. Агрегация кластер–кластер (cluster–cluster aggregation, CCA).

Модели частица–кластер, хотя и находят широкое применение, не способны точно моделировать большинство процессов агрегации частиц (например коллоиды и аэрозоли). Поэтому возникает необходимость в модели кластер–кластер. Основным принципом данной модели заключается в том, что число частиц определено и все они помещены на поле. Все частицы (кластеры) движутся внутри поля, отскакивая, когда достигают его границ. При столкновении друг с другом частицы агрегируются в один кластер, который также движется и может агрегироваться с другими кластерами [7]. Возможны несколько вариаций данной модели.

Как и в моделях частица–кластер, может быть задано диффузионное и баллистическое движения генерируемых частиц.

В диффузионной модели (кластер–кластерная агрегация, ограниченная диффузией, DLCA) направление движения кластера (частицы) выбирается случайно на каждом шаге пути. Когда кластер сталкивается с левой или правой границей поля, горизонтальная составляющая его вектора скорости приобретает противоположный знак. В случае столкновения с верхней или нижней границей аналогичным образом меняется вертикальная составляющая вектора скорости. На рисунке 3 представ-

Рис. 3. Пористая структура, полученная с помощью модели кластер–кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA)

Fig. 3. Porous structure obtained with the diffusion-limited cluster aggregation (DLCA) model

лена пористая структура, полученная с помощью модели кластер–кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA).

В баллистической модели (модель баллистической агрегации, BCCA) каждая частица (кластер) изначально имеет одинаковую скорость и случайно выбранное направление движения. Когда два кластера сталкиваются, вычисляются новая скорость и направление, определяемые их массами (количеством частиц в кластере) и скоростями с помощью закона сохранения импульса. Столкновение с границами поля происходит по тому же алгоритму, что и в случае диффузионной модели [8].

3. Агрегация частица–кластер с несколькими центрами (multi particle–cluster aggregation, MultiPCA (MPCA)).

Особенность данной подгруппы заключается в том, что она является переходной между агрегацией частица–кластер и кластер–кластер. Все методы, входящие в подгруппу PCA, можно реализовать с множеством центров кластеризации.

Сравнение алгоритмов DLA и RLA

В данной работе был реализован алгоритм DLA, а также один из его вариантов – агрегация, ограниченная скоростью реакции (reaction limited aggregation, RLA). Особенностью данного варианта является учет вероятности слипания частиц аэрогеля при столкновении. Таким образом, при столкновении частица агрегируется не всегда. В силу этой особенности RLA позволяет получить более разветвленную структуру при неизменной пористости.

Было разработано ПО, позволяющее моделировать процесс образования пористой структуры с помощью данных алгоритмов. Разработанное ПО написано на языке C# в среде Microsoft Visual Studio. C# является объектно-ориентированным языком программирования высокого уровня, интегрированным в единую программную платформу .NET Framework. Это позволяет осуществлять работу с ПО на любой системе под управлением ОС Microsoft Windows. Для работы данного ПО необходимы ОС Microsoft Windows 7 и выше и не менее 2 Гб ОЗУ.

На рисунке 4 представлена блок-схема алгоритма модели DLA, реализованная в данной работе.

Рис. 4. Блок-схема алгоритма модели DLA

Fig. 4. Block diagram of the DLA model algorithm

Входными данными для данной модели служат следующие параметры:

- размер генерируемой структуры (lx, ly, lz);
- пористость получаемой структуры ($porosity$);

– расстояние, которое проходит частица за один шаг по времени, характеризующее скорость диффузии (L).

На рисунке 5 представлена блок-схема алгоритма модифицированной модели RLA. Входные данные для данной модели:

- размер генерируемой структуры (lx, ly, lz);
- пористость получаемой структуры (porosity);
- вероятности слипания в зависимости от количества соседей (количество вероятностей варьируется от количества направлений движения частицы и от количества измерений, в котором происходит генерация структуры) (P);

– расстояние, которое проходит частица за один шаг по времени, характеризующее скорость диффузии (L).

Модификация данного алгоритма заключается в том, что вероятность слипания (агрегации) при столкновении глобулы с центром кластеризации либо с уже образовавшимся кластером не является константой, как в оригинальном методе. Вероятность слипания вычисляется исходя из количества соседних глобул у глобулы, с которой происходит столкновение. Вероятность слипания влияет на разветвленность генерируемой структуры.

Анализ результатов работы моделей DLA и RLA

В ходе работы было проведено моделирование структур пористых тел с различными вероятностями слипания. Будем использовать вектор $\vec{P} = (p_1, p_2, p_3, p_4)$, в котором $p_1, \dots, p_4$ – вероятности агрегации для первого–четвертого соседей частицы, с которой происходит столкновение. В данной работе были построены структуры для наборов значений вероятностей: $\vec{P}_1 = (1; 1; 1; 1)$, $\vec{P}_2 = (1; 0,1; 0,1; 0,1)$, $\vec{P}_3 = (1; 0,1; 0,1; 0,01)$, $\vec{P}_4 = (1; 0,01; 0,01; 0,01)$, $\vec{P}_5 = (1; 0,01; 0,01; 0,001)$, $\vec{P}_6 = (1; 0,01; 0,001; 0,001)$.

На рисунке 6 представлены структуры одинаковой пористости (91 %), но с различной разветвленностью, полученные при помощи метода DLA и модифицированного метода RLA.

В том случае, когда все вероятности равны 1, алгоритм RLA вырождается в DLA (рис. 6а).

Рис. 6. Двухмерные структуры, полученные с помощью модифицированной модели RLA со следующими векторами вероятностей агрегации: а) $\vec{P}_1$, б) $\vec{P}_2$, в) $\vec{P}_3$, г) $\vec{P}_4$, д) $\vec{P}_5$, е) $\vec{P}_6$

Fig. 6. Two-dimensional structures obtained with the modified RLA model with the following aggregation probability vectors:

а) $\vec{P}_1$, б) $\vec{P}_2$, в) $\vec{P}_3$, г) $\vec{P}_4$, д) $\vec{P}_5$, е) $\vec{P}_6$

В дальнейшем планируется рассчитывать вероятности слипания частиц исходя из разветвленности структуры аэрогеля, которая будет определяться из условий гелирования исследуемого аэрогеля.

На сгенерированных с помощью модифицированного метода RLA структурах был произведен расчет распределения пор по размерам. Полученные результаты представлены на рисунке 7.

Как видно из графика на рисунке 7, при уменьшении вероятностей увеличивается доля пор с размерами 130–150 нм, а максимальный размер пор уменьшается с 270 до 190 нм. Это можно объяснить тем, что при уменьшении вероятностей структура становится более разветвленной, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества пор среднего диаметра за счет снижения количества пор большого диаметра.

Представленные на графике данные доказывают, что модифицированный метод может отра-

жать изменение разветвленности структуры генерируемого каркаса аэрогеля, что влияет на распределение пор. Таким образом, модифицированный метод RLA может применяться для генерации структур с одинаковой пористостью и разным распределением пор. Такое варьирование внутренней структуры необходимо для моделирования процессов, где распределение пор играет значимую роль, например, моделирование движения газа/жидкости внутри пор аэрогеля при помощи метода решеток Больцмана или моделирование механических [9] и термических [10, 11] свойств пористых тел.

Сравнение быстродействия алгоритмов DLA и RLA

В заключение работы была проведена сравнительная оценка производительности методов DLA и RLA (см. рис. 8). Величиной, характеризующей производительность, выбрана скорость генерации структур.

На рисунке 8 показано, что снижение вероятности слипания влечет за собой падение производительности и, соответственно, увеличение времени расчетов. Кроме этого, стоит отметить резкое снижение скорости работы алгоритма RLA при векторе вероятностей $\vec{P}_4$, что объясняется снижением вероятности слипания двух и трех соседних частиц. Это приводит к увеличению доли генерации прямых линий, а в результате к сильному увеличению разветвленности структуры.

Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении ветвистости получаемой структуры падает производительность модифицированного алгоритма RLA, что особенно заметно на больших структурах, поэтому целесообразнее использовать алгоритм DLA, если нет необходимости учитывать распределение пор по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 114.583.21.0014. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58316X0014.

Литература

1. What is Aerogel? Open Source Aerogel. URL: <http://www.aerogel.org/?p=3> (дата обращения: 21.01.2017).
2. Smirnova I., Arlt W. Synthesis of silica aerogels and their application as drug delivery system. *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*, 2004, pp. 381–426.
3. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 152, pp. 240–245.
4. Błaszczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method. *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57, pp. 200–206.

5. Меньшутина Н.В., Колнооченко А.В., Катаевич А.М. Исследование и моделирование структур неорганических аэрогелей // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 344–348.
6. Vacher R., Woignier T., Phalippou J., Pelous J., Courtens E. Fractal structure of base catalyzed and densified silica aerogels. *Jour. of Non-Crystalline Solids*, 1988, vol. 106, no. 1, pp. 161–165.
7. Markutsya S. Modeling and simulation of nanoparticle aggregation in colloidal systems. ProQuest, 2008.
8. Rinewalt J., Noles W., Comer J. Modeling of particle aggregation processes. *SCSCC*, 1992, pp. 58–65.
9. Wei G., Zhang Y., Xu C., Du X., Yang Y. A thermal conductivity study of double-pore distributed powdered silica aerogels. *Intern. Jour. of Heat and Mass Transfer*, 2017, vol. 108, pp. 1297–1304.
10. Ebert H.-P. Thermal properties of aerogels // *Aerogels Handbook* Springer, 2011, pp. 537–564.
11. Li C., Cheng X., Li Z., Pan Y., Huang Y., Gong L. Mechanical, thermal and flammability properties of glass fiber film/silica aerogel composites. *Jour. of Non-Crystalline Solids*, 2017, vol. 457, pp. 52–59.

Software & Systems

DOI: 10.15827/0236-235X.120.758-764

Received 05.05.17

2017, vol. 30, no. 4, pp. 758–764

COMPARISON OF DLA AND RLA POROUS STRUCTURE MODELLING ALGORITHMS

A.Yu. Tyrtshnikov¹, Graduate Student, chemcom@muctr.ru

I.V. Lebedev¹, Postgraduate Student, chemcom@muctr.ru

S.I. Ivanov¹, Ph.D. (Engineering), chemcom@muctr.ru

N.V. Menshutina¹, Dr.Sc. (Engineering), Professor, chemcom@muctr.ru

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russian Federation, Miusskaya Sq. 9, Moscow, 125047, Russian Federation

Abstract. The paper analyzes different methods of porous materials structures generation. It shows that diffusion-limited aggregation (DLA) and reaction-limited aggregation (RLA) methods are perspective for modeling and visualization of high-porosity aerogel materials.

The authors have developed algorithms for calculations using DLA and modified RLA. RLA algorithm modification in comparison with DLA is in using probability of particle aggregation when colliding with a cluster. The particle is not always aggregated, but with a given probability. This allows adjusting the branching of the generated structure. Software is implemented in C# in a Microsoft Visual Studio environment. This software requires Microsoft Windows 7 and higher operating system and at least 2 GB RAM.

The paper has visualization of the generated aerogel structures. After comparing two methods it is established that the DLA method requires less computational time than RLA, however it allows modeling not only the structure but also the gelation process (structure creation), allowing controlling the specific surface area of the structure and the pore size distribution in it.

The paper presents calculation data and algorithms for generating various aerogel structures. It is shown that with decreasing the aggregation probability of the generated structure, the performance of the modified RLA algorithm decreases too. The low performance is particularly noticeable on large structures. The authors make a conclusion that it is reasonable to use the DLA method for big structure generation when it is not necessary to consider pore size distribution.

Keywords: modeling, structure, aerogel, gelation, specific surface area, diffusion-limited aggregation, reaction-limited aggregation.

Acknowledgements. The work has been financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the agreement no. research projects No. 114.583.21.0014. A unique identifier of applied research (project) RFMEFI58316X0014.

References

1. What is Aerogel? Open Source Aerogel. Available at: <http://www.aerogel.org/?p=3> (accessed January 21, 2017).
2. Smirnova I., Arlt W. Synthesis of silica aerogels and their application as drug delivery system. *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*. 2004, pp. 381–426.

3. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, vol. 152, pp. 240–245.
4. Błaszczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method. *Procedia Engineering*. 2013, vol. 57, pp. 200–206.
5. Menshutina N.V., Kolnoochenko A.V., Katalevich A.M. Structure analysis and modeling of inorganic aerogels. *Theoretical foundations of chemical engineering*. 2014, vol. 48, no. 3, pp. 344–348.
6. Vacher R., Woignier T., Phalippou J., Pelous J., Courtens E. Fractal structure of base catalyzed and densified silica aerogels. *Jour. of Non-Crystalline Solids*. 1988, vol. 106, no. 1, pp. 161–165.
7. Markutsya S. Modeling and simulation of nanoparticle aggregation in colloidal systems. *ProQuest*. 2008.
8. Rinewalt J., Noles W., Comer J. Modeling of particle aggregation processes. *SCSCC*. 1992, pp. 58–65.
9. Wei G., Zhang Y., Xu C., Du X., Yang Y. A thermal conductivity study of double-pore distributed powdered silica aerogels. *Int. Jour. of Heat and Mass Transfer*. 2017, vol. 108, pp. 1297–1304.
10. Ebert H.-P. Thermal properties of aerogels. *Aerogels HandbookSpringer*. 2011, pp. 537–564.
11. Li C., Cheng X., Li Z., Pan Y., Huang Y., Gong L. Mechanical, thermal and flammability properties of glass fiber film/silica aerogel composites. *Jour. of Non-Crystalline Solids*. 2017, vol. 457, pp. 52–59.

Примеры библиографического описания статьи

1. Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. Сравнение алгоритмов DLA и RLA при моделировании пористых структур // Программные продукты и системы. 2017. Т. 30. № 4. С. 758–764. DOI: 10.15827/0236-235X.120.758-764.
2. Tyrtysnikov A.Yu., Lebedev I.V., Ivanov S.I., Menshutina N.V. Comparison of dla and rla porous structure modelling algorithms. *Programmnye produkty i sistemy* [Software & Systems]. 2017, vol. 30, no. 4, pp. 758–764 (in Russ.). DOI: 10.15827/0236-235X.120.758-764.