

На правах рукописи

Колнооченко Андрей Викторович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР АЭРОГЕЛЕЙ И
МАССОПЕРЕНОСА В НИХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ
ВЫЧИСЛЕНИЙ**

05.13.18 — Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор технических наук,
проф. Меньшутина Н. В.

Консультант: доктор физико-математических наук,
проф. Кудряшов Н.А.

Москва – 2013

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1 Аэрогели.....	7
1.2 Сверхкритические флюиды.....	16
1.3 Сверхкритическая хроматография.....	19
1.4 Моделирование пористых структур	20
1.5 Математическое моделирование массопереноса	24
1.6 Параллельные вычисления	29
Глава 2. Анализ структуры и физических свойств аэрогелей.....	50
2.1 Классификация и характеристика органических аэрогелей....	50
2.2 Классификация и характеристики неорганических аэрогелей	52
2.3 Характеристика гибридных аэрогелей	54
2.4 Получение аэрогелей	55
2.5 Экспериментальное получение аэрогелей на основе диоксида кремния	59
Глава 3. Моделирование структур аэрогелей	64
3.1 Случайные структуры	65
3.2 Случайные структуры с условием на площадь поверхности ..	66
3.3 Ограниченнная диффузией агрегация	67
3.4 Модель слабоперекрывающихся сфер.....	71
3.5 Оценка параметров структур	78
3.6 Применение параллельных вычислений	91
3.7 Визуализация сгенерированных двух- и трёхмерных структур .	93

3.8 Программный комплекс Nanostruct	93
Глава 4. Моделирование массопереноса в структурах аэрогелей с использованием клеточных автоматов	96
4.1 Клеточно-автоматная модель массопереноса	97
4.2 Энергетическое взаимодействие молекул и энергия потока ..	101
4.3 Алгоритм расчетов	105
4.4 Примеры клеточно-автоматных моделей для изучения процессов диффузии	109
4.5 Моделирование сверхкритической хроматографии	123
Результаты и выводы	135
Список литературы	137
Приложение	150

Введение

Аэрогель является одним из самых интересных существующих твердых материалов. Он представляет собой пористое тело, обладающее уникальным сочетанием таких свойств, как высокая пористость, низкая плотность и высокая удельная площадь поверхности. В зависимости от природы, аэрогель состоит из индивидуальных частиц или глобул, размером в несколько нанометров, которые соединены между собой и образуют сложную трехмерную структуру или же сетевую структуру, благодаря которой он обладает более низкими теплопроводностью, коэффициентом преломления, диэлектрической проницаемостью и скоростью распространения звука внутри него, по сравнению с любыми другими материалами. Аэрогель интересен для применения в самых разнообразных сферах науки и техники.

По типу исходного вещества аэрогели можно разделить на органические, неорганические и гибридные. В большинстве случаев, органические аэрогели отличаются по своим свойствам от неорганических, например, от аэрогелей на основе диоксида кремния или на основе оксидов металлов.

Актуальной задачей является проведение анализа аэрогелей, их основных свойств, характеристик и выбор подходов к моделированию. Математическое моделирование структур позволит генерировать компьютерные образы реальных пористых материалов на наноуровне и исследовать их свойства, а также поведение в различных физико-химических, тепло- и массообменных процессах.

Однако, моделирование структур наnano- и микроуровнях является крайне сложной вычислительной процедурой и требует использования методики параллельных высокопроизводительных вычислений.

Использование высокопроизводительных вычислений и технологии CUDA для генерации структур различных аэрогелей будет крайне важным при разработке новых пористых материалов с хаотичной структурой для

химической, фармацевтической, медицинской, аэрокосмической и строительной областей.

Диссертационная работа представлена в четырех главах и посвящена анализу аэрогелей, их структур, генерации компьютерных моделей таких структур, исследованию свойств сгенерированных структур и моделированию процессов массопереноса в них.

В первой главе проведён обзор аэрогелей как новых, перспективных высокопористых материалов, обладающих широкими возможностями в применении во многих областях промышленности. Рассмотрены основные качества аэрогелей, выделяющие их из широкого ряда других пористых материалов. Рассмотрены сверхкритические флюиды, их сферы применения и их использование в сверхкритической сушке аэрогелей. Рассмотрены базовые модели генерации пористых структур: капиллярные, матричные и их разновидности. Проанализированы основные подходы к моделированию массопереноса в системах со сложной структурой пор, а также проведён обзор основных методов параллельных вычислений.

В соответствии с целью работы и на основании выводов, сделанных в результате анализа литературы, была сформулирована постановка задачи исследования и намечены этапы ее решения.

Во второй главе представлен анализ аэрогелей, приведена классификация различных типов аэрогелей, рассмотрены их основные свойства и применения, также подробно рассмотрен процесс получения аэрогелей на основе диоксида кремния, получаемых на кафедре Кибернетики Химико-Технологических Процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Исходя из анализа данных о структурах аэрогелей, был сделан вывод о хаотичном характере структур пористых материалов и о способах генерации компьютерных моделей структур аэрогелей и основных параметрах этих моделей.

Третья глава посвящена моделированию структур аэрогелей. В качестве основных методов генерации структур были выбраны фрактальный

метод ограниченной диффузией агрегации и стохастический метод слабоперекрывающихся сфер. Изложены и реализованы алгоритмы определения основных параметров сгенерированных структур: удельной площади поверхности и распределения пор по размерам. В связи с большой вычислительной сложностью задачи, на многих этапах применялись методы параллельных вычислений для ускорения расчетов.

В четвёртой главе проведено моделирование процессов массопереноса в сгенерированных пористых структурах с использованием модели клеточных автоматов с окрестностью Марголуса. Правила клеточного автомата были значительно расширены для учёта парных взаимодействий в системах вида «пористое тело – несущая (подвижная) фаза – активное вещество». Каждое дополнение правил клеточного автомата было проверено сравнением с аналитическим решением или экспериментальными данными.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»: ГК № 02.513.11.3359 «Индустриализация технологий получения наночастиц и наноструктурированных материалов как основы лекарственных препаратов нового поколения»; при поддержке в 2009 – 2010 годах Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса», а также Российского Фонда Фундаментальных Исследований: проект 11-08-00069-а «Разработка математической модели и программного комплекса для прогнозирования растворимости веществ в сверхкритических флюидах» (2011-2012).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Аэрогели

Несмотря на почти столетнюю историю, в настоящее время аэрогели (от лат. aer – воздух и gelatus – замороженный) обращают на себя пристальное внимание как академических кругов, так и различных отраслей промышленности. Наиболее яркая особенность аэрогелей – исключительно низкая плотность при том, что образец такого материала может выдержать стационарную нагрузку во много раз превышающую его собственный вес [1, 2]. Уже первые образцы аэрогеля диоксида кремния, полученные Кистлером в 30-е годы прошлого века, имели плотность до $0,02 \text{ г}/\text{см}^3$ [3], а получаемые сегодня образцы демонстрируют на порядок меньшую плотность до $0,003 \text{ г}/\text{см}^3$ [1]. На микроскопическом уровне аэрогели обычно представляют собой древовидную структуру из наночастиц сферической формы (глобул) диаметром от 1 до 50 нм, соединённых между собой химическими связями. Этот каркас занимает малую часть объема (от 0,13 % до 15 %), а поры образованы пустым пространством между глобулами.

Способы получения аэрогелей

Получение аэрогелей можно разделить на два этапа: получение геля и его сверхкритическую сушку. Здесь мы рассмотрим процесс получения аэрогеля на основе диоксида кремния. В пионерской работе Кистлера [3] гель образуется при гидролизе силиката натрия. В современных работах предпочтение отдается силанам общей формулы $R_nSi(OR')_{4-n}$, где R и R' – органические радикалы. Преимущество силанов перед силикатами щелочных металлов заключается в том, что продуктом реакции является спирт $R'OH$, который легко удаляется на стадии сушки. В случае силикатов приходится очищать гель кремневой кислоты от солей, например, диализом. Получение геля в свою очередь часто проводится в две стадии. На первой гидролизом силана в спиртовом растворе с добавлением кислоты получают золь – коллоидный раствор наночастиц аморфного диоксида кремния. На второй к

золю добавляют основание (аммиак, органические амины), что вызывает его коагуляцию. Образуется гель – дисперсная система приблизительно сферических частиц нанометрового размера, объединенных в трехмерную сеть. Пространство между частицами заполнено растворителем и частично непрореагировавшим силаном. Для увеличения механической устойчивости гели состаривают, а затем подвергают сушке. В силу особенностей строения аэрогеля сушка является наиболее трудоёмкой и дорогостоящей частью процесса. Большая часть пор аэрогелей лежит в области микро- и мезопор (до 200 нм по классификации IUPAC). При малом диаметре пор кривизна мениска растворителя велика, что создает высокое капиллярное давление [1, 2], достигающее десятков и сотен атмосфер. Большинство известных технологий сушки изменяют или полностью разрушают внутреннюю структуру геля – происходит усадка и растрескивание геля. Для получения высушенных гелей с неповрежденной структурой требуется использовать способ сушки, исключающий влияние поверхностного натяжения [1, 3]. Таким видом сушки является сушка в среде сверхкритических флюидов. Рассматривая далее более подробно сверхкритическую сушку, кратко отметим два других способа – тепловую и лиофильную.

При тепловой сушке исходная влага находится в жидкому состоянии, на линии насыщения при данной начальной температуре. В процессе сушки влага нагревается до температуры мокрого термометра и затем постепенно превращается из жидкости в пар, до тех пор, пока вся влага не будет удалена из материала. При этом в порах материала одновременно находятся жидкость и пар. В процессе сушки капиллярное давление приводит к сжатию высушиваемого материала, разрушению каркаса, а, следовательно, к изменению структуры геля. Высушенный таким образом гель называется ксерогелем (силикагелем). Он также обладает высокой пористостью, однако его плотность существенно выше, а удельный объем пор значительно ниже, чем у аэрогеля [1, 4]. Также существенно различаются сферы применения

аэрогелей и ксерогелей. Например, использование ксерогелей в датчиках сильно затруднено [5].

Лиофильная сушка, называется также сублимационной, молекулярной или сушкой вымораживанием – популярный, особенно в технологии фармацевтических препаратов процесс. Основным преимуществом является то, что процесс протекает при отрицательных температурах, что позволяет удалять влагу (или другой растворитель) из термолабильных веществ. Высушиваемый продукт сперва замораживают, а удаление влаги происходит за счет сублимации – фазового перехода из кристаллического состояния в парообразное, минуя жидкое. В результате лиофильной сушки структуру геля часто удается по большей части сохранить, вместе с этим разрушение все же происходит, поэтому получаемые в этом процессе криогели доступны в виде мелкодисперсного порошка [4].

Открытие критической точки вещества на линии равновесия «жидкость – газ» диаграммы состояния было сделано Каньярдом де ла Туром в 1822 году, а первое использование вещества в сверхкритическом состоянии для сушки состоялось более чем через век. Сверхкритическим называют состояние вещества, в котором давление и температура превышают соответствующие критические значения. В закритической области две фазы – жидкая и газовая – становятся неразличимы. Часто вещество в таком состоянии называют сверхкритическим флюидом (СКФ). Одним из самых важных свойств СКФ является их способность растворять многие вещества, что обуславливает их применение в качестве растворителей и экстрагентов, обладающим к тому же исключительно низкими значениями кинематической вязкости.

Сверхкритическая сушка – сравнительно трудоемкий и дорогостоящий, но единственный способ сушки, позволяющий получить образцы высшенного геля без заметного изменения его внутренней структуры [1, 3, 6]. Выбор сверхкритических флюидов в качестве среды сушки обусловлен тем, что они не создают поверхностного натяжения в порах геля, таким

образом, после их удаления структура пористого тела остается неповрежденной.

Для проведения сверхкритической сушки с использованием сверхкритического флюида CO_2 гель помещают в автоклав, покрывают растворителем для защиты поверхности от конвективного высыхания. Затем автоклав герметизируют и устанавливают значения температуры и давления, превышающие критические. В ходе процесса создают медленный ток флюида так, чтобы растворитель медленно диффундировал из пор геля и замещался на сверхкритический CO_2 . В зависимости от размеров и формы образца эта стадия может длиться от десятков минут до нескольких часов. После полной замены растворителя в порах геля температуру и давление плавно уменьшают до комнатных значений. Такая организация процесса сушки позволяет избежать возникновения границы раздела фаз, а как следствие, усадки и деформации геля.

Свойства аэрогелей

Химическая природа аэрогелей весьма разнообразна. Глобулы могут быть образованы аморфными оксидами (кремния, алюминия, титана и пр.), простыми веществами (углерод) и многочисленными органическими полимерами (альгинатами, полилактидом и пр.) [1, 2, 6].

Органические и неорганические аэрогели – нанопористые материалы с высокой удельной поверхностью до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ и развитой трёхмерной структурой открытых пор, средний диаметр которых существенно зависит от способа получения аэрогеля и может достигать сотен нанометров.

Наиболее изученными являются аэрогели из диоксида кремния, поэтому дальнейшее изложение относится именно к ним. Разработаны методы получения как довольно крупных монолитов аэрогеля, так и микрочастиц [1, 2]. Образцы аэрогелей на основе диоксида кремния представлены ниже – см. Рис. 1.1.



Рис. 1.1 Аэрогели на основе диоксида кремния: а – монолит; б – сферические микрочастицы

Плотность аэрогелей на основе диоксида кремния может принимать значения от 0,003 до 0,35 г/см³. Очевидным следствием этого является то, что аэрогели являются прекрасными теплоизоляторами, выдерживает температуру до 500 °C, а слоя толщиной 2,5 см достаточно, чтобы защитить от пламени [7]. На Рис. 1.2 представлена демонстрация теплоизоляционных свойств аэрогеля на основе диоксида кремния.



Рис. 1.2 Теплоизоляционные свойства образца аэрогеля на основе диоксида кремния

Коэффициент теплопроводности диоксида кремния составляет 0,01 – 0,02 Вт/м·К для интервала температур 0 – 100 °С, что меньше коэффициента теплопроводности для воздуха 0,02 – 0,03 Вт/м·К [4].

Скорость распространения звука в аэрогеле имеет одно из самых низких значений для твердого материала (100 м/с для аэрогелей с плотностью 0,07 г/см³) [2], что является ценным при создании шумоизоляционных материалов.

Одной из особенностей аэрогеля является так называемый коллапс (разрушение) его структуры в жидкостях, обусловленный капиллярным давлением и в некоторых случаях, вероятно, разрывом химических связей. Сделать аэрогели нечувствительными по отношению к воде помогает гидрофобизация – частичная замена поверхностных ОН-групп на гидрофобные органические заместители. Обработку можно проводить как для уже приготовленного аэрогеля, например, метанолом в газовой фазе [4], так и до стадии сушки, например, trimetilхлорсиланом в жидкой фазе [8].

Области применения и развитие рынка аэрогелей

Пористая структура аэрогелей, их низкая плотность, теплопроводность и другие уникальные свойства создают предпосылки для активного их использования в различных областях промышленности. Ниже рассмотрим ряд возможных областей применения этого материала.

Низкая скорость распространения звука позволяет использовать аэрогель в качестве шумоизоляционного материала, что с учетом его низкой плотности делает этот материал перспективным для авиационной промышленности и ракетостроения.

Благодаря большой величине удельной поверхности и прекрасным адсорбционным свойствам аэрогель может быть использован в качестве фильтрационного материала в системе кондиционирования воздуха в самолетах для поглощения углекислого газа. Такие работы в настоящее время ведутся в Гамбургском технологическом университете.

В настоящее время аэрогели активно исследуются в роли носителей активных веществ в фармацевтике [1, 4]. При коллапсе аэрогеля в организме адсорбированные в порах активные вещества высвобождаются со скоростью, до десяти раз большей, чем при обычном растворении из таблетки. Гидрофобные аэрогели – напротив, могут выступать как носители с пролонгированным действием.

Внутренняя структура частиц аэрогеля на основе диоксида кремния представлена на Рис. 1.3.

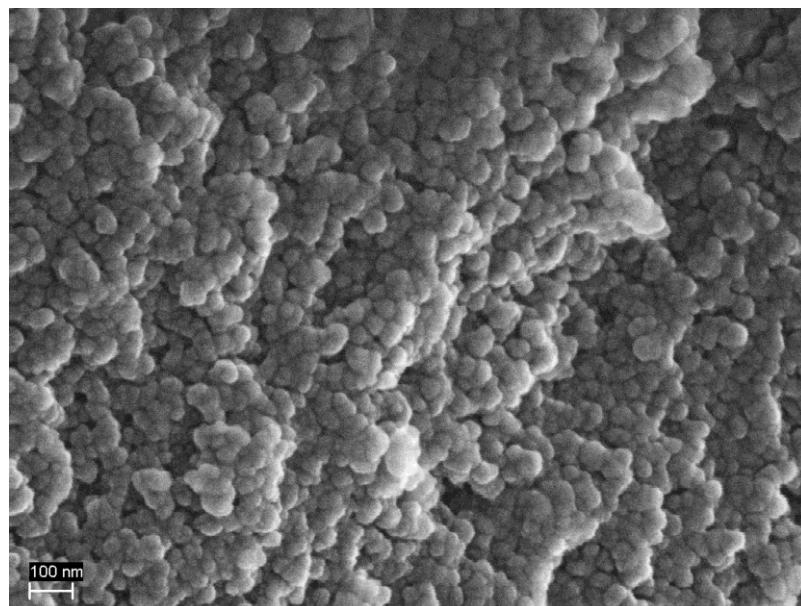


Рис. 1.3 Внутренняя структура частиц аэрогеля на основе диоксида кремния
Развитую внутреннюю структуру и, как следствие, большую удельную поверхность аэрогелей активно используют во многих областях химии: аэрогели-катализаторы [1], аэрогели-адсорбенты [4], в том числе в хроматографии.

В статье [9] отмечается, что композитные материалы на основе аэрогелей, содержащих наночастицы благородных металлов, таких как платина, могут служить каталитическими конвертерами в автомобилях. Предполагается, что расход редких металлов при этом существенно уменьшится.

Предполагается использование аэрогеля в качестве диэлектрика в конденсаторах. Согласно мнению авторов работы [9] новые конденсаторы будут хранить достаточно энергии для питания сотовых телефонов и запуска стартера автомобиля. Развитая поверхность углеродных аэрогелей позволяет хранить огромный заряд электричества – несравненно больший по сравнению с традиционными батареями.

Исследователи из Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса смогли создать аэрогель на основе оксида железа с наночастицами алюминия, при окислении которых высвобождается огромное количество энергии [9]. Подобная «взрывчатка» может найти применение как твердое топливо ракет и в пиротехнике.

Низкие значения плотности и коэффициента теплопроводности позволяют использовать аэрогель в качестве теплоизолятора в авиационной промышленности, ракетостроении, строительстве, машиностроении и других отраслях промышленности. Наиболее остро вопрос об использовании эффективных теплоизоляционных материалов стоит для развития инфраструктуры районов севера. Часть муниципальных образований Российской Федерации отнесена к районам Крайнего Севера. В зимний период подвоз топлива в эти районы затруднен, себестоимость производства тепла и, соответственно, тарифы велики. В условиях Севера близко расположенная вечная мерзлота и проблемы теплоснабжения вызывают необходимость тщательно сохранять тепло внутри зданий, максимально уменьшая теплопотери в окружающую среду – «обогрев улиц». В качестве инновационного способа теплоизоляции и энергосбережения можно рассматривать использование панелей с наполнением из аэрогелей. Низкая плотность призвана обеспечить теплоизолирующем конструкциям легкость.

Как теплоизолятор аэрогель уже используется для получения ультратонкой теплой одежды, например, для аквалангистов. При толщине 4 мм аэрогелевая куртка Champion защищает от холода не хуже, чем четырехсанитметровый обычный пуховик [10].

Согласно последнему исследованию рынка, выполненному Electronics.ca, глобальный рынок продажи аэрогелей за 2008 год составил 82,9 млн. долларов. Даже по умеренным аналитическим прогнозам рынок аэрогелей к 2013 году вырастет до 646,3 млн. долларов. Глобальный рынок аэрогелей 2006-2013 гг. (прогноз BCC Research) представлен на Рис. 1.4.

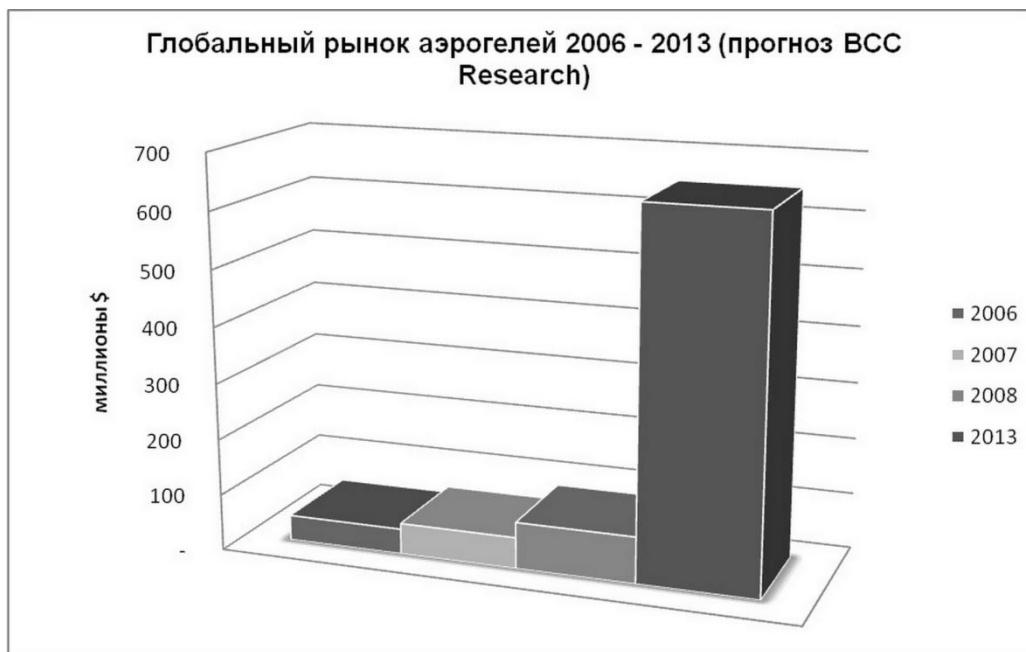


Рис. 1.4 Глобальный рынок аэрогелей 2006 – 2013 гг. (прогноз BCC Research)

В количественном эквиваленте это составляет 1011 тонн материала в 2008 году и 9646 тонн в 2013 году соответственно.

Производство аэрогелей сосредоточено в США и Европе. Основными производителями являются компания Aspen Aerogels, Inc (США) и Evonik GmbH (Germany). Aspen Aerogels производит несколько видов аэрогельных материалов для тепло- и холдоизоляции (Pyrogel® XT и Cryogel Z™).

Отсутствие конкурентоспособных отечественных производителей аэрогелей препятствуют снятию монополизации зарубежными производителями рынка аэрогелей, а следовательно, снижению цены и широкому распространению данного материала в различных областях промышленности. Для обеспечения растущих потребностей в этих

инновационных материалах представляется перспективным начать производство аэрогелей в Российской Федерации.

Подводя итоги, следует сказать, что на сегодняшний день аэрогели уже нашли свое применение в ряде отраслей промышленности. Среди них производство шумо-, теплоизоляционных и фильтрующих материалов в авиа- и ракетостроении, строительстве и машиностроении, потребительские товары, фармацевтика, химия, электроника, энергетика и ряд других.

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что производство и использование данного инновационного материала и его аналогов (ксерогели, криогели и др.) в промышленности высокоразвитых стран развивается, а выпуск этих материалов, обладающих уникальными свойствами, будет расти. Для снятия монополизации зарубежными производителями рынка аэрогелей и ускорения распространения данного материала в различных областях промышленности представляется перспективным организация производства аэрогелей в Российской Федерации.

1.2 Сверхкритические флюиды

Сверхкритическое состояние вещества и его свойства

Сверхкритическим флюидом (СКФ) — называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки (Рис. 1.5), является сверхкритическим флюидом. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии являются во многом промежуточными между его свойствами в газовой и жидкой фазе. Так, СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, и низкой вязкостью, как газы. Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное между жидкостью и газом значение. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах. Наибольший интерес и распространение в связи с

доступностью получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода [11, 12].

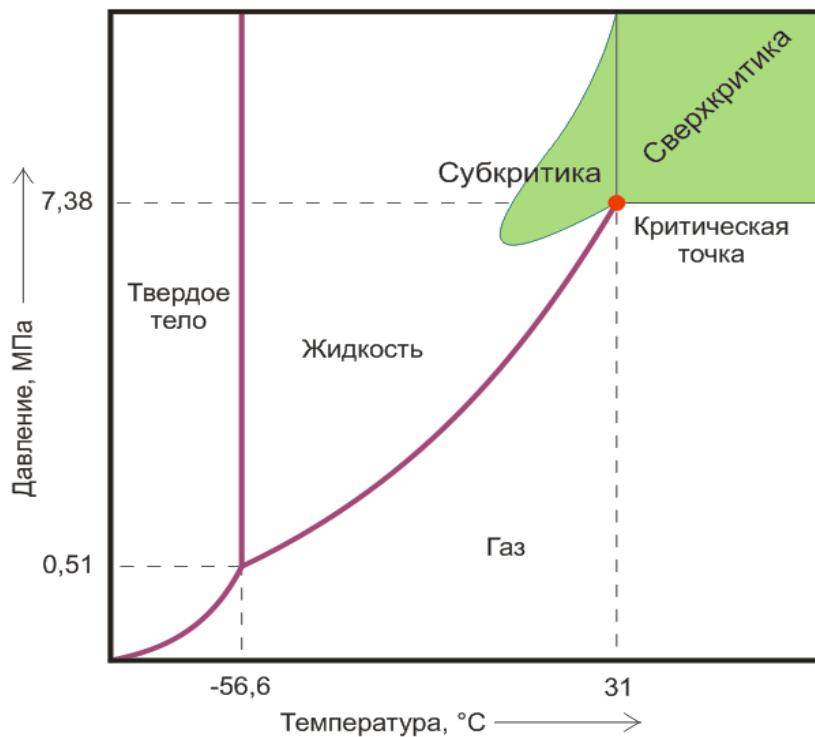


Рис. 1.5 Диаграмма состояния диоксида углерода

В окрестности критической точки система характеризуется аномальной восприимчивостью к изменениям внешним параметрам, так, например, изотермическая сжимаемость, изохорная и изобарная теплоемкости резко возрастают [13].

Применение сверхкритических флюидов

В настоящее время сверхкритические флюиды всё больше применяются в качестве растворителей для малорастворимых веществ. Основными преимуществами сверхкритических флюидов как растворителей являются:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии;

- сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее сверхкритическим флюидам проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями;
- высокая чувствительность растворяющей способности СКФ к изменению давления или температуры;
- простота разделения сверхкритических флюидов и растворённых в них веществ при сбросе давления.

Уникальные свойства СКФ как растворителя находят широкое применение для экстракции и разделения. В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. В сравнении с жидкой фазой, СКФ более сжимаемы, имеют больший мольный объем, что может способствовать образованию кластеров и нестойких комплексов и положительно влиять на повышение растворимости [13, 14].

Сверхкритические флюиды стали широко использовать только с 1980-х годов, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для получения СКФ широко доступными. С этого момента началось интенсивное развитие сверхкритических технологий. В первую очередь, исследователи сосредоточили внимание на высокой растворяющей способности СКФ — на фоне традиционных методов использование сверхкритических флюидов оказалось очень эффективным. СКФ — это не только хорошие растворители, но и вещества с высоким коэффициентом диффузии, т. е. они легко проникают в глубинные слои различных твердых веществ и материалов.

Наиболее широко стали применять сверхкритический CO_2 , который занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко ($t_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 73,8$ атм), кроме того, он не

токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения любого технолога CO_2 является идеальным компонентом любого процесса. Особую привлекательность ему придает то, что он является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический CO_2 можно считать экологически абсолютно чистым растворителем.

Возможности применения сверхкритических флюидов для разделения веществ охватывают процессы обработки угля, нефтепродуктов, большую область получения натуральных веществ, включая специальные способы применения: обессоливание морской воды, разделение смесей этанол-вода, регенерация адсорбентов. В последнее время сверхкритические флюиды нашли применение в области обработки полимеров (с целью разделения моно-, олиго- и собственно полимеров), создания наночастиц, синтеза и получения биоматериалов, импрегнации и создании микропористых материалов, экстракции металлов и т. д.

Таким образом, сверхкритические флюидные технологии далеко не ограничиваются экстракционными процессами, а включают процессы сушки по сверхкритической траектории, диспергирования и импрегнации (пропитки пористых матриц) с рабочими средами в сверхкритическом флюидном состоянии. Имеются возможности применения СКФ в качестве сред для осуществления химических реакций. Выше также рассматривалось ещё одно важное применение СКФ – золь-гель процессы для получения высокопористых структур при осуществлении сушки гелей.

Не менее результативна сфера применения сверхкритической флюидной хроматографии [15].

1.3 Сверхкритическая хроматография

Хроматография — динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Основан на распределении веществ между двумя фазами —

неподвижной (твёрдая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидккая фаза, элюент). Название метода связано с первыми экспериментами по хроматографии, в ходе которых разработчик метода Михаил Цвет разделял ярко окрашенные растительные пигменты.

Одним из интересных с точки зрения моделирования процессов является сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), рассмотренная в работах [16-22]. Этот процесс отличается от классической высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) тем, что в качестве подвижной фазы используется СКФ, что позволяет при использовании тех же матриц значительно уменьшить перепад давления на колонке. В работе [23] описаны другие очень важные практические преимущества СФХ:

- из-за более высоких коэффициентов диффузии в СКФ, чем в жидкостях, возможно достижение значительно более коротких времён анализа и оптимальное значение линейной скорости потока в СФХ выше, чем в ВЭЖХ;
- возможно использование более длинных разделительных колонок;
- возможно использование гораздо более низких температур, чем в газовой хроматографии, без потери эффективности;
- возможно проведение разделения веществ с большими молекулярными весами, чем при использовании газовой хроматографии.

1.4 Моделирование пористых структур

Одной из важных стадий моделирования массообменных процессов является построение модели среды.

Рассмотрим основные структурные модели пористых сред.

Капиллярные модели пористой среды

Системы капилляров постоянного сечения. В классических работах [24–27] рассматриваются наиболее простые структурные модели пористых сред для моделирования тепло- и массопереноса. Эти модели были

разработаны на основе регулярных систем капилляров, пронизывающих непроницаемую сплошную среду. В базовых моделях поровое пространство представляет собой пучки капиллярных каналов с равномерным распределением в поперечной плоскости и различной ориентацией направления их осей относительно основного потока жидкости.

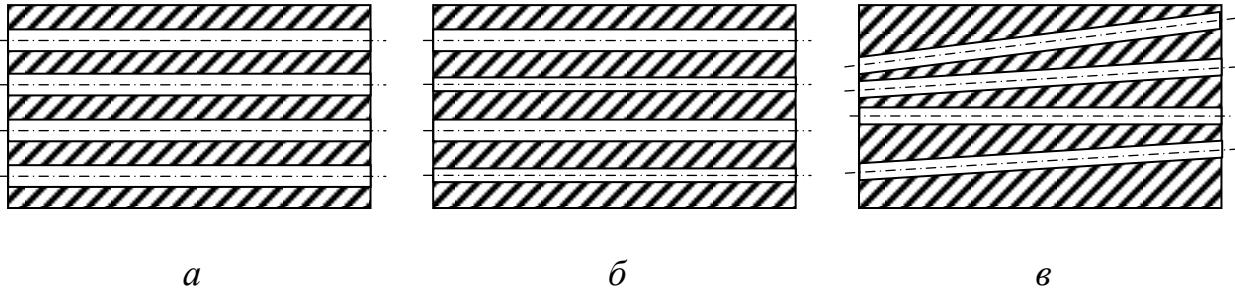


Рис. 1.6 Капиллярные модели пористой среды. Системы капилляров постоянного сечения: а) однородная система параллельных капилляров; б) система параллельных капилляров с дисперсией диаметров; в) система непересекающихся капилляров с дисперсией углов наклона

В данной модели диаметры единичных капилляров постоянны в продольном сечении. Причём в моделях, представленных на Рис. 1.6 а и Рис. 1.6 в эти диаметры равны между собой и прямо пропорциональны пористости структуры, а в модели на Рис. 1.6 б диаметр индивидуального капилляра представляет собой случайную величину с функцией распределения, соответствующей распределению эквивалентных размеров, принятому для реальной пористой среды.

Подобные модели просты и наглядны, но позволяют учесть лишь основные особенности движения жидкости через проницаемую среду.

Системы капилляров переменного сечения. Дальнейшим развитием идеи о системе непересекающихся капилляров стали модели с капиллярными каналами переменного сечения, идея которых была предложена в работах [28-30]. Изменение значения площади поперечного сечения в продольном направлении позволяет в явной форме учесть распределение местных гидравлических сопротивлений по длине пор и смоделировать поперечную

неоднородность поля скоростей как во внутреннем пространстве, так и на выходе из пористого тела.

Однако представление пористой структуры в виде системы параллельных капилляров фактически приводит к одномерной постановке начальных и граничных условий, что сильно сужает круг решаемых задач. Попытки избавиться от указанных недостатков привели к появлению двух независимых подходов:

1. Однослойных моделей, образуемых одной системой непресекающихся искривлённых каналов;
2. Многослойных моделей, образуемых несколькими системами параллельных каналов.

В первом случае поровое пространство моделируется серией непресекающихся ломанных пор, каждый сегмент которых представляет собой одиночный капилляр с местными гидравлическими сопротивлениями. Допустимая степень извилистости, а также количество и расположение местных сопротивлений определяется исходя из опытных данных о характере моделируемой пористой структуры.

В многослойных капиллярных моделях пористая среда представляется в виде последовательности плоских слоёв, которые пересекаются системой параллельных каналов со стохастическими изменениями диаметра и смещением оси индивидуального капилляра на каждом слое. Вариации размеров и координат таких капилляров в пределах одного слоя соответствует кривым распределения эквивалентных размеров и проницаемости для моделируемой пористой среды.

Такие капиллярные модели показывают удовлетворительную применимость для задач, связанных с процессами переноса в пористых средах с неоднородной поперечной структурой и большим отношением характерного линейного размера к толщине области. Эти модели практически без изменений обобщаются на случай криволинейных

поверхностей в трёхмерном пространстве при умеренных значениях их толщины и кривизны.

Регулярные сетевые системы капилляров. Альтернативным направлением развития капиллярных моделей пористых структур стала идея представления порового пространства в виде системы или «сети» разветвлённых капилляров с множественными ответвлениями и пересечениями [31]. Подобные модели получили название «сетевых» и сейчас это направление активно развивается. Особенно плодотворным оказалось применение сетевых моделей в исследовании задач нестационарного течения многофазных потоков в пористой среде [32-34].

Для двумерного случая поровое пространство сетевых моделей строится в виде объединения двух взаимно ортогональных множеств параллельных каналов с коридорным или шахматным расположением сегментов.

При рассмотрении регулярных сетевых моделей шахматное расположение капилляров может быть получено из коридорного двумя способами:

1. Сдвигом каждого чётного слоя сегментов на величину половины шага капилляров;
2. Поворотом всей капиллярной структуры на некоторый угол относительно преимущественного направления течения.

Второй вариант позволяет учесть не только потери давления в капиллярных каналах при повороте потока подвижной фазы, но и смоделировать хаотическое распределение локальной проницаемости на простейшей регулярной решётке.

Указанные варианты сетевых моделей легко обобщаются до трёхмерных введением дополнительных вертикальных капилляров, расположенных в узлах трёхмерной ортогональной решётки.

Матричные модели пористой среды

Регулярные системы сферических частиц. Альтернативным способом, возникшим практически одновременно с системами регулярных капилляров, стали модели, представляющие собой регулярную засыпку из сферических или деформированных частиц постоянного диаметра. В этом способе представления пористой среды происходит переход от моделирования капиллярных каналов к моделированию матрицы, образующей пористую структуру. Данные модели применяются в задачах, связанных с фильтрацией [35, 36].

1.5 Математическое моделирование массопереноса

Основные подходы к моделированию

Термодинамические потоки, связанные с переносом вещества, энергии или импульса из одной части среды в другую, возникают в случае, если значения тех или иных физических параметров различны в различных точках среды. При наличии в среде различной концентрации какой-либо примеси возникают диффузионные потоки, в таком случае говорят о явлении диффузии.

Диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ в смесях [37]. Она наблюдается в различных средах, но её скорость сильно зависит от агрегатного состояния вещества. В настоящее время существует несколько подходов к описанию массопереноса, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки и вследствие этого применим в зависимости от предметной области и конкретной решаемой задачи.

Первый подход – это совместное решение уравнений Бернулли, Навье-Стокса, Гельмгольца и др [38]. Такой подход обычно дает хороший точный результат, однако во многих случаях расчеты оказываются очень сложны и трудоемки. Дифференциальные уравнения массопереноса могут решаться как аналитически, так и через разностные схемы. Иногда при решении

довольно простых дифференциальных уравнений, описывающих диффузию, возникают проблемы, связанные со сложными граничными условиями. Например, при решении параболического уравнения, описывающего диффузию:

$$u_t = \alpha \Delta u \quad (2.1)$$

в области со сложной границей (например, в пористой среде) возникают серьезные трудности [39].

Также существует подход эмпирических расчетов явлений массопереноса, позволяющий оценивать средние показатели течения газов и жидкостей в симметричных трубах. Его подробно изучают в курсе «Процессы и аппараты химической технологии». Такой подход обычно применяется для решения ограниченного круга прикладных задач, и для описания массопередачи в пористой среде применить его будет сложно.

В реальных условиях внешняя массопередача является сложным, процессом, определяющимся, с одной стороны, молекулярной диффузией, а с другой - непосредственной передачей вещества благодаря наличию скорости потока. Такой процесс суммарного подвода вещества называется *конвективной диффузией*. Для количественного расчета этого процесса необходимо знать закон, по которому меняется скорость истока в зависимости от расстояния от обтекаемого тела. Решение задачи о диффузии из потока требует учета как законов, описывающих течение жидкости (для случая вязкой жидкости — уравнений Навье-Стокса), так и законов диффузии. В часто встречающихся на практике задачах, например в случаях обтекания зернистого материала, невозможен абсолютный расчет. Это обусловлено невозможностью учета всех геометрических особенностей обтекания зернистого материала потоком [40].

Наименее изучен и поэтому представляет наибольший интерес третий подход – описание явлений массопереноса с использованием дискретных динамических моделей, клеточных автоматов.

Клеточные автоматы

Особенности практического применения клеточных автоматов (КА) впервые изложены в работе [41]. Часто основные особенности весьма сложной динамической системы могут быть отражены в простых правилах. Желание отыскать эти простейшие локальные правила, управляющие поведением сложной динамической системы, и является одной из причин популярности КА. Эта задача в некотором смысле аналогична обратной задаче химической кинетики: по поведению системы во времени определить правила, управляющие системой. Наиболее эффективно КА используются при описании различных фазовых или бифуркационных переходов, где важно учитывать флуктуации, где коллективное поведение системы определяется локальным поведением составляющих ее элементов, при описании таких переходных процессов, когда система становится сильно неоднородной и представляется затруднительным определение каких-либо усредненных по всей системе переменных, способных адекватно отражать ее состояние в целом [42].

История клеточных автоматов начинается с работ М. Л. Цетлина [41]. Моделируя целесообразное поведение биологических систем в некоторой среде, т.е. такое поведение, которое позволяет системе приспосабливаться к внешнему миру, Цетлин создал в 60-х годах математический объект, получивший название *автомат* или *конечный автомат*. Прилагательное конечный определяет, что автомат может иметь только конечное число состояний. Автомат способен в дискретные моменты времени $t = 1, 2, \dots$ воспринимать конечное число сигналов среды S (как правило, $S = 0$ или $S = 1$) и изменять в зависимости от них свое конечное состояние. И, наконец, автомат может производить конечное число действий, однозначно задаваемых состоянием автомата. Действия автомата вызывают ответную реакцию среды S , замыкая тем самым петлю обратной связи. В детерминистических автоматах сигнал среды S точно определяет, в какое

состояние j должен перейти автомат, находящийся в состоянии i . В вероятностных клеточных автоматах этот переход задается некоторыми вероятностями $a_{ij}(S)$.

Дополнением к теории поведения одиночных конечных автоматов явились работы американского математика Дж. фон Неймана по теории игр автоматов. Им же был введен термин "клеточные автоматы". Пытаясь смоделировать процесс самовоспроизведения биологических систем, фон Нейман придумал в 1966 г. абстрактные дискретные динамические системы, которые и получили название клеточные автоматы (КА). Клеточный автомат состоит из набора узлов (или клеток), обычно образующих регулярную решетку (реже нерегулярную [43]). Каждый узел (или ячейка) характеризуется некоторым дискретным набором целочисленных величин-переменных, которые могут принимать конечное число возможных значений. Состояния переменных в каждом узле синхронно изменяются через дискретные интервалы времени в соответствии с локальными детерминистическими или вероятностными правилами, которые могут зависеть от состояния переменных в ближайших соседних узлах. Эти правила не меняются со временем [44, 45].

КА можно разделить на детерминистические и вероятностные, на однородные и неоднородные (неоднородные КА способны описывать фрактальные структуры), на простые абстрактные и сложные, точно описывающие реальные системы. В детерминистических КА состояние ячейки в последующий момент времени однозначно определяется состоянием этой ячейки и ее ближайших соседей в предыдущий момент времени. Такие КА принято называть *простыми* или *классическими*. Иногда используются правила, записанные в виде обыкновенных дифференциальных уравнений. В этом случае состояния ячеек задаются набором переменных, значения которых способны принимать любые действительные числа. Для таких автоматов дифференциальные уравнения решаются для каждой ячейки отдельно на протяжении фиксированного отрезка времени Δt , при этом

каждая ячейка может иметь различные начальные условия. Этот класс КА очень плотно примыкает к ДУ в частных производных [42].

Если сравнивать КА и обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ), то одно из основных отличий первых от вторых заключается в локальности правил, с помощью которых описывается динамика системы. В случае применения ОДУ мы пользуемся некоторыми правилами изменения усредненных по всей системе величин — средних (например, концентраций). При этом мы *a priori* полагаем, что такие правила существуют. В случае КА существование таких обобщенных правил (или макроправил) необязательно. Достаточно знать законы развития системы на микро- или мезоуровне в небольших пространственных областях (ячейках), из которых состоит макросистема. Важно лишь, что эти локальные правила одинаковы для всех ячеек. Другим отличием КА от дифференциальных уравнений (ДУ) является использование не только дискретных, но и, как правило, целочисленных переменных. Дискретность переменных позволяет рассматривать большой класс разрывных недифференцируемых функций. Надо отметить, что дискретные свойства КА заметно уменьшаются при работе с большими значениями переменных, но никогда не исчезают. Всегда существует минимальный дискретный шаг изменения переменной. В случае же численного решения ОДУ или ДУ в частных производных можно уменьшать шаг дискретности до сколь угодно малых величин [42, 44].

Благодаря своей гибкости и универсальности, клеточные автоматы нашли признание в теории искусственного интеллекта, в самовоспроизводящихся моделях, микро- и макробиологии, вычислениях в среде с возможностью сбоев, в системах распознавания языка и изображений, в распределённых системах в условиях «информационного голода» [45]. Существенный интерес представляет то, что применение КА даёт возможность использовать специальные программные [46–48] и аппаратные продукты, позволяющие модифицировать правила и начальные состояния клеточных автоматов и визуализировать их эволюцию.

В последнее время клеточные автоматы находят широкое применение для моделирования широкого круга явлений в термодинамических системах, таких как диффузия молекул в жидкости, фазовое равновесие, межмолекулярное взаимодействие, кинетика химических реакций, мицеллообразование в растворах ПАВ, биохимические явления [49-57] и тому подобные [58, 59]. Предпринимались также попытки моделирования процесса хроматографии с использованием модели клеточного автомата [60], однако значения задаваемых в модели параметров брались эмпирически.

Для решения наиболее трудных задач вида «реакция-диффузия-конвекция» (со сложными граничными условиями, характерными для пористой среды) решение систем дифференциальных уравнений массопередачи практически неприменимо, ввиду сложности решения получившейся системы уравнений и большого числа параметров. Протекание процессов в порах обуславливает сложные граничные условия для дифференциальных уравнений.

1.6 Параллельные вычисления

Параллельные вычисления - способ организации компьютерных вычислений, при котором программы разрабатываются как набор взаимодействующих вычислительных процессов, работающих параллельно (одновременно) [61].

Параллельная архитектура используется уже много лет в высокопроизводительных вычислениях, но интерес к ним возрос в последнее время из-за физических ограничений частоты процессора. Параллельное исполнение стало доминирующей парадигмой в архитектуре компьютера, в основном в форме многоядерных процессоров. При этом параллельные вычисления на центральных процессорах (CPU) и графических вычислительных устройствах (GPU) активно используются в расчётах для химической промышленности [62–77].

Параллельные программы могут физически исполняться либо последовательно на единственном процессоре, переключая по очереди шаги выполнения каждого вычислительного процесса, либо параллельно - выделяя каждому вычислительному процессу один или несколько процессоров (находящихся рядом или распределенных в компьютерную сеть). Наиболее сложным этапом при разработке параллельных программ является создание правильной последовательности взаимодействий между вычислительными процессами, а также координация ресурсов, разделяемых между процессами. Изучение ряда алгоритмов и программ показало, что можно выделить следующие основные формы параллелизма:

- мелкозернистый параллелизм (он же параллелизм смежных операций или скалярный параллелизм).
- крупнозернистый параллелизм, который включает: векторный параллелизм и параллелизм независимых ветвей [61, 78].

Мелкозернистый параллелизм (Fine Grain)

В работе [79] изложены примеры использования fine grained вычислений. При исполнении программы регулярно встречаются ситуации, когда исходные данные для i -й операции вырабатываются заранее, например, при выполнении $(i-2)$ -й или $(i-3)$ -й операции. Тогда при соответствующем построении вычислительной системы можно совместить во времени выполнение i -й операции с выполнением $(i-1)$ -й, $(i-2)$ -й, ... операций. В таком понимании скалярный параллелизм похож на параллелизм независимых ветвей, однако они очень отличаются длиной ветвей и требуют разных вычислительных систем. Это представлено на Рис. 1.7.

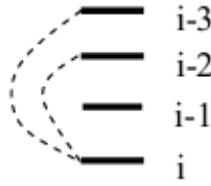


Рис. 1.7 Предварительная подготовка operandов для команды i

Рассмотрим пример. Пусть имеется программа для расчета ширины запрещенной зоны транзистора, и в этой программе есть участок — определение энергии примесей по формуле:

$$E = \frac{m q^4 \pi}{8 \epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2} \quad (1.6)$$

Тогда последовательная программа для вычисления E будет такой:

1. $F_1 = m \cdot q \cdot q \cdot q \cdot q \cdot \pi \cdot \pi;$
2. $F_2 = 8 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \epsilon \cdot h \cdot h;$
3. $E = F_1/F_2;$

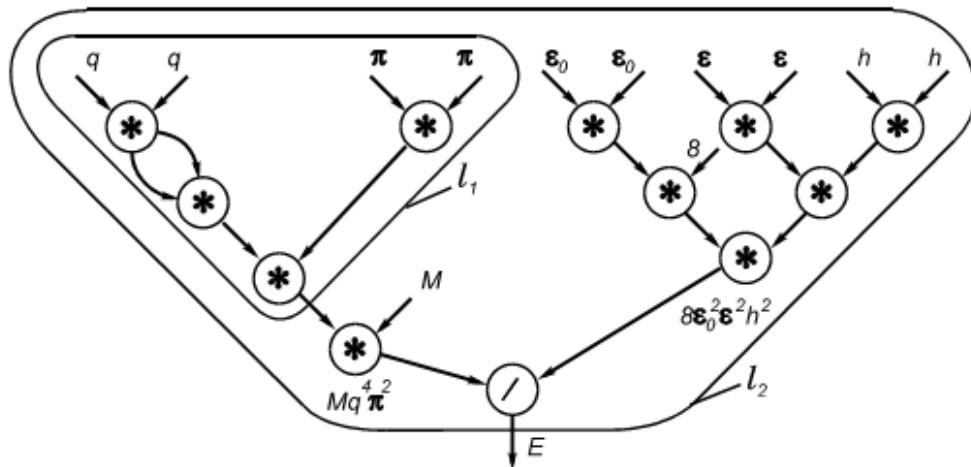


Рис. 1.8 Ярусно-параллельная форма вычисления функции E

Здесь имеется параллелизм, но при записи на императивных языках программирования, таких как С, Фортран или язык ассемблера нет возможности явно отразить его. Явное представление параллелизма для вычисления E задается ярусно-параллельной формой (ЯПФ) (Рис. 1.8). Ширина параллелизма первого яруса этой ЯПФ (первый такт) сильно зависит

от числа операций, включаемых в состав ЯПФ. Так, в примере для $l_1 = 4$ параллелизм первого такта равен двум, для $l_1 = 12$ параллелизм равен пяти. Поскольку это параллелизм очень коротких ветвей и с помощью операторов FORK и JOIN (метод FORK/JOIN будет описан ниже) описан быть не может (вся программа будет состоять в основном из этих операторов), данный вид параллелизма должен автоматически выявляться аппаратурой ЭВМ в процессе выполнения машинной программы.

Помимо выявления параллелизма на аппаратном уровне существует также вариант использования специальных компиляторов, а также языков программирования. Так, например, компилятор GCC (GNU Compiler Collection [80]) позволяет автоматически переупорядочивать независимые друг от друга инструкции для оптимизации исполнения и задействования встроенных аппаратных средств распараллеливания современных процессоров. Ещё более эффективным может оказаться использование декларативных (функциональных) языков программирования, набирающих на сегодняшний день всё большую популярность [81]. Одной из важных особенностей функциональных языков программирования является то, что программист описывает лишь последовательность операций, которую необходимо применить к набору данных, а внутренняя реализация этих операций может автоматически предусматривать параллельное выполнение независимых инструкций. Примерами функциональных языков программирования являются Lisp [82], Haskell [83], F# [84] и другие. Существуют также языки программирования с поддержкой множества парадигм и в том числе функционального программирования, самые популярные на сегодняшний день – Python (приёмы функционального подхода к разработке рассмотрены в работах [85, 86]) и Ruby [87]. Облегчают работу в функциональном стиле дополнительные библиотеки для императивных языков программирования, например библиотеки STL [88], Boost [89] и Thrust (версия STL, реализованная с использованием технологии CUDA) [90] для языка C++.

Для скалярного параллелизма часто используют термин мелкозернистый параллелизм (Fine Grained), в отличие от крупнозернистого параллелизма (Coarse Grained), для которого характерно большое количество операций в одном потоке инструкций и как следствие более редкие синхронизации [91].

Крупнозернистый параллелизм (Coarse Grained)

Среди подходов крупнозернистого параллелизма можно выделить следующие основные виды:

1. векторный параллелизм;
2. параллелизм независимых ветвей;
3. параллелизм вариантов.

Данные подходы подробно описаны в работе [79].

Векторный параллелизм

Наиболее распространенной в обработке структур данных является векторная операция (естественный параллелизм). Вектор — это одномерный массив, который образуется из многомерного массива, если один из индексов не фиксирован и пробегает все значения в диапазоне его из мнения. В параллельных языках этот индекс обычно обозначается знаком «*».

Пусть, например, A, B, C — двумерные массивы. Рассмотрим следующий цикл:

DO 1 I = 1,N

1 C(I,J) = A(I,J) + B(I,J)

Нетрудно видеть, что при фиксированном J операции сложения для всех I можно выполнять параллельно, поскольку ЯПФ этого цикла имеет один ярус. По существу этот цикл соответствует сложению столбца J матриц A и B с записью результата в столбец J матрицы C. Этот цикл на параллельном языке записывается в виде такой векторной операции:

$C (*, j) = A (*, j) + B (*, j).$

Возможны операции и большей размерности, чем векторные: над матрицами и многомерными массивами. Однако в параллельные языки программирования включаются только векторные операции (сложение, умножение, сравнение и т. д.), потому что они носят универсальный характер, тогда как операции более высокого уровня специфичны.

Векторный параллелизм стоит на границе между методами крупнозернистого и мелкозернистого параллелизма и реализуется с применением таких технологий как Intel SSE [92, 93] и OpenMP [94, 95, 96].

Области применения векторных операций над массивами обширны: цифровая обработка сигналов (цифровые фильтры), механика, моделирование сплошных сред, метеорология, оптимизация, задачи движения и т. д.

Параллелизм независимых ветвей

Суть параллелизма независимых ветвей состоит в том, что в программе решения большой задачи могут быть выделены программные части, независимые по данным. В параллельных языках запуск параллельных ветвей осуществляется с помощью оператора FORK M1, M2 , ..., ML, где M1, M2, ..., ML — имена независимых ветвей. Каждая ветвь заканчивается оператором JOIN (R,K), выполнение которого вызывает вычитание единицы из ячейки памяти R. Так как в R предварительно записано число, равное количеству ветвей, то при последнем срабатывании оператора JOIN (все ветви выполнены) в R оказывается нуль и управление передается на оператор K. Иногда в JOIN описывается подмножество ветвей, при выполнении которого срабатывает этот оператор [79].

Параллелизм независимых ветвей естественно реализуется во всех многозадачных операционных системах (ОС) с использованием многопоточного программирования. Так для ОС Unix (и POSIX-совместимых) наиболее часто используется библиотека PThreads [97], в ОС семейства Windows используются Windows API Threads [98].

Параллелизм вариантов

Это частный, но широко распространенный на практике случай параллелизма независимых ветвей, когда производится решение одной и той же задачи при разных входных параметрах, причем, все варианты должны быть получены за ограниченное время. Например, варианты моделирования используются при анализе атмосферной модели климата. Параллелизм вариантов отличается от идеологии крупнозернистого параллелизма. Отличие состоит в том, что в случае крупнозернистого параллелизма вычисления проводятся внутри одной задачи и требования к скорости обмена между частями задачи достаточно высокие. В параллелизме вариантов распараллеливаются целые задачи, обмен между которыми в принципе отсутствует. Во многом именно этот подход используется в технологии MPI [99] и библиотеке PP (Parallel Python) [100], позволяющие использовать множество узлов, на каждом из которых запущен. Системы распределенных вычислений идеальны для решения таких задач [61].

Эффективность параллельных вычислений (закон Амдала)

Одной из главных характеристик параллельных систем [61, 79] является ускорение R параллельной системы, которое определяется выражением:

$$R = T_1 / T_n \quad (1.7)$$

где T_1 – время решения задачи на однопроцессорной системе, а T_n – время решения той же задачи на n – процессорной системе.

Пусть $W = W_{ck} + W_{np}$, где W – общее число операций в задаче, W_{np} – число операций, которые можно выполнять параллельно, а W_{ck} – число скалярных (не распараллелиемых) операций. Обозначим также через t время выполнения одной операции. Тогда получаем известный закон Амдала:

$$R = \frac{1}{\alpha + \frac{1-\alpha}{n}} \quad (1.8)$$

Здесь $\alpha = W_{ck} / W$ – удельный вес скалярных операций.

Закон Амдала определяет принципиально важные для параллельных вычислений положения:

- ускорение зависит от потенциального параллелизма задачи (величина a) и параметров аппаратуры (числа процессоров n);
- предельное ускорение определяется свойствами задачи. Пусть, например, $a = 0,2$ (что является реальным значением), тогда ускорение не может превосходить 5 при любом числе процессоров, то есть максимальное ускорение определяется потенциальным параллелизмом задачи.

Если система имеет несколько архитектурных уровней с разными формами параллелизма, то качественно общее ускорение в системе будет:

$$r = r_1 \cdot r_2 \cdot r_3 \quad (1.9)$$

где r_i – ускорение некоторого уровня.

Технология OpenMP

Рассмотренный выше подход является основой технологии OpenMP, наиболее широко применяемой в настоящее время для организации параллельных вычислений на многопроцессорных системах с общей памятью. В рамках данной технологии директивы параллелизма используются для выделения в программе параллельных фрагментов [94], в которых последовательный исполняемый код может быть разделен на несколько раздельных командных потоков (threads). Далее эти потоки могут исполняться на разных процессорах (процессорных ядрах) вычислительной системы. В результате такого подхода программа представляется в виде набора последовательных (однопотоковых) и параллельных (многопотоковых) участков программного кода.

При разработке технологии OpenMP был учтен накопленный опыт по разработке параллельных программ для систем с общей памятью. Учитывая возможности PThreads API, в технологии OpenMP в значительной степени упрощена форма записи директив и добавлены новые функциональные возможности. Для привлечения к разработке OpenMP самых опытных

специалистов и для стандартизации подхода на самых ранних этапах выполнения работ был сформирован Международный комитет по OpenMP (the OpenMP Architectural Review Board, ARB). Первый стандарт, определяющий технологию OpenMP применительно к языку Fortran, был принят в 1997 г., для алгоритмического языка С - в 1998 г. Последняя версия стандарта OpenMP для языков С и Fortran была опубликована в 2011 г [96].

Основными важными положительными моментами этой технологии является следующее [95]:

- технология OpenMP позволяет в максимальной степени эффективно реализовать возможности многопроцессорных вычислительных систем с общей памятью, обеспечивая использование общих данных для параллельно выполняемых потоков без каких-либо трудоемких межпроцессорных передач сообщений;
- сложность разработки параллельной программы с использованием технологии OpenMP в значительной степени согласуется со сложностью решаемой задачи — распараллеливание сравнительно простых последовательных программ, как правило, не требует больших усилий (порою достаточно включить в последовательную программу всего лишь несколько директив OpenMP); это позволяет, в частности, разрабатывать параллельные программы и прикладным разработчикам, не имеющим большого опыта в параллельном программировании;
- технология OpenMP обеспечивает возможность поэтапной (инкрементной) разработки параллельных программы — директивы OpenMP могут добавляться в последовательную программу постепенно (поэтапно), позволяя уже на ранних этапах разработки получать параллельные программы, готовые к применению; при этом важно отметить, что программный код получаемых последовательного и параллельного вариантов программы является единым и это в

значительной степени упрощает проблему сопровождения, развития и совершенствования программ;

- OpenMP позволяет в значительной степени снизить остроту проблемы переносимости параллельных программ между разными компьютерными системами - параллельная программа, разработанная на алгоритмическом языке С или Fortran с использованием технологии OpenMP, как правило, будет работать для разных вычислительных систем с общей памятью.

Параллельные вычисления в .NET Framework 4.0

Многие персональные компьютеры и рабочие станции имеют ЦП, содержащие два или четыре ядра, которые позволяют одновременно выполнять несколько потоков. В ближайшем будущем ожидается, что компьютеры будут иметь значительно больше ядер. Чтобы воспользоваться преимуществами существующего и будущего оборудования, можно распараллелить код для распределения работы между несколькими процессорами [101]. В прошлом распараллеливание требовало управления потоками и взаимоблокировками на низком уровне. Visual Studio 2010 и .NET Framework 4 улучшило поддержку параллельного программирования, путем предоставления новой среды выполнения, новых типов библиотек класса и новых средств диагностики [102]. Эти функциональные возможности упростило параллельную разработку, что позволяет разработчикам писать эффективный, детализированный и масштабируемый параллельный код с помощью естественных выразительных средств без необходимости непосредственной работы с потоками или пулем потоков. На Рис. 1.9 ниже представлен общий обзор архитектуры параллельного программирования в .NET Framework 4 [102].

Так же в .NET Framework 4 реализована новая программная модель разработки многопотокового и асинхронного кода, которая существенного упрощает труд разработчиков приложений и библиотек. Эта новая модель позволяет разработчикам писать эффективный, детализированный и

масштабируемый параллельный код с помощью естественных выразительных средств без необходимости непосредственной работы с потоками или пулем потоков. Данная модель поддерживается новым пространством имен System.Threading.Tasks и другими связанными типами.

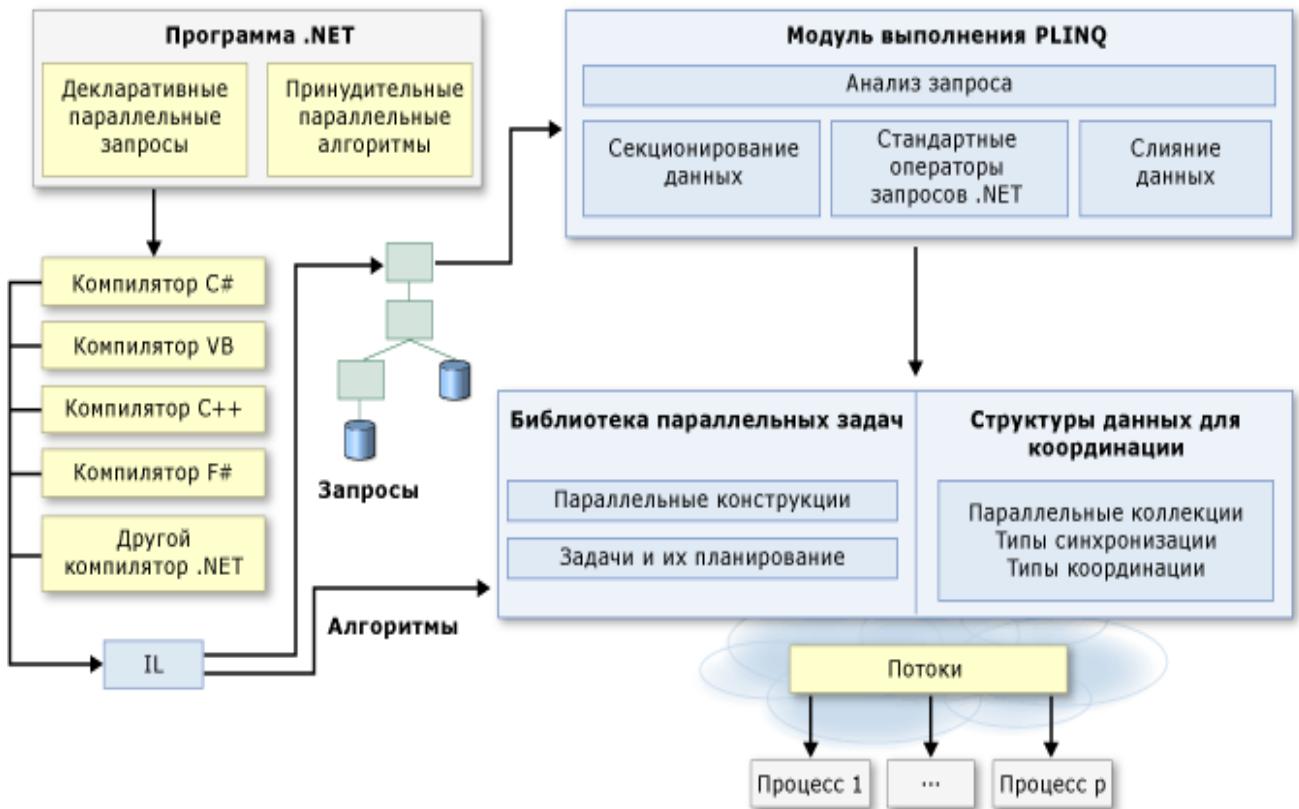


Рис. 1.9 Архитектура параллельного программирования в .NET Framework 4

Технология Parallel LINQ (PLINQ), реализующая возможности LINQ to Objects с поддержкой параллелизма, обеспечивает аналогичную функциональность посредством декларативного синтаксиса [103].

Технология CUDA

Технология CUDA — это программно-аппаратная вычислительная архитектура NVIDIA, основанная на расширении языка Си и Fortran, которая даёт возможность организации доступа к набору инструкций графического ускорителя и управления его памятью при организации параллельных вычислений. CUDA помогает реализовывать алгоритмы, выполнимые на графических процессорах видеоускорителей GeForce восьмого поколения и

старше (серии GeForce 8, GeForce 9, GeForce 200 и т.д.), а также Quadro, Tesla, Fermi и Kepler [104].

Основные детали программирования для технологии CUDA, а также особенности внутренней архитектуры устройств изложены в материалах компании nVidia [105, 106].

Архитектура CUDA является расширяемой и позволяет без изменений запускать программы на различных совместимых устройствах. Программными средствами возможно получить основные аппаратные параметры GPU, что позволяет динамически оптимизировать алгоритмы под доступные ресурсы. Далее будет рассмотрена архитектура устройств версий GT2xx и выше. GPU состоит из нескольких мультипроцессоров (*streaming multiprocessor – SM* или *SMx* для архитектуры Kepler), объединённых шиной данных и обращающихся к оперативной памяти и кэшу с помощью контроллеров памяти. Каждый мультипроцессор состоит из множества процессорных ядер (*cores*) и блоков дополнительных функций, таких как \sin , \cos , $1/x$ и другие (см. Рис. 1.10). Все инструкции выполняются по принципу SIMD (*single instruction, multiple data* – одна инструкция, множество данных), с тем отличием, что одна инструкция применяется ко всем потокам в warp (в CUDA это группа из 32 потоков — минимальный объём данных, обрабатываемых мультипроцессорами). Этот способ выполнения называется SIMT (*single instruction multiple threads* — одна инструкция и много потоков). Из составных частей мультипроцессоров необходимо также выделить блоки обработки текстур и вычислительные ядра двойной точности. Так как первоначальной задачей видеоакселераторов является обработка трёхмерных объектов и вывод их проекции на экран, то аппаратная возможность обработки чисел двойной точности появилась не сразу (для таких задач обычно используются числа одинарной точности или целочисленная арифметика).



Рис. 1.10 общая схема GPU

Каждый из мультипроцессоров имеет определённые ресурсы. Так, есть специальная разделяемая память [107] (Shared memory), объединённая с кэшем первого уровня [108] (внутренней памятью процессора для собственного использования). Программист может самостоятельно выбирать конфигурацию соотношения объёма между разделяемой памятью и кэшем в зависимости от потребностей алгоритма. Shared memory можно использовать для любых нужд при обмене информацией между потоками одного блока. Очевидно, что это возможно при условии, что все потоки одного блока всегда выполняются одним и тем же мультипроцессором. Потоки из разных блоков обмениваются данными только с использованием глобальной памяти (global memory – RAM). Разделяемая память состоит из объединённых блоков памяти, называемых банками. При записи данных, соседним адресам соответствуют соседние банки до тех пор, пока количество банков не иссякнет, в этом случае запись идёт в банки, начиная с первого. При обращении нескольких потоков к одному банку памяти возникают коллизии, которые ведут к потере производительности, так как все обращения идут

друг за другом [106]. Мультипроцессоры могут обращаться и к общей видеопамяти, которую называют глобальной, однако в этом случае с большими задержками и худшей пропускной способностью. Для ускорения доступа и снижения частоты обращения к видеопамяти, у мультипроцессоров есть по 8 килобайт кэша на константы и текстурные данные.

Мультипроцессор использует 16384 (для GT2xx) регистра, общие для всех потоков всех блоков, выполняемых на нём. Видеокарта GeForce GTX 280 на основе GT200 позволяет исполнять до 1024 потоков на мультипроцессор, имеются 10 кластеров по три мультипроцессора, обрабатывающих до 30720 потоков.

Первым шагом при переносе существующего приложения на CUDA является его профилирование и определение участков кода, являющихся «узким местом», тормозящим работу [109]. Для этой задачи обычно используются специальное программное обеспечение – профилировщик (profiler). Для программ, использующих технологию CUDA, nVidia выпускает специальную интегрированную среду разработки – nVidia Parallel Nsight, включающую в себя профилировщик в качестве одного из компонентов. Если среди таких участков есть подходящие для быстрого параллельного исполнения, эти функции переносятся для выполнения на GPU. Такая процедура возможна как при использовании непосредственно расширения языка C, так и с помощью высокогорневых библиотек, таких как Thrust, cuBLAS, cuFFT и другие. Для языков, отличных от C/C++/Fortran существуют также библиотеки «обёртки» над функциями CUDA. При исполнении программы, центральный процессор выполняет свои порции кода, обычно связанные с операциями ввода/вывода, а GPU выполняет CUDA код с параллельными вычислениями. Часть инструкций, предназначенная для GPU, называется ядром (kernel). В ядре определяются операции, которые будут исполнены над данными.

Видеочип получает ядро и создает копии для каждого элемента данных. Эти копии называются потоками (thread). Поток содержит счётчик,

регистры и переменные, описывающие его состояние. Для больших объёмов данных, таких как обработка изображений, запускаются миллионы потоков. Потоки выполняются группами по 32 штуки, называемыми *warp'ы*. *Warp'ам* назначается исполнение на определенных потоковых мультипроцессорах. В новых версиях устройств каждый мультипроцессор может выполнять несколько блоков одновременно, так как общее количество ядер превышает количество потоков в *warp*. Дополнительно, при независимости двух последовательно идущих инструкций в ядре, устройство распределения инструкций (Instruction Dispatch Unit) может запустить их выполнение параллельно, обеспечивая таким образом параллелизм на уровне инструкций.

Архитектура CUDA для программирования

CUDA использует параллельную модель вычислений, когда каждый из SIMT процессоров выполняет ту же инструкцию над разными элементами данных параллельно. В терминологии CUDA, GPU является вычислительным устройством, сопроцессором (*device*) для центрального процессора (*host*), обладающим собственной памятью и обрабатывающим параллельно большое количество потоков [109]. Ядром (*kernel*) называется функция для GPU, исполняемая потоками.

Видеочип отличается от CPU тем, что может обрабатывать одновременно десятки тысяч потоков, что обычно для графики, которая хорошо распараллеливается. Каждый поток скалярен и оперирует данными со стандартной адресацией в виде смещений, что удобно для большинства задач [110]. Количество логических потоков и блоков потоков превосходит количество физических исполнительных устройств, что даёт хорошую масштабируемость для всего модельного ряда решений компании.

Модель программирования в CUDA предполагает группирование потоков. Потоки объединяются в блоки потоков (*thread block*) — одномерные или двумерные сетки потоков, взаимодействующих между собой при помощи разделяемой памяти и точек синхронизации. Программа (ядро, *kernel*) исполняется над сеткой (*grid*) блоков потоков (*thread blocks*), (см. *Рис.*

1.11). Одновременно исполняется одна сетка. Каждый блок может быть однодименсиональным, двух- или трехмерным по форме.

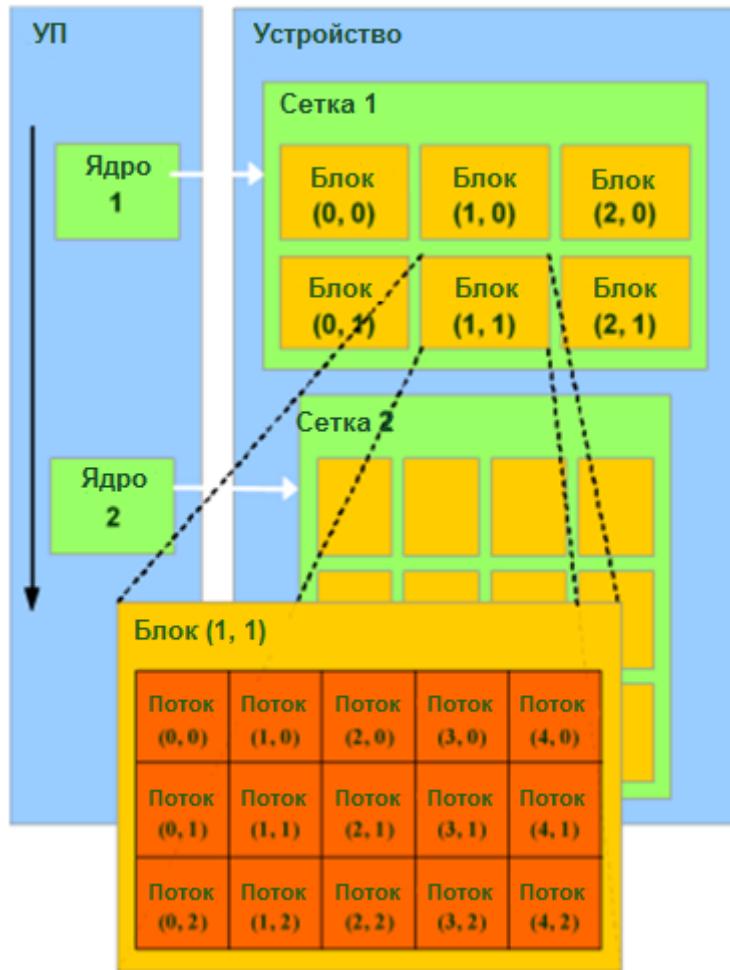


Рис. 1.11 Модель программирования CUDA

Блоки потоков выполняются в виде небольших групп, называемых варп (warp), размер которых — 32 потока. Это минимальный объём данных, которые могут обрабатываться в мультипроцессорах. Для более полной загрузки мультипроцессоров размер блока может варьироваться в широких пределах (до 1024 на современных устройствах).

Группировка блоков в сетки позволяет уйти от ограничений и применить ядро к большему числу потоков за один вызов. Это помогает и при масштабировании. Если у GPU недостаточно ресурсов, он будет выполнять блоки последовательно [105]. В обратном случае, блоки могут

выполняться параллельно, что важно для оптимального распределения работы на видеочипах разного уровня [109], начиная от мобильных и интегрированных до серверных решений, таких как Tesla, Fermi и Kepler.

Организация памяти CUDA

Каждый поток имеет доступ к типам памяти, схематично изображенным ниже (см. *Рис. 1.12*) [109, 110, 111].

Один набор регистров – для каждого потока. Регистры являются локальной памятью потока и компилятор определяет, какие данные в них разместить. Так как доступ к регистрам имеет самую высокую скорость и их количество сильно ограничено (до 65536 32-битных регистров на один мультипроцессор и до 255 регистров на поток), то в них помещаются наиболее используемые и часто изменяемые данные.

Глобальная память (global memory) — самый большой объём памяти, доступный для всех мультипроцессоров на видеочипе, размер составляет от 256 мегабайт до 4 гигабайт на текущих решениях. Обладает высокой пропускной способностью, но очень большими задержками в несколько сот тактов. Поддерживает обобщённые инструкции load и store, и обычные указатели на память. Для новых GPU имеет L2-кэш данных.

Локальная память (local memory) — это объём памяти, к которому имеет доступ только одно вычислительное ядро. Она относительно медленная — такая же, как и глобальная, так как данные хранятся в ней.

Разделяемая память (shared memory) — блок памяти с общим доступом для всех потоковых процессоров в мультипроцессоре. Эта память обладает высокой скоростью доступа, аналогичной с регистрами, при отсутствии коллизий. Она обеспечивает взаимодействие потоков, управляется разработчиком напрямую и имеет низкие задержки. Преимущества разделяемой памяти: использование в виде управляемого программистом кэша первого уровня, снижение задержек при доступе исполнительных блоков (ALU) к данным, сокращение количества обращений к глобальной памяти. В современных GPU данный блок памяти объединён с кэшем

первого уровня на мультипроцессоре. При запуске ядра на выполнение, программист определяет конфигурацию данного блока – какое количество памяти выделить на разделяемую память, а какую – на кэш (например, 16 Кб + 48 Кб).



Рис. 1.12 Схема типов памяти для устройства

Память констант (constant memory) — область памяти, доступная только для чтения всеми мультипроцессорами. Доступ к ней относительно медленный, однако она имеет встроенный кэш, что позволяет использовать её для хранения постоянных данных, которые необходимы для многих потоков.

Текстурная память (texture memory) — блок памяти, доступный для чтения всеми мультипроцессорами. Выборка данных осуществляется при помощи текстурных блоков видеочипа, поэтому предоставляются возможности линейной интерполяции данных без дополнительных затрат. Также как и память констант имеет кэш.

Глобальная, локальная, текстурная и память констант — это физически одна и та же память, расположенная в локальной видеопамяти видеокарты. Их отличия в различных алгоритмах кэширования и моделях доступа. Центральный процессор может обновлять и запрашивать только внешнюю память: глобальную, константную и текстурную (см. Рис. 1.13).

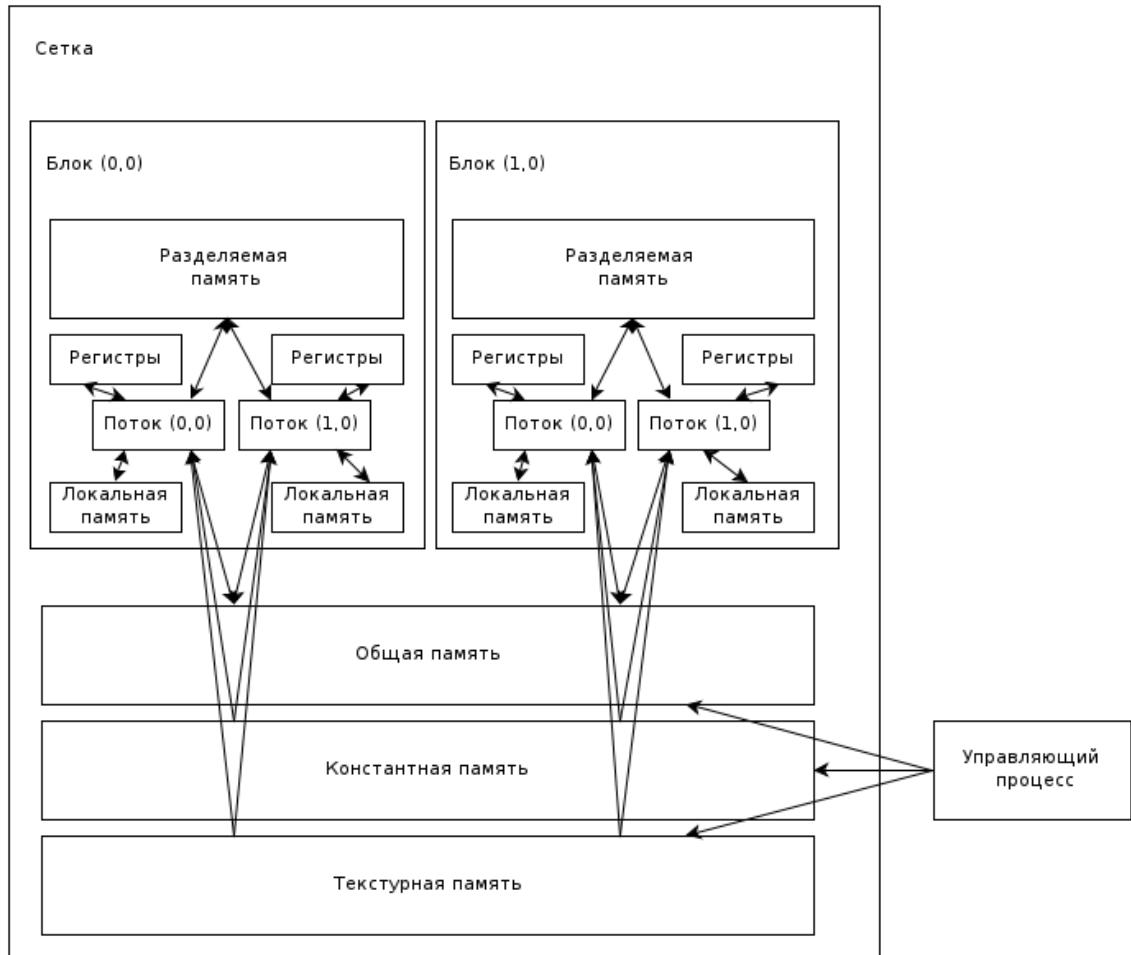


Рис. 1.13 Доступ к памяти различных частей программы: выполняемой на CPU (Host) и выполняемой на GPU

CUDA предполагает специальный подход к разработке, отличный от того, который принят в программах для CPU. Узкая специализация типов памяти требует постоянного анализа и распределения данных между каждым из них. Основным инструментом в данном случае является упомянутый выше nVidia Parallel Nsight. Он позволяет отслеживать неэффективный доступ к памяти и имеет встроенный помощник для поиска архитектурных ошибок в программах.

Хотя трудоёмкость программирования GPU при помощи CUDA довольно велика, она ниже, по сравнению с ранними GPGPU решениями, такими как HLSL, GLSL [112] и Cg [113]. Программирование для CUDA требует хорошего понимания организации памяти. Но, конечно же, сложность разработки и переноса на CUDA сильно зависит от приложения и современные библиотеки позволяют значительно сократить время портирования.

Набор для разработчиков содержит множество примеров кода и хорошо документирован. В основе API лежит расширенный язык Си, а для трансляции кода с этого языка в состав CUDA SDK входит компилятор командной строки nvcc, созданный на основе открытой платформы LLVM.

Перечислим основные характеристики CUDA [109]:

- унифицированное программно-аппаратное решение для параллельных вычислений на видеочипах NVIDIA;
- большой набор поддерживаемых решений, от мобильных до мультичиповых;
- стандартные языки программирования: C/C++, Fortran;
- стандартные библиотеки численного анализа FFT (быстрое преобразование Фурье) и BLAS (линейная алгебра);
- библиотека контейнеров и векторных операций Thrust;
- оптимизированный обмен данными между CPU и GPU;
- взаимодействие с графическими API OpenGL и DirectX;
- поддержка 32- и 64-битных операционных систем: Windows XP, Windows Vista, Linux и MacOS X;
- возможность разработки на низком уровне.

Кроме того, CUDA открывает некоторые аппаратные возможности, недоступные из графических API, такие как разделяемая память. Это полезно таких задач, как линейная алгебра, быстрые преобразования Фурье и фильтры обработки изображений.

Удобнее в CUDA и доступ к памяти. Программный код в графических API выводит данные в виде 32-х значений с плавающей точкой одинарной точности (RGBA значения одновременно в восемь render target) в заранее предопределённые области, а CUDA поддерживает scatter запись — неограниченное число записей по любому адресу. Такие преимущества делают возможным выполнение на GPU некоторых алгоритмов, которые невозможно эффективно реализовать при помощи методов GPGPU, основанных на графических API [110].

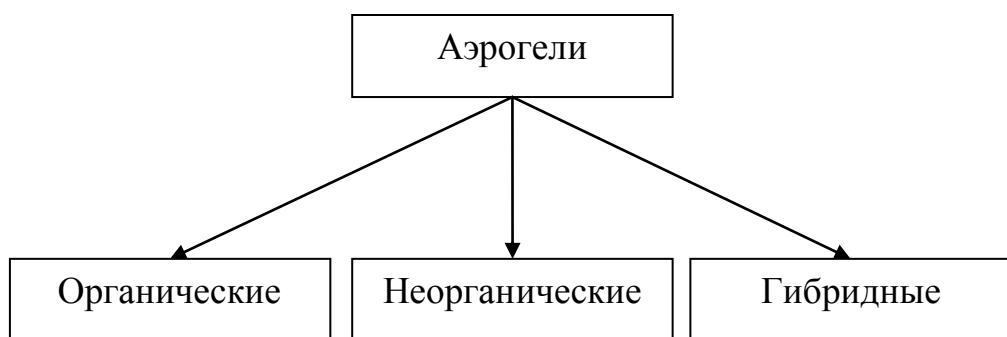
В результате анализа литературных источников, соответствующих цели работы, были поставлены следующие научно-технические задачи:

- проведение анализа структуры и физических свойств аэрогелей как новых высокопористых наноструктурированных материалов;
- лабораторное получение различных типов аэрогелей и определение основных свойств полученных аэрогелей;
- создание программного комплекса для моделирования структур аэрогелей;
- моделирование и визуализация стохастических структур пористых тел с использованием модели слабоперекрывающихся сфер и агрегации, ограниченной диффузией;
- разработка алгоритмов исследования моделей структур и путей повышения скорости расчётов с использованием методов высокопроизводительных вычислений;
- разработка модели процессов массопереноса (диффузии и адсорбции) на основе клеточных автоматов на примере сверхкритической хроматографии;
- анализ методологий и оценка ускорения расчётов при использовании высокопроизводительных вычислений для моделирования наноструктурированных материалов.

Глава 2. Анализ структуры и физических свойств аэрогелей

Важным этапом моделирования является структуризация и классификация имеющихся на сегодняшний день сведений о способах получения и свойствах аэрогелей.

В качестве основы, аэрогели можно разделить на три большие группы:



2.1 Основные группы аэрогелей

Часто отдельно выделяют аэрогель на основе диоксида кремния. На сегодняшний день он получил настолько широкое распространение, что зачастую именно его подразумевают под словом «аэрогель». В дальнейшем процесс получения таких аэрогелей будет рассмотрен подробнее.

Рассмотрим каждую из этих групп подробнее.

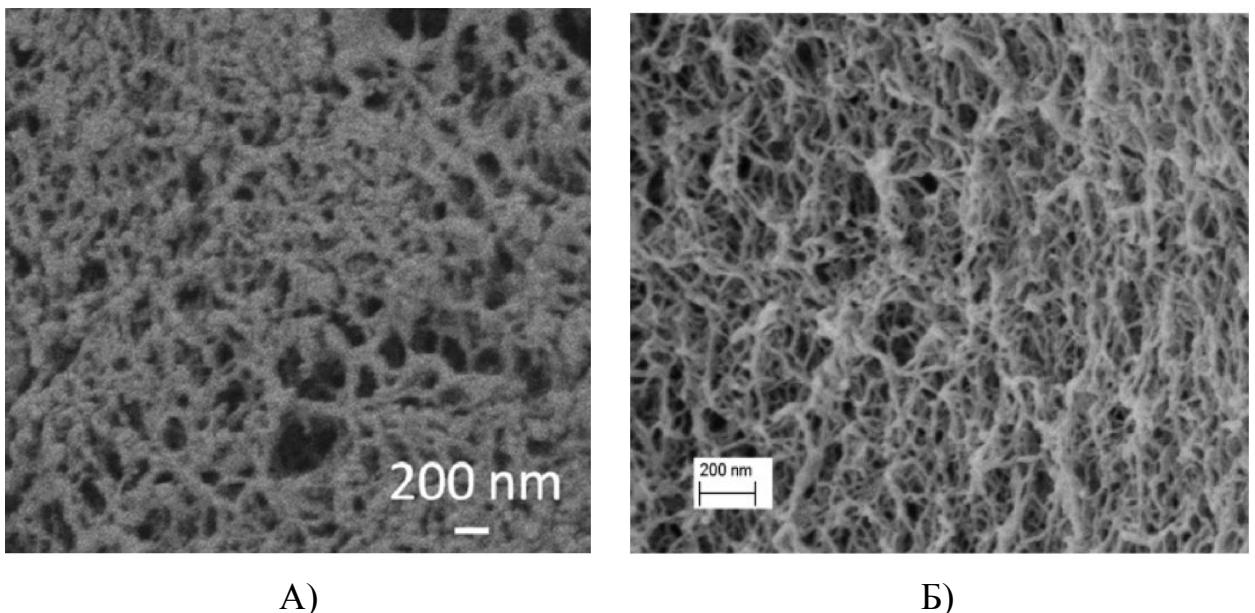
2.1 Классификация и характеристика органических аэрогелей



2.2 Основные виды органических аэрогелей

Органические аэрогели обладают основными свойствами аэрогелей: высокой удельной площадью поверхности, малым диаметром пор, высокой пористостью. При этом они обладают рядом важных качеств [114–121]:

- позволяют получать высокие показатели загрузки активных веществ в матрицы аэрогелей. При этом важным фактором является то, что активное вещество содержится в порах в аморфном (некристаллическом) состоянии из-за малого диаметра пор;
- позволяют создавать биодеградируемые матрицы, которые распадаются в организме человека, не оказывая на него негативного влияния;
- при использовании в качестве материалов для конденсаторов, позволило увеличить емкость вплоть до 104 Ф/г и 77 Ф/см³;
- аэрогели абсолютно непрозрачны для инфракрасного спектра, отражают всего 0,3 % излучения в спектре от 250 нанометров до 14,3 микрометров. Это ценное свойство нашло применение в гелиоэнергетике;
- при использовании органических аэрогелей на основе полисахаридов могут быть учтены требования биосовместимости и биоразлагаемости, которые предъявляет фармацевтическая промышленность. Благодаря низкой степени токсичности, такие полисахариды как крахмал или альгинат, являются распространенными пищевыми и лекарственными добавками. Результатом сочетания удивительных структурных свойств аэрогелей с физиологической совместимостью полисахаридов является возможность их использования в качестве систем доставки лекарств.



А)

Б)

Рис 2.3 Примеры структур органических аэрогелей: а) из крахмала, б) из пектина

При анализе структур органических аэрогелей можно заметить, что чаще всего это сетчатые структуры, образующие лёгкий каркас. Такая сетчатая структура может описываться как фрактальная или как сетевая.

2.2 Классификация и характеристики неорганических аэрогелей

Неорганические аэрогели на основе диоксида кремния и оксидов металлов являются наиболее часто применяемым классом аэрогелей в настоящий момент.

Данный класс можно также разбить на основные группы, в соответствии с веществами, из которых формируются первичные гранулы аэрогеля [125–130].

Особенностью данных видов аэрогелей является то, что структура большинства из них представляет совокупность первичных частиц сферической формы, объединённых в единый кластер [130]. В зависимости от способа получения и материалов первичных частиц они могут быть различного размера.

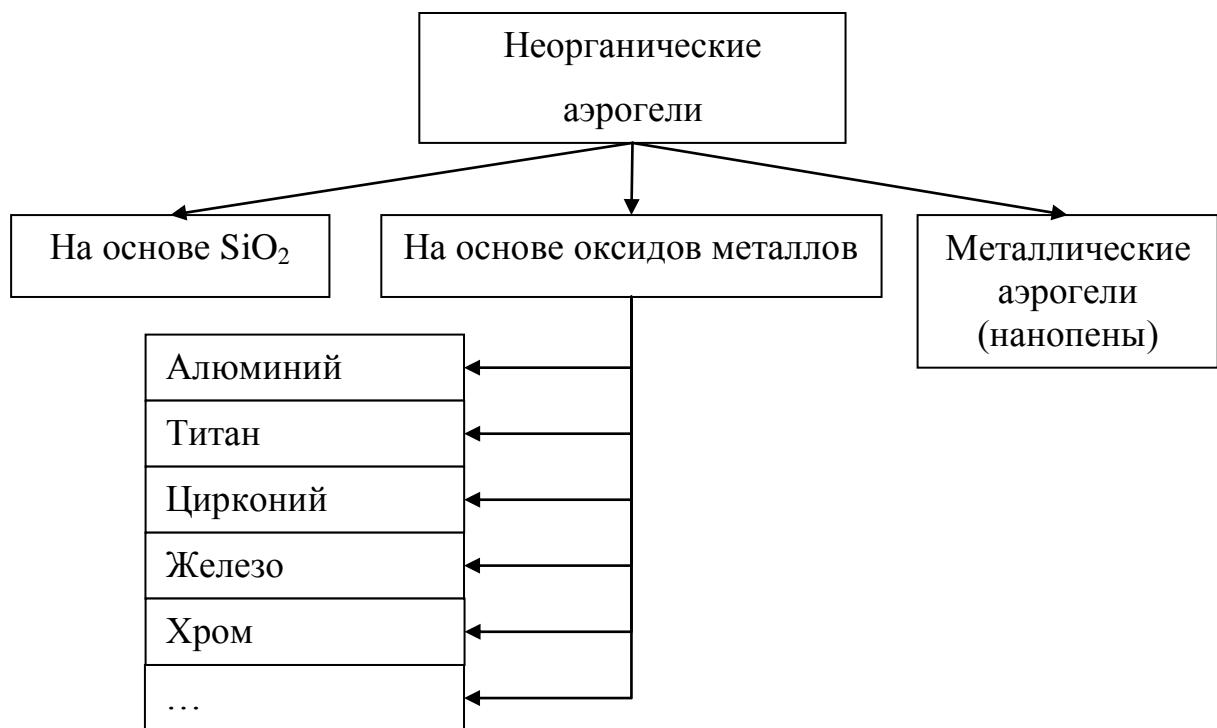


Рис. 2.4 Основные виды неорганических аэрогелей

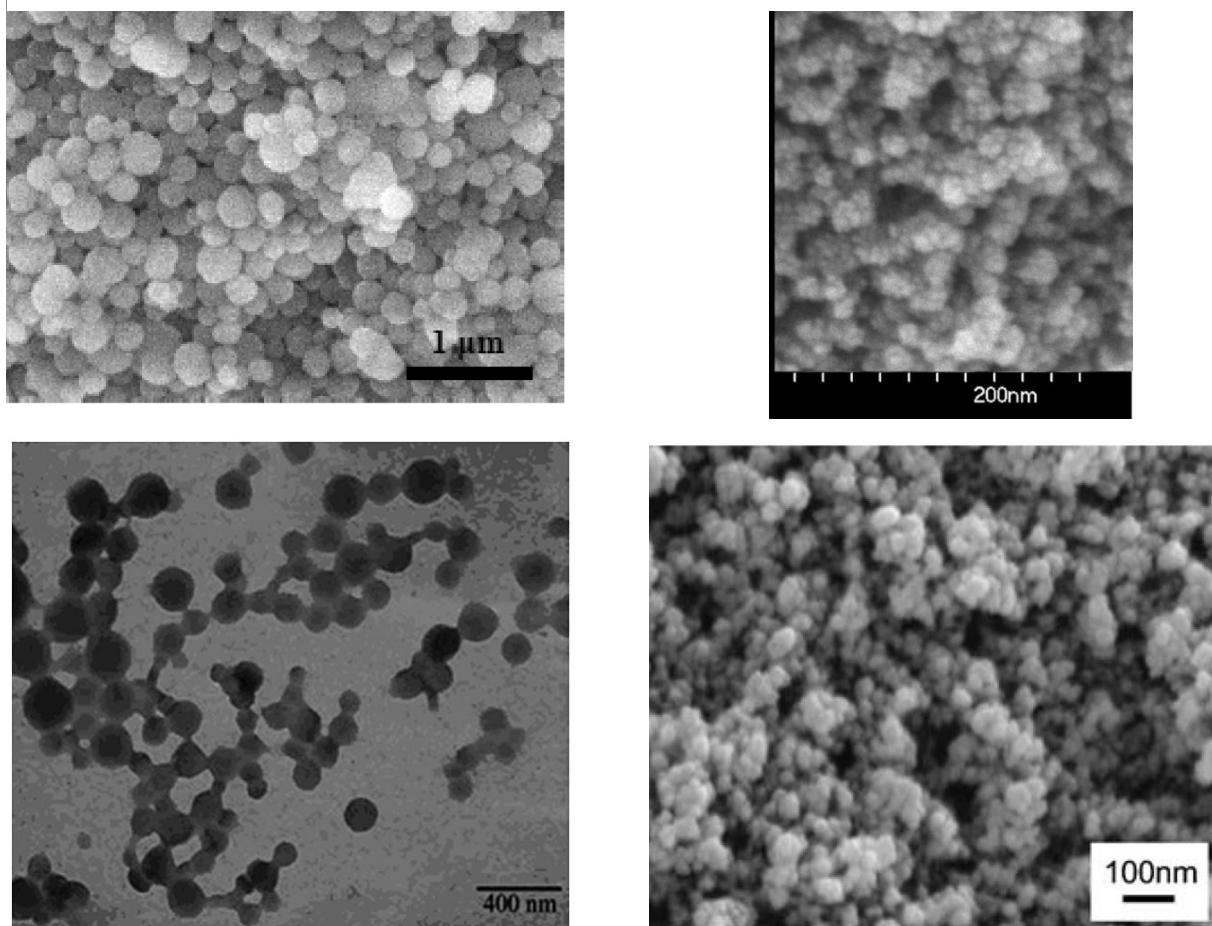


Рис. 2.5 Снимки внутренней структуры неорганических аэрогелей

Рассмотрим каждый из этих классов более подробно.

Аэрогели на основе диоксида кремния

Данный вид аэрогелей прозрачен (при правильном изготовлении), может иметь различную плотность: высокоплотные аэрогели ($0,1\text{--}0,5 \text{ г}/\text{см}^3$), средней плотности ($0,01\text{--}0,1 \text{ г}/\text{см}^3$) и низкой плотности ($0,001\text{--}0,01 \text{ г}/\text{см}^3$). В зависимости от плотности аэрогелей изменяется их прочность – при малых плотностях аэрогели становятся предельно хрупкими и рассыпаются под собственным весом.

Низкая теплопроводность (может достигать $0,015 \text{ Вт}/(\text{м К})$) позволяет использовать данные аэрогели в качестве термоизоляционных материалов на марсоходах. Внутренняя структура аэрогелей обладает уникальными свойствами, которые позволяют использовать их в высокоэнергетических детекторах черенковского излучения, в качестве адсорбента для очистки вод и воздуха, в качестве матрицы-носителя лекарственных препаратов.

Металлические аэрогели

Новое направление в аэрогелях, позволившее получить наноструктурированные материалы из металлов, а не из их оксидов. Основных путей синтеза металлических аэрогелей на данный момент можно выделить три:

1. синтез выгоранием с образованием металлических нанопен;
2. распад предварительно сформированных сплавов золота;
3. нановыплавка аэрогелей из железа.

Подробно эти методы рассмотрены в работах [131, 132]

2.3 Характеристика гибридных аэрогелей

Гибридными называются аэрогели, совмещающие в себе разные виды веществ для получения новых свойств.

Например:

- углеродные аэрогели, допированные кобальтом для получения большей удельной площади поверхности ($> 1500 \text{ м}^2/\text{г}$);

- аэрогели из оксида кальция, оксида кремния и полидиметилсилоксана – в качестве биоматериала для применения в фармацевтике;
- аэрогель на основе диоксида кремния с добавкой полистирола – для увеличения гибкости;
- аэрогель на основе хитозана и оксида титана позволяет добиться высокой стабильности конечного вещества;
- и др.

Получение гибридных аэрогелей позволяет добиться качественного изменения структуры. Так, например, использование в качестве сополимера материала Pluronic 123 при получении аэрогелей на основе диоксида кремния из модифицированных силанов, согласно работе [133], приводит к качественному изменению характера внутренней структуры (Рис. 2.6) — появлению упорядоченных пор размером 6–7 нм.

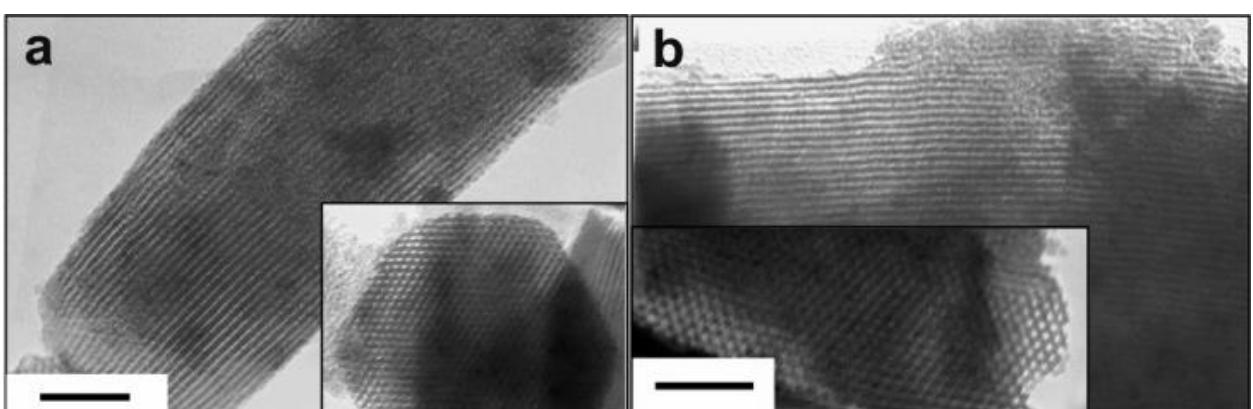


Рис. 2.6 Примеры структур гибридных аэрогелей на основе модифицированных силанов с использованием сополимера — Pluronic P123 (масштаб — 100 нм)

2.4 Получение аэрогелей

Необходимым этапом получения аэрогелей является сверхкритическая сушка, для проведения которой необходим специальный автоклав, который способен выдержать высокое давление. Установка для процесса сверхкритической сушки была создана на кафедре КХТП РХТУ им. Д.И. Менделеева и описана в работе [134]

В данном случае изготавливался автоклав, отвечающий следующим требованиям:

- проведение сушки, экстракции и импрегнирования в сверхкритических условиях в атмосфере диоксида углерода при давлениях до 200 атм и температуры среды от +4 до +200° С;
- проведение химических реакций без использования коррозирующих веществ в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода при давлениях до 200 атм и температуры среды от +4 до +200° С;

На Рис. 2.7 приведен его эскиз, а на Рис. 2.8 – фотография автоклава в процессе работы.

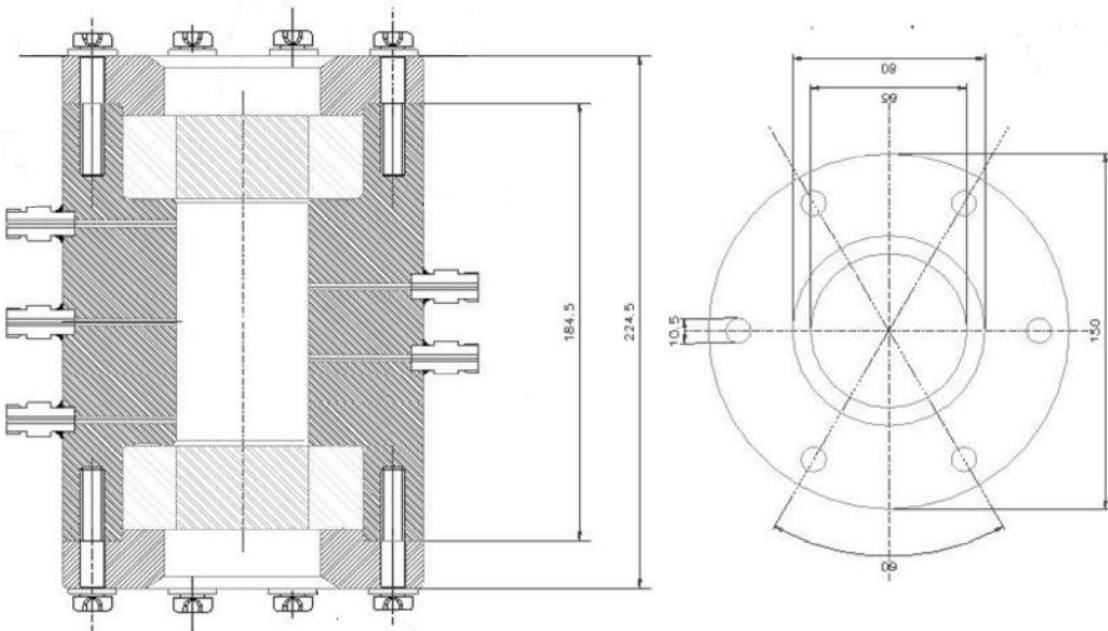


Рис. 2.7. Эскиз автоклава

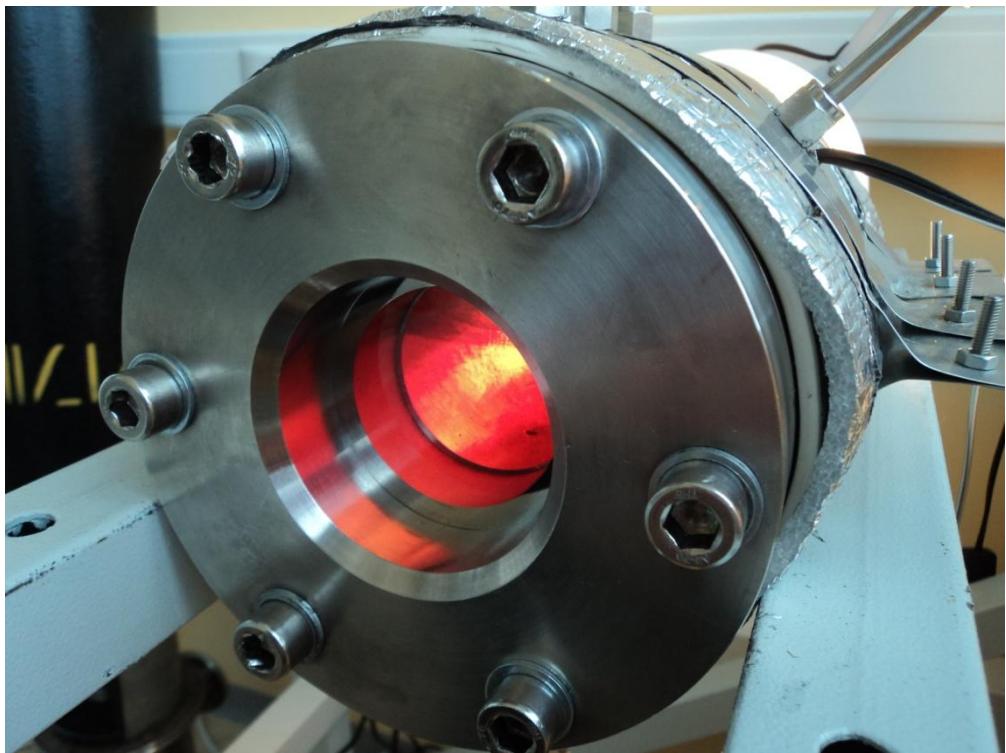


Рис. 2.8. Автоклав в процессе работы

Автоклав закрывается с торцов смотровыми окнами из боросиликатного стекла, что удобно для наблюдения за процессом и для осуществления загрузки и выгрузки образцов. Стекла в свою очередь прижимаются фланцами на 6 болтах. Автоклав имеет три входных отверстия, два выходных и одно отверстие для подключения манометра или датчика температуры.

Для нагнетания давления используется специальный мембранный насос производства компании Lewa.

Схема всей установки представлена на Рис. 2.9. Она состоит из баллона с жидким диоксидом углерода, компрессора (Р-1), автоклава (Е-1), фильтра (F-1) и сепаратора (S-1). Имеются также: два манометра (Pl-202, Pl-201), датчик температуры (Tl-201, закреплен на внешней стенке автоклава), газовый ротаметр (FL-301).

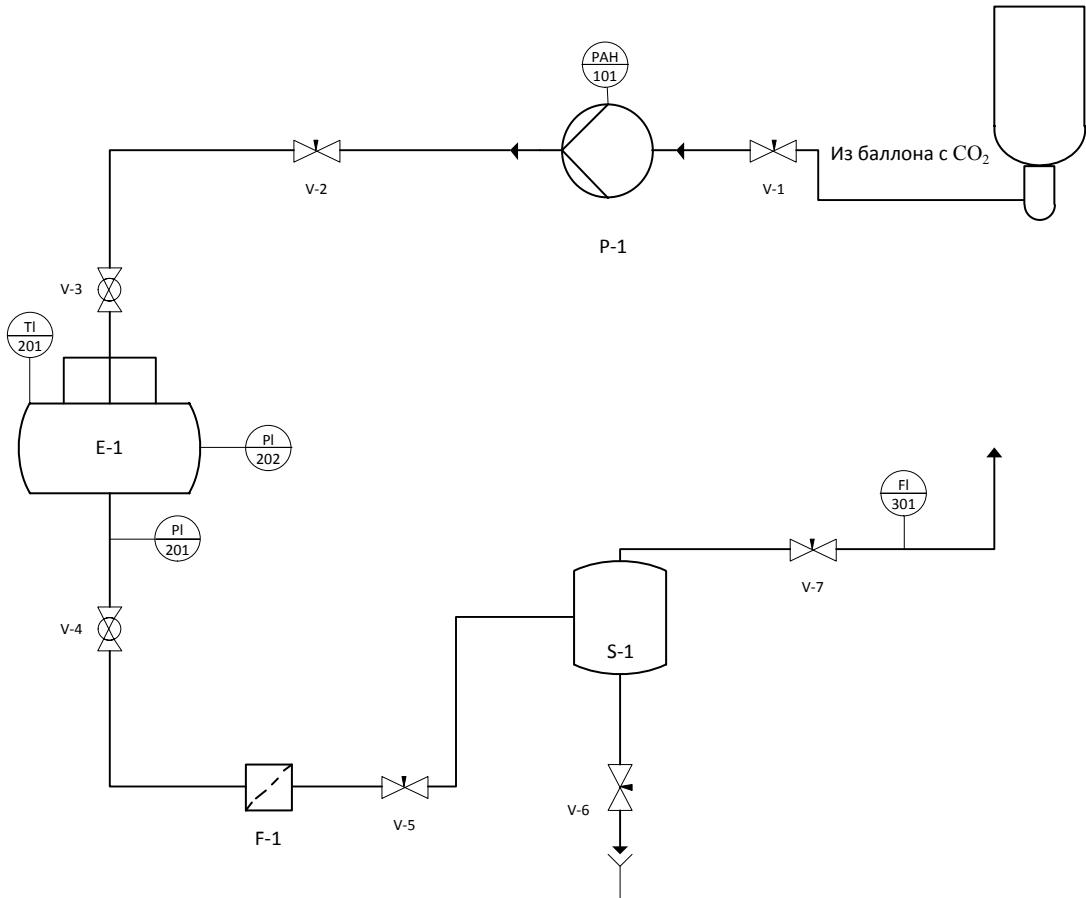


Рис. 2.9. Схема установки

Остановимся подробнее на принципе работы установки. Вначале образец геля помещается внутрь автоклава, и автоклав заполняется растворителем (обычно этанолом) так, чтобы покрыть весь образец. Включается обогрев автоклава. Сжиженный газ из баллона подается через выключенный насос в автоклав до тех пор, пока не произойдет уравнивание значений давлений в баллоне и в автоклаве. Затем включается насос, и давление нагнетается до 100–200 атм в зависимости от методики сушки. После этого, регулированием кранов V-4 и V-5, выставляется необходимый выходящий поток на ротаметре Fl-301, при этом расход диоксида углерода с помощью регулировки на насосе изменяется так, чтобы давление в автоклаве поддерживалось постоянным. Выходной поток из автоклава проходит через фильтр и сепаратор. Фильтр необходим для защиты следующего после него микрометрического крана от возможного попадания твердых частиц, так как

такой кран обладает высокой чувствительностью и может быть выведен из строя. В сепараторе, находящемся при атмосферном давлении, происходит разделение на газообразный диоксид углерода и жидкий растворитель (спирт). Сепаратор охлаждается проточной водой. Газообразный диоксид углерода далее через ротаметр выбрасывается в атмосферу, а спирт собирается в сборной емкости. Процесс сверхкритической сушки идет в два этапа. В первую очередь происходит вытеснение спирта из объема автоклава до тех пор, пока в сепараторе не прекратится его выделение. После этого происходит преимущественно диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода, что и является основным этапом сверхкритической сушки (см. раздел 2.5).

2.5 Экспериментальное получение аэрогелей на основе диоксида кремния

Процесс получения аэрогелей состоит из нескольких стадий:

1. получение золя (стадия гидролиза прекурсора);
2. гелеобразование или конденсация;
3. старение влажного геля;
4. сверхкритическая сушка.

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии, от выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов. В рамках данной работы были получены аэрогели на основе ТЭОС. Подробнее рассмотрим методику их получения.

Приготовление влажного геля

Для получения аэрогелей на основе ТЭОС была выбрана известная методика [135], но с заменой кислотного катализатора (щавелевой кислоты) на лимонную кислоту с сохранением всех молярных соотношений. Использовалось следующее мольное соотношение ТЭОС:этанол:лимонная кислота:NH₄OH = 1:6,9:3,5:2,2. Последовательность получения золя следующая. 20,8 г ТЭОС растворяют в 31,7 г 96 % этилового спирта, добавляют 4,32 г 0,01 М водного раствора лимонной кислоты. Затем

полученный раствор перемешивают 15 минут магнитной мешалкой и оставляют на 24 часа при комнатной температуре. После этого золь разбавляют абсолютным этанолом в полтора раза для уменьшения конечной плотности аэрогеля.

Для получения геля необходимо провести стадию конденсации золя, что достигается добавлением в приготовленный золь 4 г 0,5М NH₄OH. Гелеобразование происходит за несколько минут. После прибавления раствора аммиака реакционную смесь сразу переносят в медицинские шприцы с отрезанной верхней частью, в результате чего гель получается в виде цилиндров высотой порядка 5 см и диаметром 1 см. Через 1 – 2 ч сформированный гель помещают в безводный этанол на сутки для отмывания от не вступивших в реакцию исходных веществ. В результате получают гель, готовый к сверхкритической сушке.

Сверхкритическая сушка влажного геля

Готовые гели помещались в автоклав, предварительно заполненный на 2/3 объема растворителем (безводным этанолом). Тщательно герметизируют автоклав, включают нагревательную рубашку и выдерживают автоклав 30 мин для установления температуры. Открывают вентиль V-1(см. рис. 2.3)на баллоне со сжиженным диоксидом углерода и входной вентиль V-3. Через несколько секунд давление в автоклаве и баллоне выравнивается. После этого включают насос и добиваются необходимого давления. Затем при открытом вентиле V-5 медленно открывают кран V-4 до появления потока газа (фиксируется по ротаметру FL-301), а потом тотчас же запирают вентиль V-5. Далее в ходе сушки нужно регулировать расход вентилем V-5 и удерживать его близким к 60 н.л/ч. Опишем ход процесса. Для получения аэрогелей на основе ТЭОС сушка шла следующим образом:

- вытеснение растворителя из объема автоклава. В течение 1 часа при 150 атм, 50° С и расходе около 60 н.л/ч. Растворитель собирается в сепараторе;

- сушка в течение 2 часов при 160 – 165 атм, 50° С, расходе 60 н.л/ч;
- автоклав герметизируется (вентили V-3 и V-5 закрыты) и оставляется на 18 часов под давлением в 180 атм при температуре 50° С;
- сушка в течение 2 часов при 150 – 160 атм и 50° С и расходе 60 н.л/ч;
- автоклав герметизируется (вентили V-3 и V-5 закрыты) и оставляется на 24 часа под давлением в 180 атм при температуре 50° С;
- сушка в течение 2 часов при 150 – 160 атм и 50° С и расходе 60 н. л/ч;
- спуск давления. Длился 1 час при расходе 50н. л/ч.

Физико-химические свойства получаемых аэрогелей

Полученные образцы аэрогелей не уменьшились в размерах по сравнению с исходными влажными гелями, трещин и структурных изменений нет, прочность не высокая. Образцы прозрачны на свет, причем в отраженном свете имеют молочный цвет, а в проходящем – оранжевый. Плотность аэрогелей составила $\rho = 0,04 \text{ г/см}^3$, площадь внутренней поверхности $S_{уд} = 926,7 \text{ м}^2/\text{г}$. На Рис. 2.10 представлена фотография одного из образцов аэрогеля (размер гранул на подложке 1 мм), на Рис. 2.11 фотография поверхности аэрогеля, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (данные получены в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева).



Рис. 2.10 Образец аэрогеля

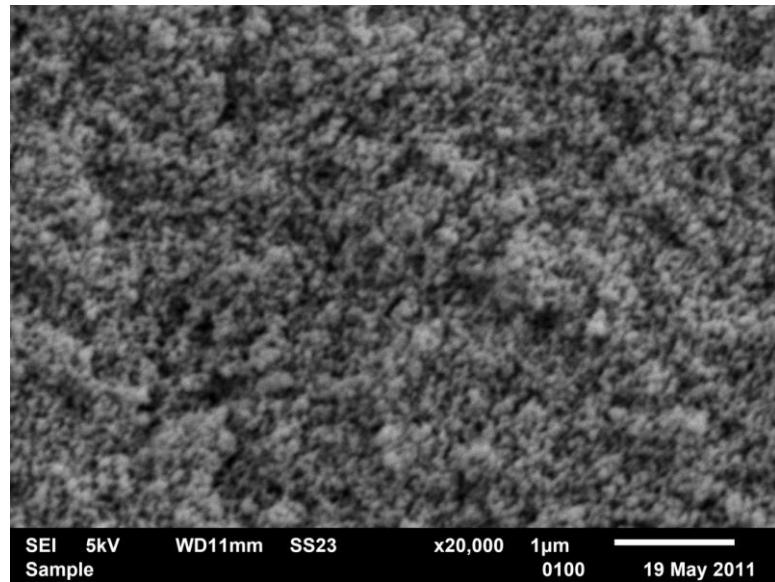


Рис. 2.11 Изображение поверхности аэрогеля полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Из Рис. 2.11 видна высокая пористость полученного материала, также при рассмотрении изображений структур при высоком увеличении видны первичные частицы, размер которых колеблется от 2 нм до 50 нм в зависимости от основного вещества, составляющего их.

Таким образом, проведена классификация аэрогелей и представлены виды структур аэрогелей, рассмотрено оборудование для получения аэрогелей, экспериментально получены и проанализированы аэрогели на основе диоксида кремния. Исходя из анализа данных о структурах аэрогелей, можно сделать вывод о хаотичном характере структур пористых материалов. На основе проведённого анализа были выбраны основные методы для генерации компьютерных моделей структур аэрогелей, позволяющие получить хаотические структуры.

Глава 3. Моделирование структур аэрогелей

В данной главе предложены основные методы моделирования аэрогелей и аэрогельных композиций, включающий рассмотрение явлений и процессов, протекающих от нано- до микромасштабов.

На первом уровне рассмотрены подходы к моделированию наноструктуры аэрогелей. На втором уровне рассмотрены процессы массообмена: сушки аэрогелей, диффузии и адсорбции. Третьим уровнем является рассмотрение влияния гидродинамической обстановки на эти процессы – данный уровень является объектом дальнейших исследований. Системный анализ позволяет учесть влияние различных явлений на конечные характеристики композитов на основе аэрогеля, а соответственно, на качество готового материала. Всесторонний учет различных явлений на нано- и микроуровне требует построения комплекса производительных программ, что подразумевает использование параллельных вычислений, быструю обработку и надежное хранение данных.

На Рис. 3.1 представлены основные этапы разработки и структура программного комплекса. Далее рассмотрены различные методы генерации структур пористых тел.



Рис. 3.1 Общая структура программного комплекса

3.1 Случайные структуры

Данный метод не генерирует физичные структуры в трёхмерном пространстве, однако может быть использован в двумерных моделях, так как для определённых структур представляет вариант среза (при условии равенства входящих и исходящих потоков в соседние срезы). Алгоритм метода прост, и в этом его основное преимущество. Блок-схема представлена на Рис. 3.2.

Условием на выход в алгоритме может являться количество частиц, присутствующих на плоскости, которое должно соответствовать плотности или пористости тела.

Достоинством модели является простота реализации и высокая скорость работы. Также данный алгоритм может быть усовершенствован.

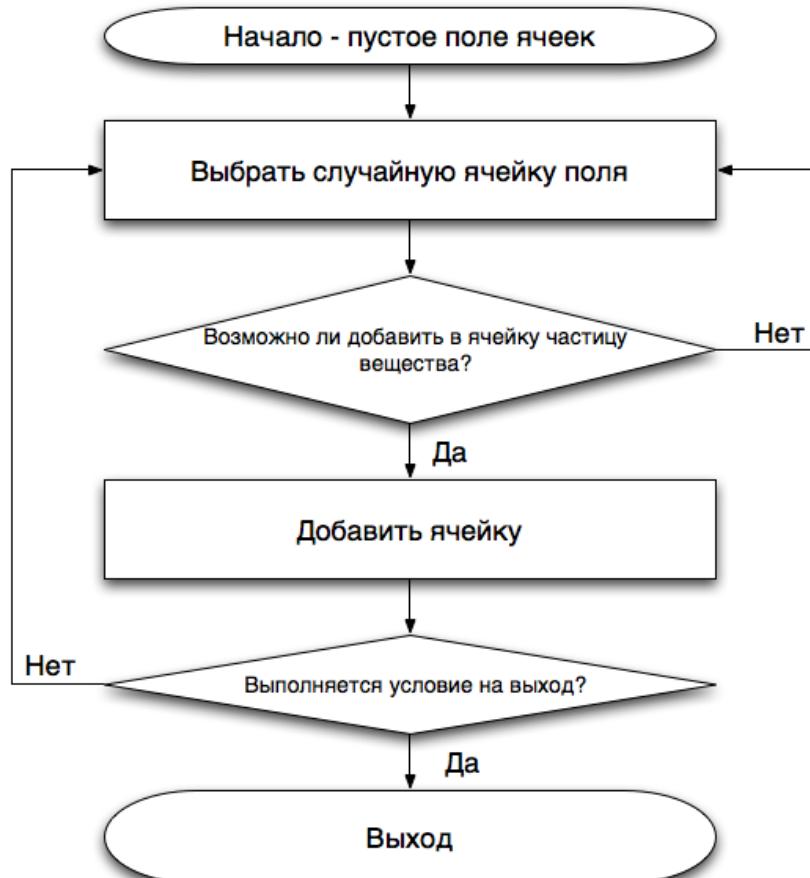


Рис. 3.2 Блок-схема алгоритма генерации случайных структур

3.2 Случайные структуры с условием на площадь поверхности

Полностью хаотичные структуры, описанные выше, имеют лишь один параметр – пористость тела, однако этого явно недостаточно для создания реалистичного описания. Если вернуться к рассмотрению двумерного среза, то каждую ячейку структуры можно представить в виде куба, который касается окружающих его ячеек четырьмя гранями. Так как при определённом шаге по пространству эти грани будут иметь определённый размер, то, учитывая лишь доступные грани, возможно вычислить площадь поверхности структуры.

Таким образом, улучшить модель можно, добавив дополнительное условие на добавление ячеек – каждая новая ячейка может быть добавлена в определённую клетку на сетке, если это приближает площадь поверхности структуры на данном шаге (S_i) к реальному показателю для пористого тела ($S_{иск}$). Пример сгенерированной по такому алгоритму структуры представлен на Рис. 3.3. В структуре чётко видны кластеры ячеек.

Данный алгоритм состоит из следующих этапов:

1. Создать пустое поле ячеек;
2. Выбрать случайную пустую ячейку;
3. Измерить удельную площадь поверхности в объёме до добавления новой ячейки (S_0) и после (S_1);
4. Если $|S_0 - S_{иск}| < |S_1 - S_{иск}|$ значит, эта ячейка не подходит и осуществляется переход к п. 2 (до тех пор, пока не произойдёт перебор некоторого критического количества ячеек, например, 10%);
5. Если выбранная ячейка подходит – меняем её состояние;
6. Если текущее количество ячеек меньше необходимого – переходим к п. 2;
7. Выход, сохранение результатов.

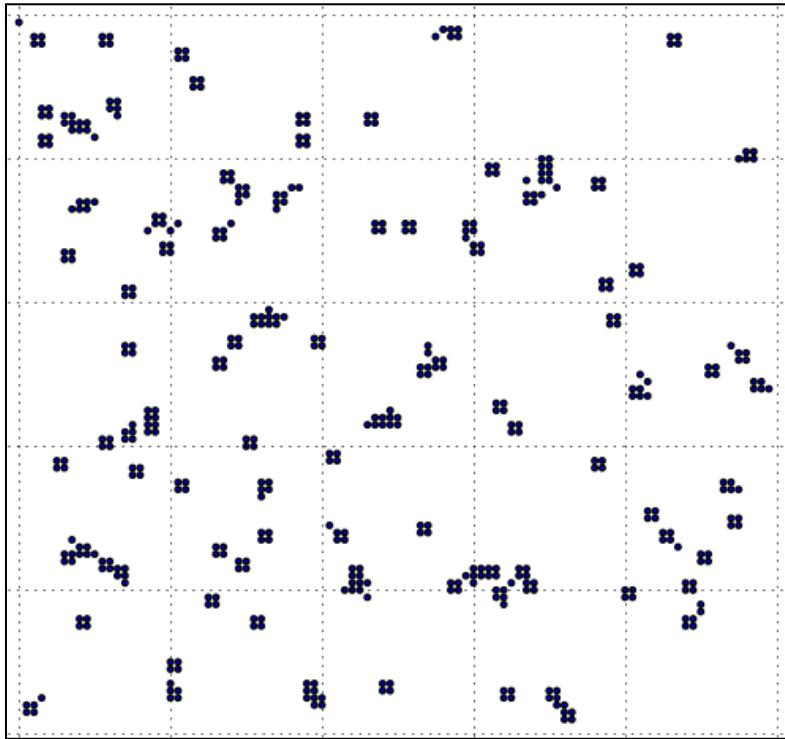


Рис. 3.3 Пример структуры, сгенерированной алгоритмом с условием на площадь поверхности

Полученные структуры полностью отвечают требованиям исходных данных и могут использоваться при моделировании на двухмерных сетках в микромасштабах, так как для хорошей аппроксимации необходим малый шаг по пространству (малый размер ячейки).

Данный алгоритм всё ещё является простым и позволяет учесть больше параметров реальной структуры.

3.3 Ограниченнная диффузией агрегация

Метод ограниченной диффузией агрегации (diffusion limited aggregation – DLA) наиболее часто применяется для создания моделей фрактальных структур. В этом процессе частицы поступают из удалённого источника и совершают броуновское движение, моделируя таким образом диффузию. Источник может быть различного вида: окружность, сфера, поверхность. Достигнув кластера (первоначально – центра кристаллизации), частицы «прилипают» к нему, образуя ветвистую структуру.

Существуют различные параметры данного алгоритма, позволяющие повлиять на свойства конечной структуры.

1. Различная длина шага. Частицы могут перемещаться с шагами по пространству в некоторых пределах [1, N], варьируя таким образом скорость диффузии;
2. Поле вероятностей. Существует возможность учитывать частоту попадания частицы в различные точки кластера и останавливаться лишь в той точке, в которой побывала K раз;
3. Множество центров кристаллизации. Количество центров кристаллизации также может служить параметром модели и влиять на важное свойство конечной структуры – фрактальную размерность.

Несомненным преимуществом алгоритма DLA является возможность генерировать как двухмерные, так и трёхмерные структуры. На Рис. 3.4 и Рис. 3.5 приведены демонстрация работы алгоритма и его блок-схема.

Нетрудно заметить, что скорость выполнения программы будет сильно зависеть от соотношений между диаметрами окружностей зарождения (d_3) и уничтожения (d_y), а также размерами самой структуры. Особенно это заметно во время начала вычислений: вероятность столкновения случайно блуждающей частицы с центром кристаллизации мала и пропорциональна размеру доступного поля, то есть в двумерном случае времененная сложность будет асимптотически оцениваться как $O(d_y^2)$ и как $O(d_y^3)$ - в трёхмерном объёме.

Таким образом, представляют интерес меры, которые позволили бы выполнять вычисления в разумное время, при этом сохраняя общую простоту итераций. Для этого во время выполнения программы диаметр сферы зарождения устанавливался динамически, а d_y вычислялся как $d_y^n = k \cdot d_3^n$, где n – размерность поля, а $k = const$, то есть сохранялось постоянство отношения площадей окружностей (в плоском случае) или отношения объёмов (в случае трехмерного поля). Для вычислений параметр k принимался равным 2.

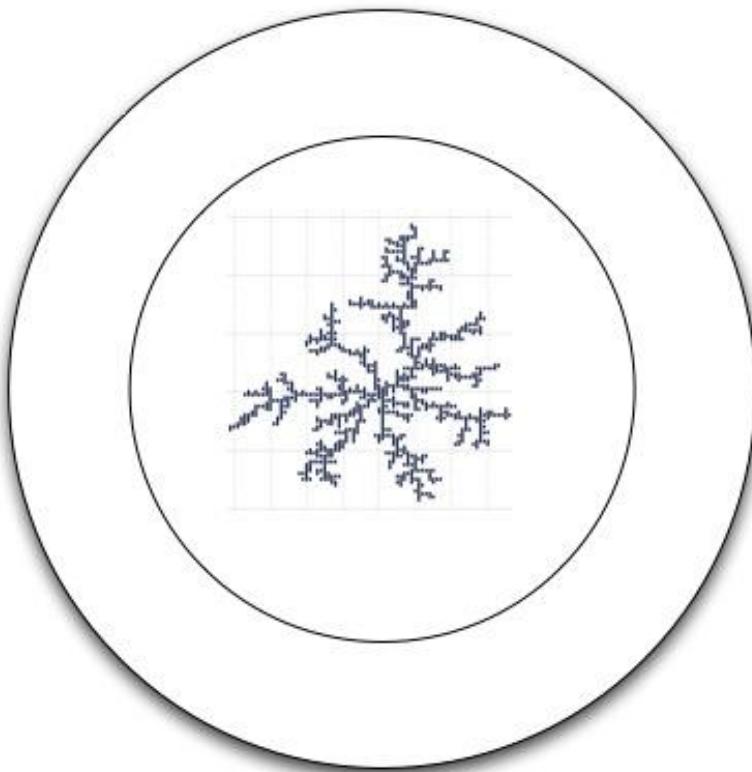


Рис. 3.4 Демонстрация работы алгоритма DLA, изображены окружности зарождения (внутренняя) и уничтожения (внешняя)

Сгенерированные структуры могут также использоваться в дальнейшем для образования крупных кластеров, состоящих из мелких (кластер-кластерная агрегация).

Алгоритм DLA (особенно в случае с многими центрами кристаллизации) хорошо описывает процессы структурообразования, где ячейки представляют отдельные взвешенные гранулы, что обуславливает достаточно большой геометрический размер ячейки. Так же, для уменьшения вклада дискретизации пространства в расчёты, ячейки могут быть увеличены, путём суммирования гранул в квадратах размерами $m \times m$ или в кубах $m \times m \times m$. Полученные поля подходят для моделирования мезоуровне.

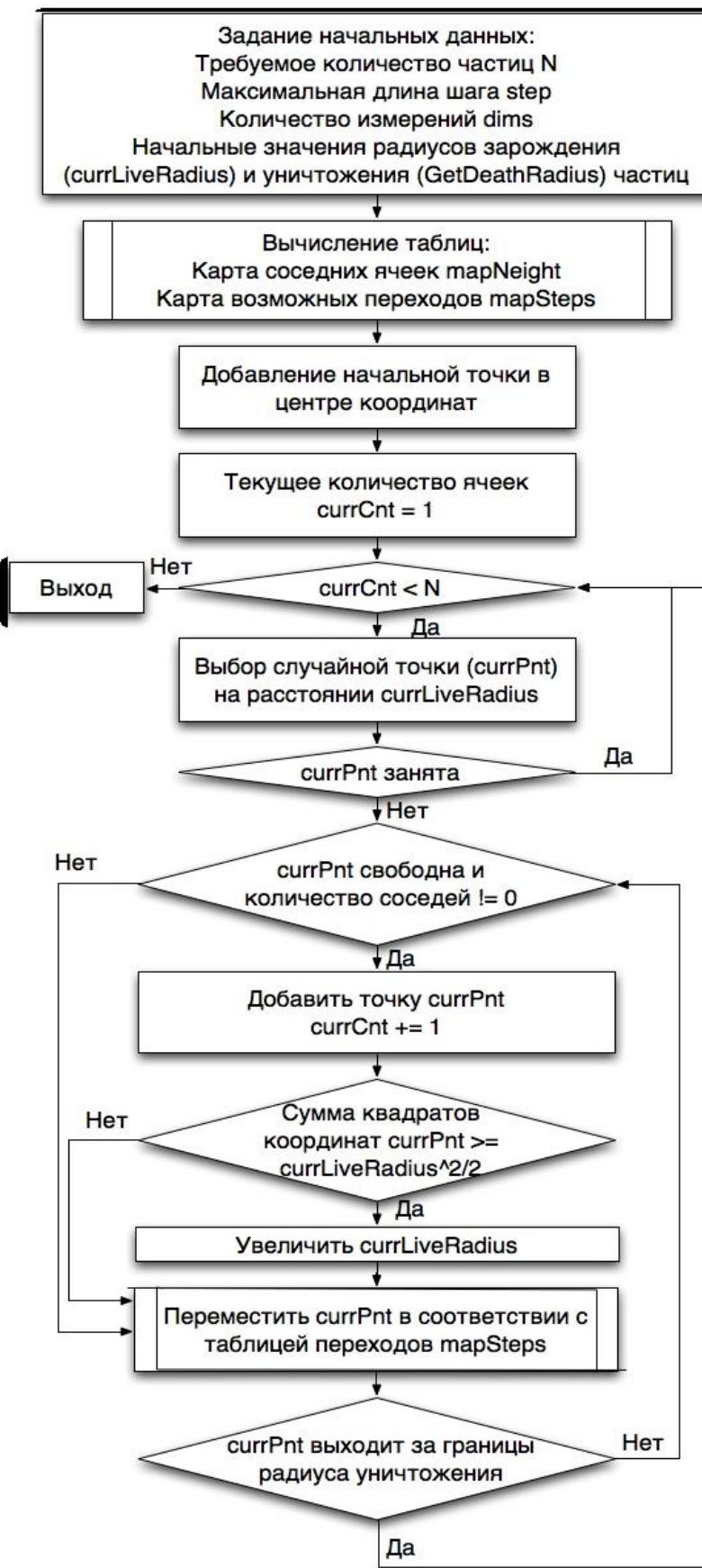


Рис. 3.5 Блок-схема алгоритма DLA (двумерный случай, 1 центр кристаллизации, переменный радиус сфер зарождения и уничтожения)

Интерес также представляет вариант метода DLA с множеством центров кристаллизации (см. Рис. 3.6).

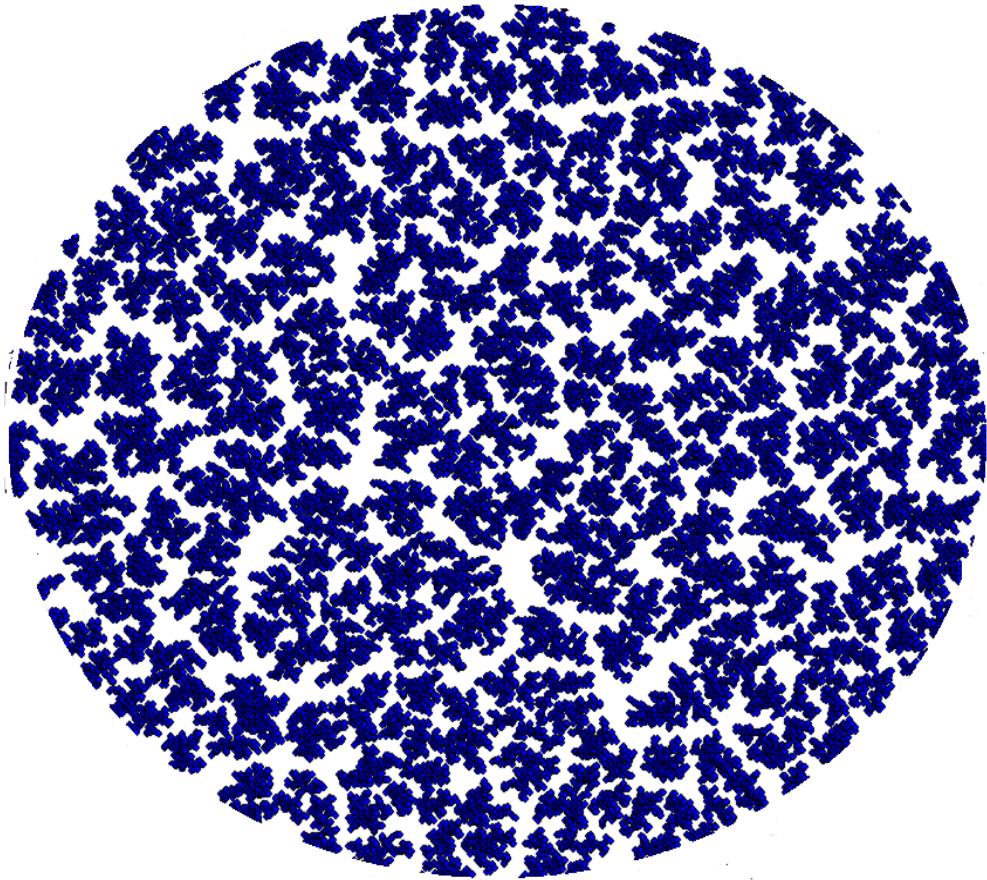


Рис. 3.6 Структура DLA с множественными центрами кристаллизации

В этом случае на изначальном поле, состоящем из пустых ячеек, помещается некоторое начальное количество занятых ячеек, которые играют роль центров роста кластеров.

Данная структура является аналогом структур аэрогелей, полученных при низких рН.

3.4 Модель слабоперекрывающихся сфер

Многочисленными экспериментами установлено, что структура аэрогеля представляет собой систему твердых глобул (шаров) диоксида кремния диаметром 2 – 10 нм. Пространство между ними образует систему пор. Поверхность глобул можно считать гладкой так, что площадь внутренней поверхности аэрогеля равна суммарной площади поверхности глобул (за вычетом малой площади поверхности их контакта). Доля

свободного пространства, приходящегося на поры, в зависимости от способа получения аэрогеля составляет от 50 до 95 %. В предложенной модели глобулы диоксида кремния моделируются жесткими шарами постоянного радиуса.

Построение структуры состоит из следующих шагов:

1. Создание набора шаров N_{max} одинакового диаметра d , перекрывающихся между собой не более определенной доли диаметра ψ ($[0, 1]$, в расчетах принимается равным 0.2-0.5). В дальнейшем удобно перейти к минимальному расстоянию d_{min} , соответствующему величине ψ . Первый и последующие шары задаются тройкой случайных координат их центра (в пределах рассматриваемого объема V). Если расстояние между созданным и соседним шарами меньше, чем на d_{min} , то он перемещается вдоль линии, соединяющей центры шаров так, чтобы расстояние стало равно d_{min} (см. Рис. 3.7). Критерием перехода к шагу 2 является достижение заданной пористости E_{min} , которой соответствует определенное количество шаров N_{max} .

$$N_{max} = (1 - E_{min}) \cdot \frac{V_{общ}}{V_{частицы}}$$

Если число неудачных попыток добавить новый шар K превышает заданное критическое значение K_{max} , считается, что достигнута плотнейшая упаковка, и программа переходит к шагу 2;

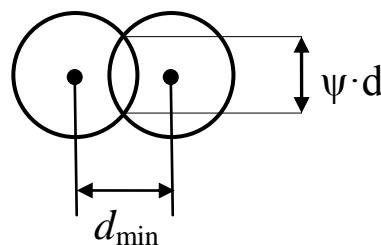


Рис. 3.7 Перекрытие сфер

2. Из сгенерированного набора шаров удаляются произвольно выбранные сферы. Поскольку структура реального аэрогеля представляет собой систему именно связных шаров, то критерием возможности удаления частицы является сохранение переколяционного (единого) кластера в рассматриваемом объеме. Условие связности проверяется с помощью модифицированного для данного случая алгоритма маркировки кластеров Хошена-Копельмана. Процесс завершается при достижении заданного значения пористости. В случае если ни один шар нельзя удалить без разрушения переколяционного кластера, а заданная пористость еще не достигнута, пользователю предлагается повторить шаг 2, то есть вернуться к изначальной плотно упакованной структуре и попытке удалить другие шары.

Алгоритм Хошена-Копельмана может быть реализован следующим образом: весь моделируемый объем пространства разбивается кубической сеткой. Шаг сетки выбирался так, чтобы в одной ячейке могло находиться не более одного центра сфер. Это условие реализуется, если диагональ ячейки меньше или равна минимальному расстоянию между сферами d_{min} . Ячейки принимают значения номеров сфер, центры которых находятся в пространствах этих ячеек, либо 0. Начиная с угла решетки с координатами $(0, 0, 0)$ ячейки проверяются на неравенство нулю. Если ячейка с координатами (x_0, y_0, z_0) не равна нулю, то производится поиск в седьмом октанте пространства с центром (x_0, y_0, z_0) и если в ячейке $(x_0 - i, y_0 - j, z_0 - k)$ находится центр сферы, пересекающейся с текущей, то её кластерная метка сохраняется в массиве. Из массива кластерных меток для данной ячейки выбирается минимальная и данная метка присваивается ячейке. Если кластерных меток несколько, то ячейки с остальными метками перемаркируются в минимальную (в данном случае произошло объединение двух или более кластеров). Если на всех границах объема присутствуют ячейки с одинаковыми метками, то такой кластер является связным или переколиющим.

Результаты выполнения шагов приведены на Рис. 3.8. Легко заметить, что полученная структура представляет собой единую цепочку, сфер-гранул, аналогичную структуре аэрогелей, полученных при $pH > 7$.

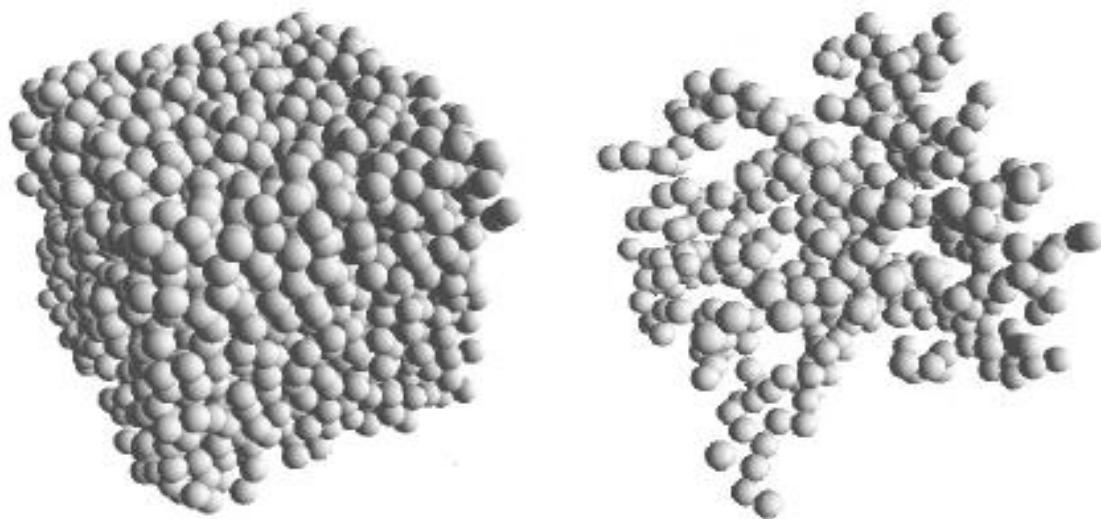


Рис. 3.8 Плотноупакованная и конечная структуры (пористость конечной структуры = 90%)

Поскольку полученная на шаге 2 структура может быть использована в моделях клеточных автомата, ее необходимо перенести на кубическую сетку. Ячейка, в которой находится центр шара и все ее соседи, отстоящие от нее не более чем на $d/2$, помечаются как занятые диоксидом кремния (см. Рис. 3.9).

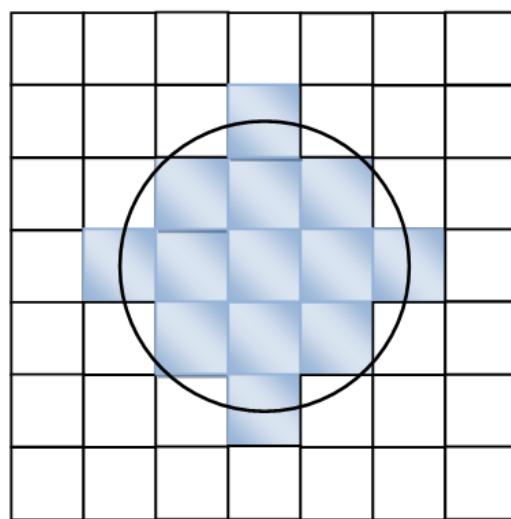


Рис. 3.9 Шар с $d = 4$ нм и его отображение на сетку с шагом 1 нм (проекция)

Легко показать, что для заданной величины перекрытия ψ минимальное расстояние между центрами шаров будет равно:

$$d_{\min} = d \cdot \sqrt{1 - \psi^2}$$

Очевидно, что из-за перекрывания сфер, занимаемый ими объем будет меньше расчетного и пористость конечной структуры увеличится. Дадим оценку сверху для уменьшения объема:

При пересечении, каждая из сфер теряет объем шарового сегмента высотой H :

$$H = \frac{d - d_{\min}}{2} \quad V_{cez} = \frac{1}{3} \pi H^2 \left(\frac{3d}{2} - H \right)$$

Для расчетного случая $\psi = 0.4$, $d = 4$ нм, объем сегмента будет равен:

$$H = \frac{4 - 4 \cdot \sqrt{1 - 0.4^2}}{2} = 0.167(\text{нм});$$

$$V_{cez} = \frac{1}{3} \cdot 3.1416 \cdot 0.167^2 \left(\frac{3 \cdot 4}{2} - 0.167 \right) = 0.1703(\text{нм}^3)$$

$$V_{шара} = \frac{4}{3} \pi r^3; \quad V_{шара} = \frac{4}{3} \cdot 3.1416 \cdot 2^3 = 33.51(\text{нм}^3)$$

$$\frac{V_{cez}}{V_{шара}} \cdot 100\% = \frac{0.1703}{33.51} \cdot 100\% = 0.5\%$$

Таким образом, потери объема структуры не превышают половины процента, и пересчитывать её пористость на каждой итерации шага 1 – не имеет смысла.

В экспериментальных исследованиях высвобождения активных веществ из пористой структуры аэрогелей основной величиной, характеризующей количество введенного вещества, является массовая доля w . Для кубической сетки с шагом h (и соответствующим ему объемом ячейки $V_{яч} = h^3$) легко вычислить, что величина w связана с количеством ячеек, занятых активным веществом:

$$N_{av} = \frac{\rho \cdot 10^{-21} \cdot N_{\max} \cdot \omega \cdot N_A \cdot V_{яч}}{(1 - \omega) \cdot M}$$

Где ρ – плотность частиц аэрогеля (в $\text{г}/\text{см}^3$), N_A – число Авогадро, M – молярная масса активного вещества (в $\text{г}/\text{моль}$), $V_{яч}$ – объем расчетной ячейки. Активное вещество распределяется случайным образом по свободным ячейкам с помощью метода Монте-Карло.

Блок-схемы каждого из шагов представлены на Рис. 3.10 и Рис. 3.11.

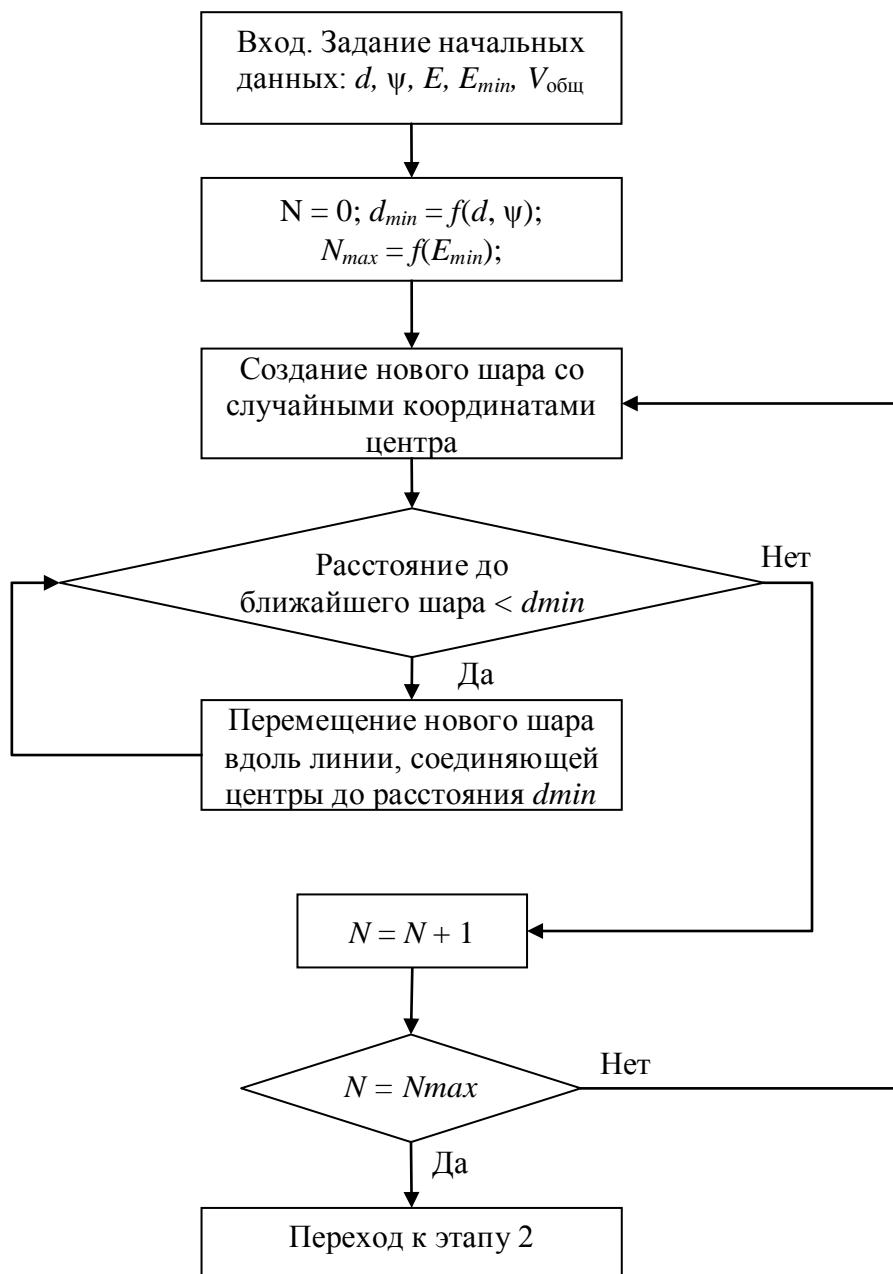


Рис. 3.10 Блок-схема этапа 1 генерации плотно упакованной структуры

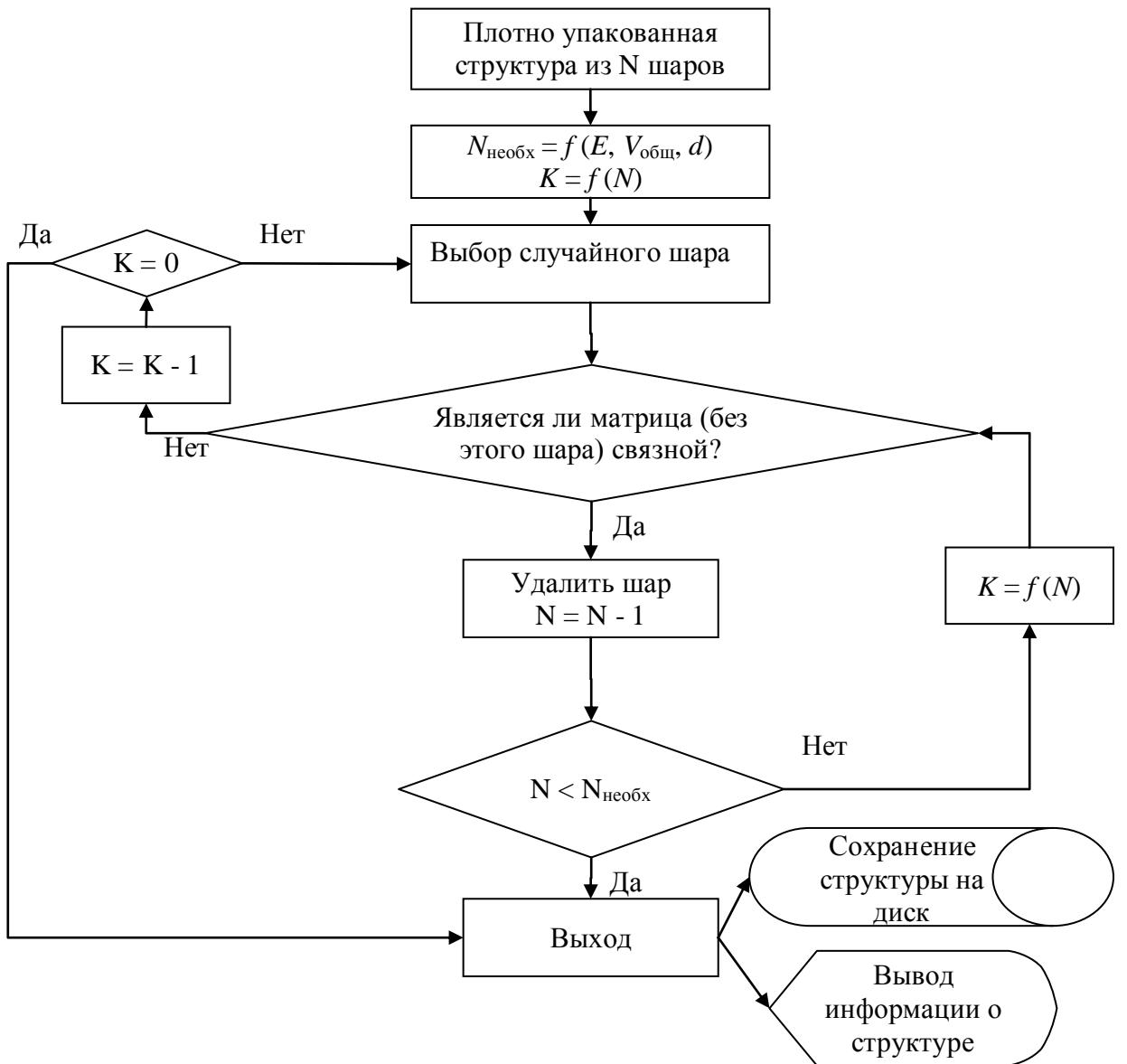


Рис. 3.11 Блок-схема этапа 2 алгоритма генерации структуры - удаление

Особенностью реализации является то, что для ускорения расчётов на первом этапе была применена технология параллельных вычислений на графических платах nVidia CUDA. В данном случае наиболее затратной по времени процедурой является нахождение расстояний между уже присутствующими сферами и новой сферой, а также нахождение минимального из этих расстояний, которая и была перенесена на более быстрые графические акселераторы.

3.5 Оценка параметров структур

3.5.1 Оценка удельной площади поверхности

В случае дискретных моделей, где структура представляет собой совокупность ячеек кубического вида (см. Рис. 3.12), общая площадь поверхности считается максимально просто:

$$S = L^2 \sum (G - Neight_i)$$

Где L – сторона ячейки; G – количество граней (для двумерного случая $G = 4$, для трёхмерного $G = 6$); $Neight_i$ – количество занятых соседей у конкретной ячейки. При этом учитываются лишь те заполненные ячейки, которые непосредственно контактируют с гранями текущей ячейки (связи по рёбрам и вершинам не учитываются).

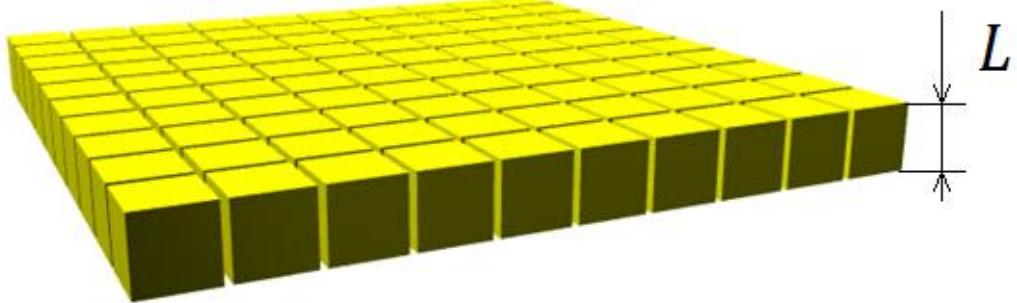


Рис. 3.12 Представление двумерной структуры как среза трёхмерной структуры толщиной в одну ячейку

Таким образом, вычисление удельной площади поверхности в данном случае является тривиальным с алгоритмической точки зрения.

Однако для структур, полученных методом слабоперекрывающихся сфер, оценка удельной площади поверхности становится сложной геометрической задачей. Для упрощения, расчет производился с помощью метода Монте-Карло.

Для расчета удельной доступной площади поверхности применялся следующий алгоритм: из набора шаров случайным образом выбирался один,

на его поверхности размещалась тестовая частица, размер которой был равен размеру молекулы азота $d = 0.34$ нм (для моделирования азотной порометрии). Если данная тестовая частица не пересекалась ни с одной другой сферой, то данный шаг считался успешным. Доля успешных шагов относительно общего числа шагов соответствует доле доступной поверхности относительно общей поверхности образца (см. Рис. 3.13).

Также вследствие перекрытия сфер, составляющих структуру, необходимо оценивать удельный доступный объём. Для его расчёта использовался аналогичный алгоритм, но вместо точки на сфере выбиралась произвольная точка пространства, в которую помещался центр тестовой частицы. Шаг считался успешным, если частица не пересекалась ни с одной сферой структуры.

Для исследования полученных структур методом Монте-Карло были сделаны 5000 пробных шагов как для измерения доступной площади поверхности так и доступного объема. Количество выбиралось полуэмпирически. Сначала было выбрано ориентировочное количество шагов – 5000, затем производилась повторная серия, если расхождение результатов измерений составляло менее 1%, то данный результат принимался, иначе количество шагов удваивалось.

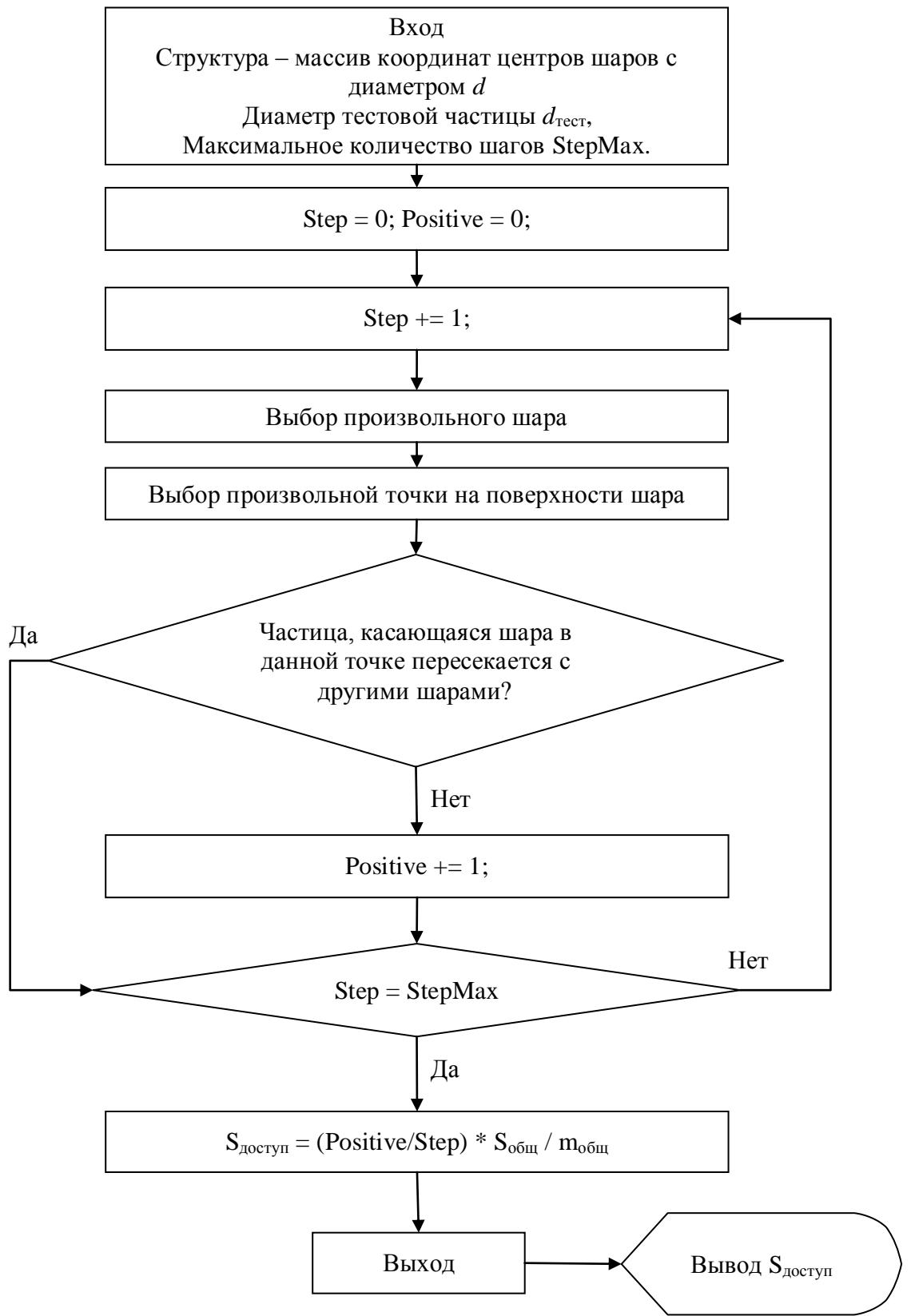


Рис. 3.13 Блок-схема алгоритма вычисления удельной доступной площади поверхности по методу Монте-Карло

3.5.2 Определение распределения пор по размерам

Существует несколько возможных путей для вычисления распределения пор по размерам для моделируемых структур:

- моделирование процессов адсорбции/десорбции методами молекулярной динамики. Таким образом моделируется процесс азотной или аргоновой порометрии. Данный метод применим для небольших регулярных структур с хорошо исследованной геометрией молекул;
- геометрические построения. Например, выбирая все точки пространства x , измеряя минимальное расстояние до структуры R в каждой из точек и строя исходя из этого распределение [130];
- статистическое определение — хорошо подходит для полностью стохастических структур, таких как при использовании алгоритма хаотически расположенных сфер.

В данном случае использовалось определение с помощью геометрических построений. Основная идея метода состоит в последовательных попытках заполнить свободное пространство заданной структуры пробными частицами (сферами) определённого радиуса. Заполненный объём помечается как занятый и размер пробных частиц уменьшается. Согласно алгоритму заполнение начинается сферами наибольшего диаметра D_{max} , диаметр которых на каждом шаге уменьшается на величину ΔD и принимает значение D_0 на текущем шаге вплоть до минимального D_{min} .

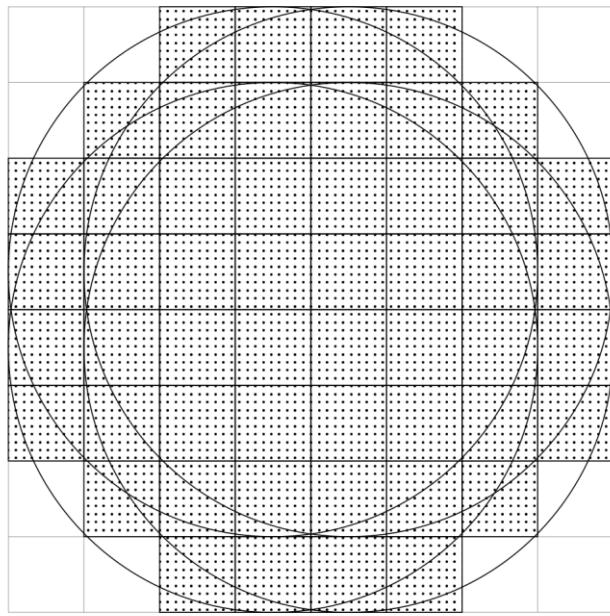


Рис. 3.14 Распределение пор по размерам: 4 сферы с числом разбиений $n=7$ заполняют объём. Выделенные блоки считаются занятыми (срез)

Практически, заполнение заданной структуры пробными сферами осуществляется после дискретизации пространства. Для этого на исследуемую структуру накладывается трёхмерная сетка, состоящая из равновеликих кубов с линейным размером h . На каждой итерации алгоритма анализируется объём, занимаемый сферами с диаметром $D > D_0$. В каждом узле сетки проверяется возможность размещения сферы текущего диаметра. Если сфера диаметром D_0 не пересекается ни с одной сферой структуры, то все узлы сетки внутри этой сферы помечаются как «занятые». После окончания итерации, отмеченные объёмы суммируются и запоминаются. Пример заполнения объёма сферами показан на Рис. 3.14. После этого текущий диаметр изменяется на шаг ΔD и итерация повторяется на том же поле, помечая новые объёмы как занятые.

Очевидно, что важным параметром алгоритма является шаг h . Величина h выбирается таким образом, чтобы достаточно точно аппроксимировать объём сферы минимального размера D_{\min} . Для этого вычисляется разность между объёмом сферы и объёмом, который занимает

её приближение. При числе разбиений $D_{\min}/h > 7$ эта разница не превышает 6,4 %.

Таким образом, алгоритм состоит из следующих шагов (также представлены на Рис. 3.15):

1. Выбор шага по сетке. Необходимо принимать во внимание, что в измерениях должна учитываться не только точность отображения сферы минимального радиуса на сетку, но и шаг ΔD . В ходе работы шаг по сетке выбирался минимальным для удовлетворения этих двух требований:

$$h = \min \left(\frac{D_{\min}}{n}, \frac{\Delta D}{2} \right)$$

2. Определение в каждом узле сетки минимального евклидова расстояния до структуры от текущего узла до поверхности ближайшей сферы, составляющую структуру. Найденное расстояние определяет максимальный диаметр сферы, которую можно поместить в пространстве, не пересекая границу структуры.

3. Для каждого D_0 в каждом узле сетки определяется возможность размещения сферы соответствующего радиуса. Таким образом составлялось поле, каждый элемент которого соответствовал центру сферы с диаметром D_0 .

4. Для каждой отмеченной точки поля применялось наложение «карты» — совокупности клеток, аппроксимирующих сферу с диаметром D_0 при выбранном шаге h . Клетка входила в «карту», если её центр оказывался внутри сферы с диаметром D_0 и центром в начале координат. Таким образом, перенося центр координат в текущую рассматриваемую клетку на поле, можно отметить клетки как занятые.

5. Результат такого наложения отражался на результирующем, накопительном поле. Таким образом, подсчитывая количество занятых ячеек на результирующем поле, можно получить неубывающую интегральную кривую, характеризующую распределение пор по диаметрам.

6. Если $D_0 > D_{\min}$, то переходим к шагу 2.

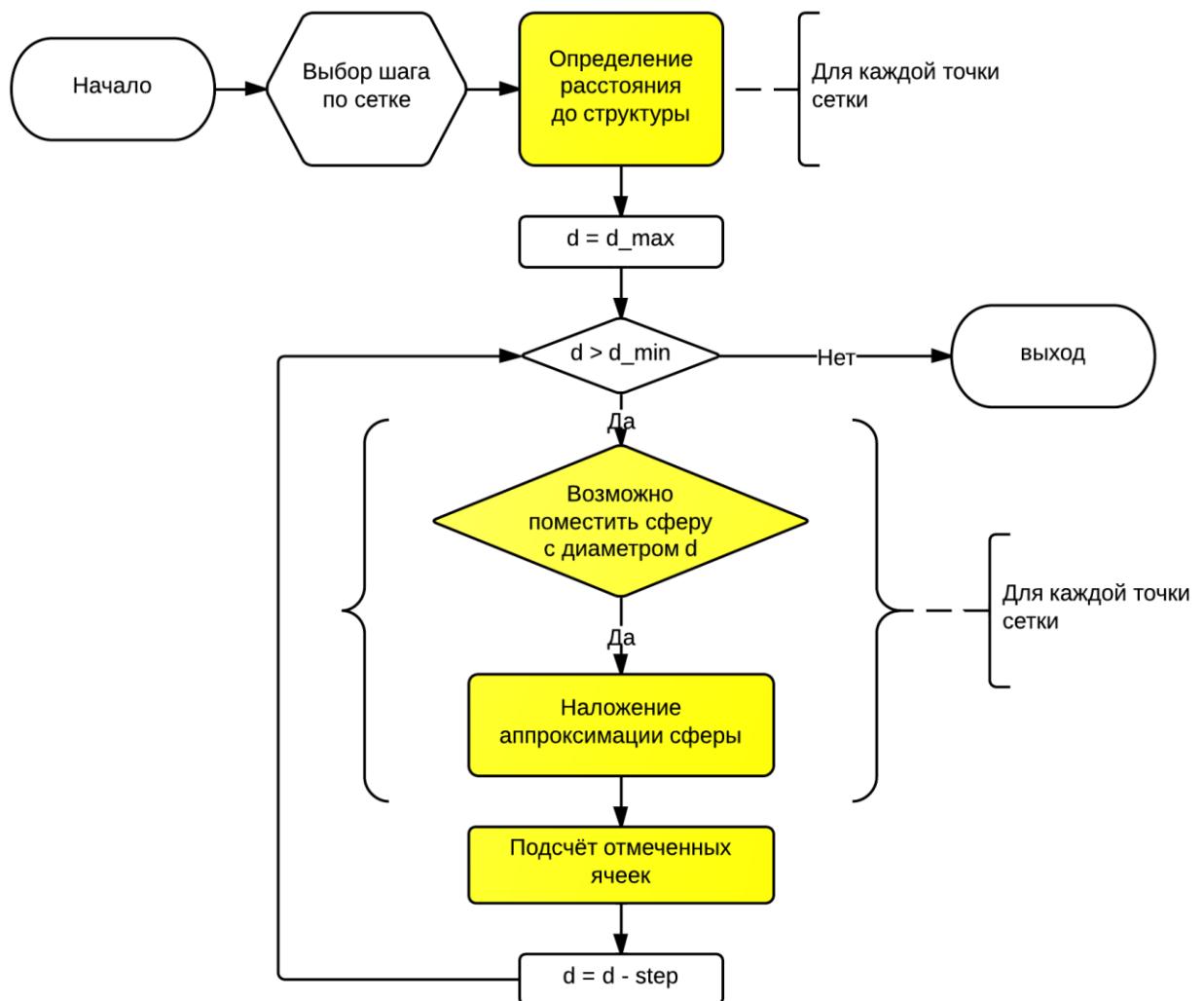


Рис. 3.15 Алгоритм определения распределения пор по размерам. Выделенные блоки реализованы с использованием параллельных вычислений

Из-за значительных линейных размеров структур, количество вычислений на шаге 2 весьма велико — так для структуры с линейным размером 600 нм, $D_m = 1 \text{ нм}$ и $n = 9$, количество узлов составляет $1,59 \times 10^8$, и для каждого узла определяется расстояние до каждой сферы, составляющей структуру, к которой приложены тороидальные граничные условия. Таким образом, для данной структуры из $2,9 \times 10^5$ сфер необходимо выполнить $1,59 \times 10^8 \times 2,9 \times 10^5 \times 27 \times 2 \approx 2,5 \times 10^{15}$ операций нахождения расстояния от точки до поверхности сферы (точка может находиться как в узле решётки, так и в центре между узлами в зависимости от текущей карты дискретизации)

пробной сферы). Очевидно, что для обработки такого массива информации требуется значительное количество времени.

Параллелизация алгоритма

Простейшие расчёты показывают, что при тактовой частоте процессора 3 ГГц только на операцию вычисления евклидова расстояния будет тратиться 162 дня чистого процессорного времени — без учёта накладных расходов на условные переходы, загрузку данных из памяти, вызовы функций, учёта текущих значений счётчиков и минимального расстояния. Для получения разумного времени расчёта необходимо радикальное повышение производительности вычислительного устройства и соответствующее изменение алгоритма.

При анализе алгоритма можно легко заметить независимость операций на каждой стадии друг от друга. Это является необходимым условием для успешного распараллеливания программы. Например, шаг 2 не содержит последовательных операций и каждая точка пространства может быть исследована вне зависимости от всех прочих. Всё это создаёт идеальные условия для применения параллельных мелкозернистых (fine-grained) методов вычисления и соответствующих компьютеров. В случае N узлов сетки и M сфер исследуемой структуры, вычислительная сложность алгоритма составляет $O(M \times N)$, однако при наличии K вычислительных узлов ($K \geq N$) сложность алгоритма падает до $O(M)$. При $K \gg N$ существует возможность ещё больше уменьшить время расчёта путём выбора в качестве узловой точки распараллеливания расчёта расстояния от текущего узла до конкретной сферы структуры. Однако в этом случае неизбежен этап редукции результатов, что тем не менее, при использовании пирамidalной редукции, приведёт к сложности данного этапа $O(\log_2(M))$.

При выборе инструментария учитывались как уменьшение сложности алгоритма, так и повышение накладных расходов на пересылку результатов от вычислительных узлов к основному, а также затраты на использование

соответствующих вычислительных мощностей. Исходя из этих посылок, была выбрана технология параллельных вычислений на графических платах компании nVidia.

Вследствие такого выбора, расчёты происходят локально, то есть расходы времени на пересылку исходных данных и результатов значительно уменьшаются, по сравнению с коммуникацией узлов по сети. Поскольку в методологии использования GPU для общих вычислений весь код программы делится на управляющий код (выполняемый на CPU) и на вычислительные ядра (выполняемые на GPU), то рассмотрим процедуры расчёта на графической подсистеме.

Определение минимального расстояния до структуры

По своей вычислительной сути задача похожа на гравитационную задачу N тел из небесной механики. Кроме самих вычисляемых величин, разница заключается в том, что вычисляется взаимодействие не между каждой частицей со всеми остальными, а каждой частицы одного класса (пробные сферы) с каждой частицей другого класса (сфера структуры). Однако при всех этих отличиях, рассмотрение родственных задач даёт возможность найти пути ускорения алгоритма. Так как вычисления производились на GPU, то для максимального упрощения каждой операции и обеспечения последовательного доступа к данным был применён «прямой» расчёт, алгоритм которого представлен на блок-схеме (Рис. 3.16).

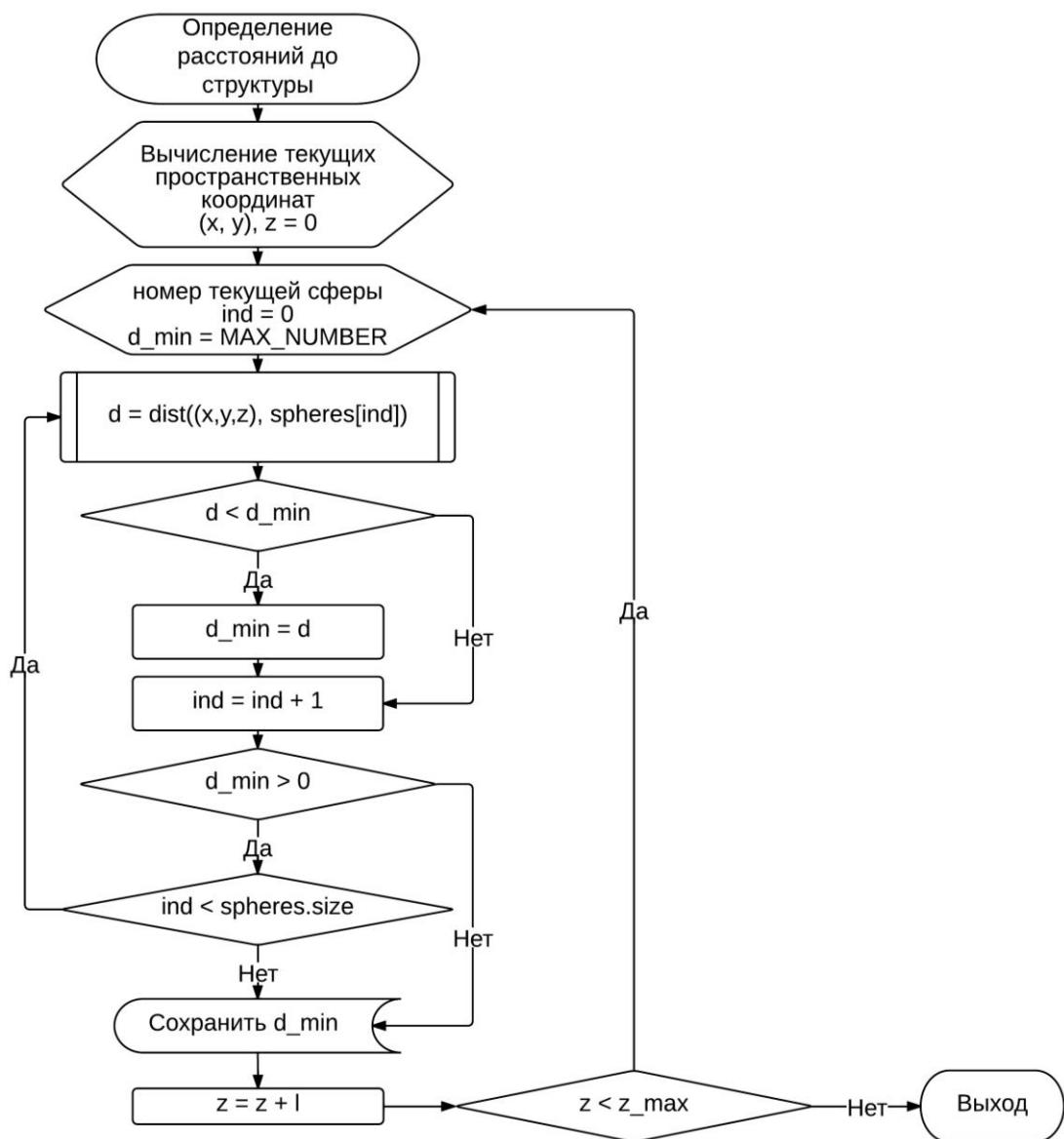


Рис. 3.16 Алгоритм определения минимального расстояния до структуры

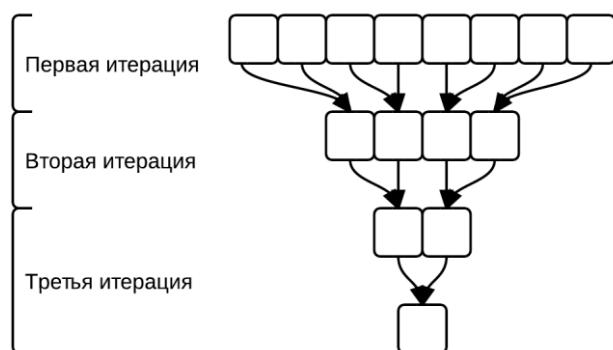


Рис. 3.17 Схема пирамидальной редукции

Из-за ограничения на максимальное количество потоков, было принята следующая схема разделения вычислительной нагрузки:

- для каждого потока фиксированы рассматриваемые координаты по осям x и y ;
- размерность блока потоков (`block`) определялась размером поля аппроксимации по оси x — каждый блок рассчитывал множество точек с фиксированной координатой по оси y ;
- размерность сетки потоков (`grid`) определялась размером поля аппроксимации по оси y ;
- координаты z варьировались в каждом потоке от 0 до z_{max} .

Процедура `dist` состояла в определении декартова расстояния:

$$dist = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} - r$$

Очевидно, что результатом может являться и отрицательное число. В этом случае определять расстояние до других сфер не имеет смысла. Более того, хранить расстояния в виде чисел с плавающей точкой вовсе необязательно, так как радиус сфер изменяется с заранее определённым шагом. Поэтому данные хранились в виде целых чисел (`short int`), что позволило уменьшить объём занимаемых данных в 2 раза.

Заполнение порового пространства

При дискретизации сфер диаметра D_0 , занятыми считались те узлы, геометрические центры которых находятся внутри отображаемой сферы. Таким образом составляется список координат занятых узлов — «карта» дискретизации. Для ускорения расчёта была предпринята следующая оптимизация: так как все пробные сферы диаметра D_0 описываются одинаковым набором координат, то можно сгруппировать несколько центров и смещать их совместно по карте дискретизации. Для этого каждый центр пробной сферы представлялся в виде бита на поле, и их обработка происходила группами по 32 бита (то есть считывалось сразу одно целое число). После этого производилась побитовая операция сдвига на необходимое число бит, и результат записывался в суммирующее поле. Необходимо учитывать, что в отличие от других этапов запись результатов

работы потоков происходит параллельно, а значит необходимо применять атомарные операции (в данном случае — атомарную побитовую дизъюнкцию `atomicOr`). Сложность такого этапа можно представить как $O(N \times D_0^2)$. Таким образом, каждый поток обрабатывал одно целое число, то есть 32 элементарных ячейки.

Подсчёт занятых ячеек

Данная операция проста, но так как перемещать данные в оперативную память компьютера для неё было бы избыточным, то операция была выполнена на GPU с использованием пирамидальной редукции. Под редукцией в обсуждаемом случае понимается сведение последовательности данных к одному числу. Для каждого целого числа применялась операция подсчёта взвешённых битов и затем результаты этой операции для всех чисел суммировались. Это позволяет схема распараллеливания, представленная на Рис. 3.17. С недавних пор, из-за широкого применения парадигмы MapReduce, операция редукции является типовой и реализована в стандартной библиотеке `thrust`, включённой в набор инструментов CUDA (начиная с версии 4.0). В данном случае операция передавалась в виде функтора (callable-объекта), что позволило реализовать лишь код, необходимый для подсчёта бит в аргументе типа `int` и подставить её в шаблонную функцию `thrust::transform_reduce`.

Результаты работы программы

Результатом работы программы является накопительная кривая, которая легко преобразуется к более привычному дифференциальному виду. Программа была протестирована на структурах, имеющих функцию РПД наиболее простого вида. Как упомянуто во введении, особый интерес представляет исследование стохастических структур. Для этого методом слабоперекрывающихся сфер была сгенерирована структура, по плотности и удельной поверхности отвечающая образцу аэрогеля. Структура имела линейные размеры 150x150x150 нм, пористость 93% и удельную площадь

поверхности $880 \text{ м}^2/\text{г}$. На Рис. 3.18 представлено сравнение экспериментальной и вычисленной функций РПД для структуры. Экспериментальная кривая получена из анализа данных по адсорбции и капиллярной конденсации азота. Сравнение приводит к выводу, что расчетная функция РПД близка к экспериментальной. Специальным исследованием было показано, что отклонения носят случайных характер и обусловлены конечным размером структур, достаточным, однако, для репрезентативного представления всех имеющихся в структуре пор.

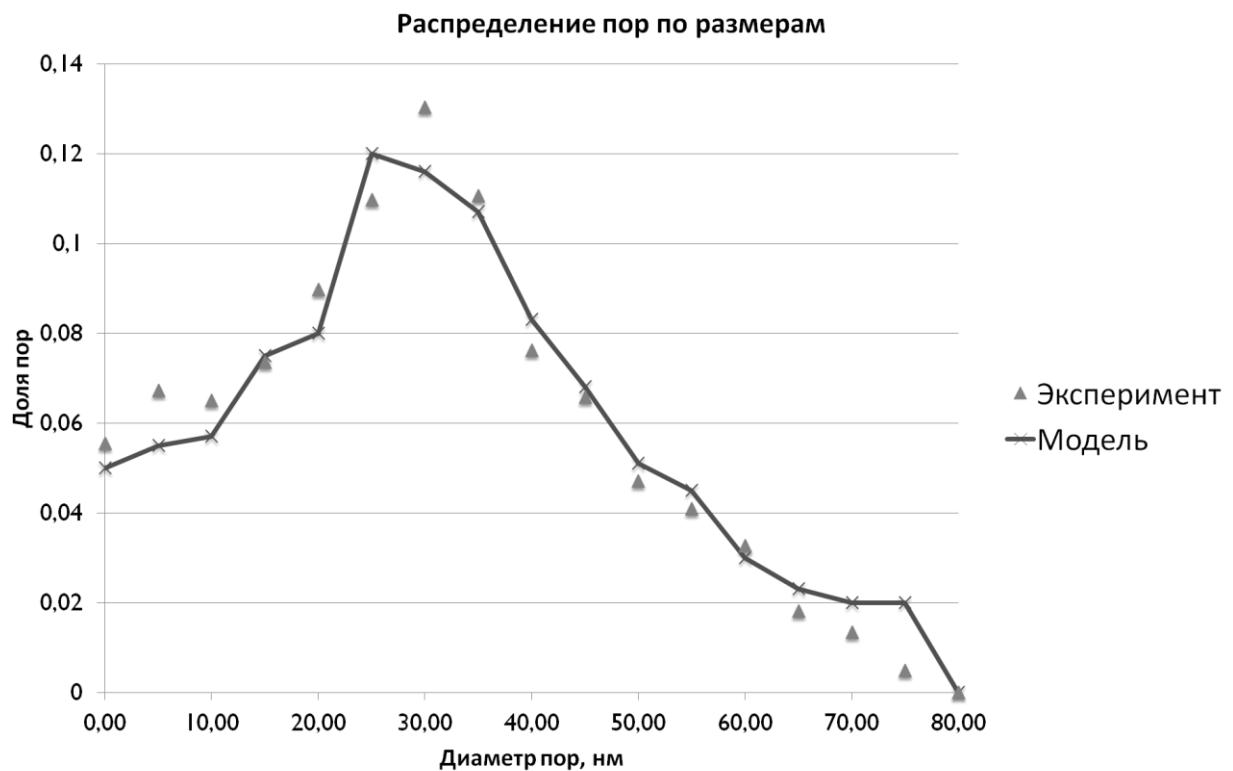


Рис. 3.18 Сравнение распределения пор по размерам модели с экспериментальными данными

Следует отметить, что приведённые экспериментальные данные для азотной порометрии изначально представляют собой множество точек, с различным шагом по диаметру пор. В области малых пор (до 5 нм) шаг по оси абсцисс очень мал, а для больших диаметров увеличивается. Поэтому экспериментальные графики были обработаны методом трапеций для

нахождения площади под каждым из участков кривой (например, для диапазона пор 5-10 нм, 10-15 нм и т.д.) и пронормированы.

Таким образом, процедура сопоставления экспериментальных данных и выходных данных программы не представляет значительной сложности.

3.6 Применение параллельных вычислений

В ходе работы активно применялись технологии параллельных вычислений, что позволило значительно сократить время расчётов. Каждая задача анализировалась на возможность распараллеливания, выявлялись ключевые шаги алгоритмов, занимающие наибольшее количество времени. Поиск таких «бутылочных горлышек» происходил как на этапе проектирования программ, так и при профилировании – процедуре замера времён выполнения всех участков программы. После выявления медленных процедур и функций программ рассматривались операции с памятью и возможность организации параллельного доступа к хранимым данным. Исходя из этих предпосылок, принималось решение о возможности увеличения количества выполняющихся потоков. Выбор конкретной технологии для высокопроизводительных вычислений производился на основании оптимальности её применения: время, затраченное на написание или изменение программы, её тестирование и отладку должно быть оправдано приростом скорости её выполнения. Поэтому предпочтение отдавалось той технологии, применение которой требовало наименьших затрат времени на написание для достижения удовлетворительного времени работы программы.

Рассмотрим этапы, на которых были использованы параллельные вычисления:

1. На первом шаге модели слабоперекрывающихся сфер были применены мелкозернистые вычисления CUDA. В ходе профилирования был выделен наиболее затратная по времени функция – определение расстояния до ближайшей сферы. Для координат новой добавляемой

сферы нужно вычислить расстояние до каждой имеющейся сферы (этот шаг состоит из множества простых измерений, не зависящих друг от друга), а затем выбрать из них минимальное. Таким образом, данные о уже имеющейся структуре являются неизменными в течение итерации и их можно хранить в памяти GPU. Более того, так как операция перемещения сферы относительно соседей в поисках позиции, где она не будет пересекать их с перекрытием больше заданного, повторяется многократно, то нет необходимости после каждого перемещения пересчитывать все расстояния. Для новой сферы находились все соседи, находящиеся на некотором расстоянии, зависящем от её радиуса, а затем все перемещения оценивались относительно этой окрестности. Такое кеширование результатов позволило дополнительно ускорить расчёт. Ускорение первого шага алгоритма составило 5 раз.

2. При определении удельной площади поверхности каждое испытание не зависело от остальных, поэтому была выбрана методология крупнозернистого параллелизма, а именно технология PThreads. Это позволило в кратчайшие сроки и с минимальным количеством дополнительного кода использовать все вычислительные ядра современных процессоров. Прирост производительности линейно зависит от количества процессоров на расчётом CPU.
3. В программе вычисления распределения пор по размерам применение параллельных вычислений (технологии CUDA) на многих этапах работы алгоритма позволило сократить время расчёта более чем в 100 раз.

Таким образом, высокопроизводительные вычисления позволяют получить не только количественный прирост, из-за увеличения получаемых результатов за определённое время, но и совершить качественный переход к новым моделям, и новым размерам моделируемых объёмов.

3.7 Визуализация сгенерированных двух- и трёхмерных структур

Для отображения сгенерированных структур была создана программа с использованием технологии Open GL. Программа написана на языке C#, среды .NET и высокогоуровневой библиотеки Tao Framework, что обеспечило высокую скорость разработки приложения и простую переносимость полученного бинарного файла между различными версиями операционных систем. Результаты визуализации структур представлены на Рис. 3.19.

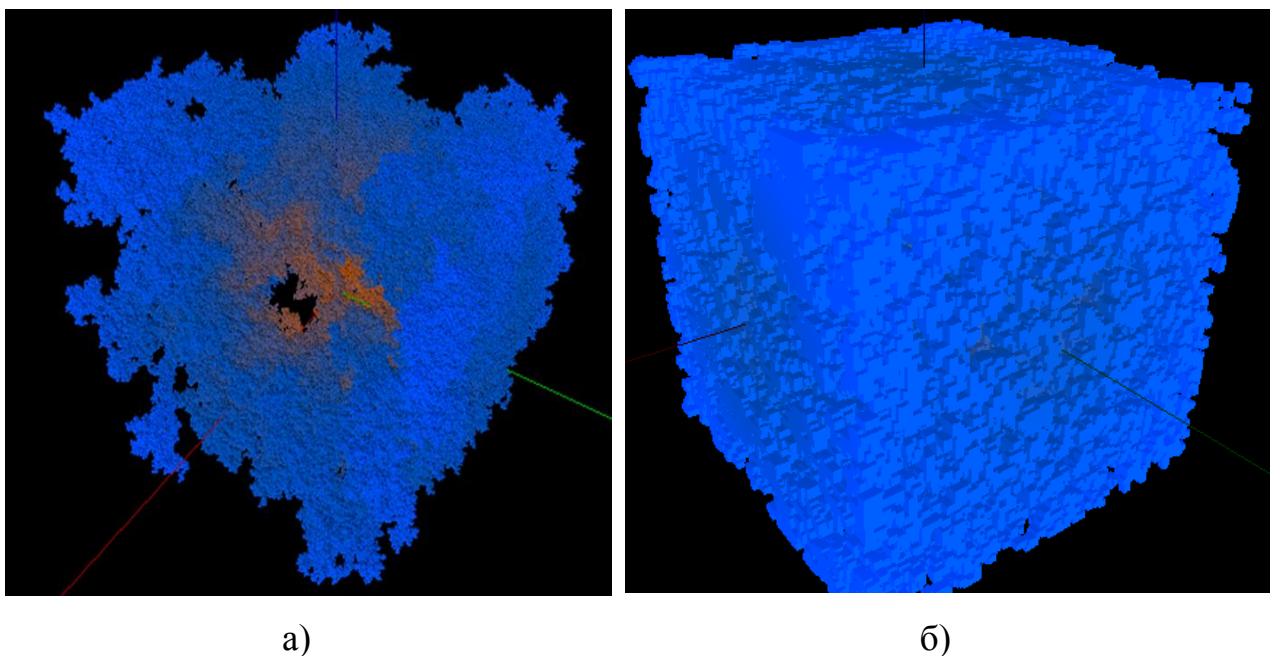


Рис. 3.19 Примеры визуализации структур: а) слабоперекрывающиеся сферы, б) MultiDLA

Как можно заметить – структура, полученная при использовании метода ограниченной диффузии агрегации выглядит более плотной из-за более равномерного распределения занятых структурой элементов в объёме.

3.8 Программный комплекс Nanostruct

На основании предложенных подходов и моделей был реализован программный комплекс “Nanostruct”, структура которого показана ниже, на Рис. 3.20.

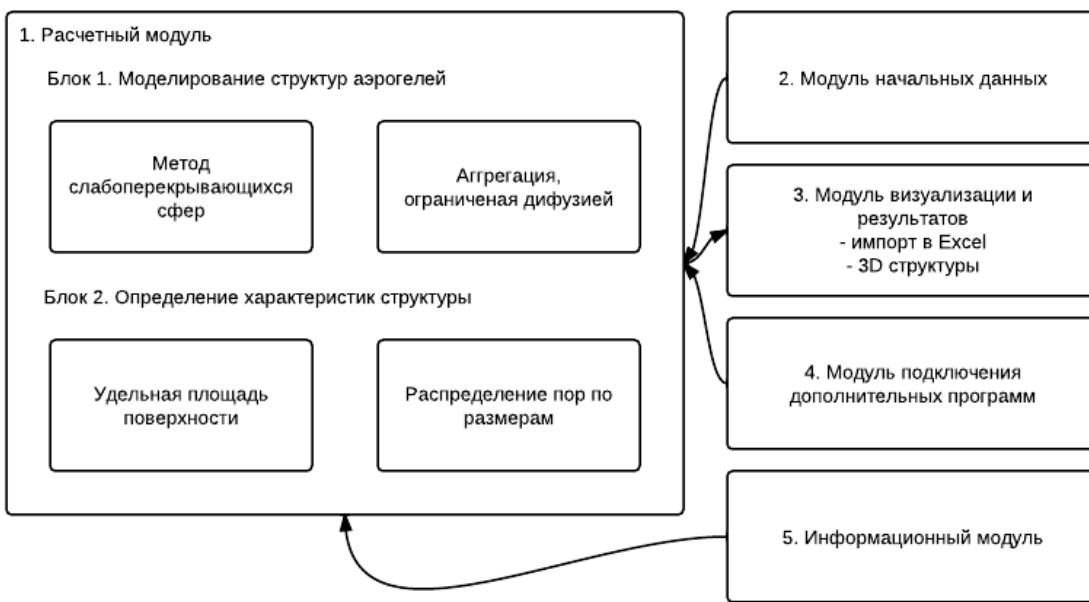


Рис. 3.20 Структура программного комплекса Nanostruct

Данный программный комплекс позволил объединить в едином интерфейсе разработанные блоки и модели:

1. расчетный модуль, включающий все модели и алгоритмы;
2. модуль начальных данных (экспериментальные, справочные);
3. модуль визуализации и вывода результатов в виде таблицы;
4. модуль дополнительных программ;
5. информационный модуль для пользователей.

Таким образом, в ходе данного этапа работы были решены следующие задачи:

- ▶ Реализованы алгоритмы для генерации трёхмерных структур высокопористых материалов:
 - ▶ Методом агрегации, ограниченной диффузией со множеством центров (Multi DLA);
 - ▶ Алгоритмом слабоперекрывающихся сфер.
- ▶ Разработана визуализация полученных структур;
- ▶ Разработаны алгоритмы определения удельной площади поверхности и распределения пор по размерам для трёхмерных моделей;

- ▶ Применена методология высокопроизводительных (параллельных) вычислений для моделирования структур аэрогелей и исследования их свойств;
- ▶ Создан программный комплекс, объединяющий разработанные модули.

Для проверки применимости полученных структур, было решено провести моделирование процесса массопереноса в порах аэрогелей.

Глава 4. Моделирование массопереноса в структурах аэрогелей с использованием клеточных автоматов

Результат создания модели структуры был использован для проведения вычислительных экспериментов. В качестве примера был выбран процесс сверхкритической хроматографии с использованием аэрогеля в качестве наполнителя хроматографической колонки. Эксперимент был поставлен в Техническом университете Гамбурга для определения перспективы использования аэрогелей в качестве сорбента. Вычислительный эксперимент состоял в исследовании массообмена внутри сгенерированных структур. Была реализована клеточно-автоматная модель процесса массообмена внутри пористого тела-аэрогеля.

В данной работе использовался клеточный автомат с окрестностью Марголуса. В классическом виде он позволяет моделировать диффузию невзаимодействующих частиц на двумерном поле. Однако, клеточные автоматы позволяют создать модель, добавляя новые правила перехода к уже имеющимся. Поэтому для учёта основных факторов, возникающих в процессе массопереноса, правила были дополнены, как это показано в Табл. 4.1. Кроме того, в ней указаны примеры, которые были исследованы с помощью наборов правил и подробно описаны в разделе 4.4.

Табл. 4.1. Правила клеточного автомата, добавленные в классическую модель Марголуса

Учёт взаимодействия	Случай применения	Пример
Без взаимодействия	Диффузия частиц в инертном газе (4.4.1)	Имитация размытия капли
Добавление твёрдой фазы	Диффузия в порах сложной геометрии (4.4.2)	Истечение газа через отверстие, поток в конической поре
Энергетическое взаимодействие	Процессы сорбции в порах (4.4.3)	Процесс
Неравнозначность сторон	Учёт стерического фактора (4.4.4)	сверхкритической хроматографии в
Направленное движение	Учёт конвективного массопереноса (4.4.5)	колонке с аэрогелем

4.1 Клеточно-автоматная модель массопереноса

Полем клеточного автомата является плоскость, разбитая на одинаковые квадраты-ячейки; каждая ячейка данной плоскости может находиться в одном из конечного множества состояний (данное множество состояний называется также *алфавитом состояний*), определенных двумя параметрами – это тип клетки C , пребывающей в данной ячейке, и ее ориентация на плоскости v . Каждый тип клетки характеризуется ее природой n и вектором типов сторон клетки \vec{S} , состоящим из четырех элементов. Природа клетки может быть трех типов: S_0 – клетки соответствующие пространству, занятому растворителем – молекулами диоксида углерода (далее – пустые ячейки); S_1 – клетки, соответствующие молекулам активного вещества с их сольватным окружением (далее – подвижные клетки); S_2 – клетки, соответствующие неподвижной фазе системы – жестким стенкам пор аэрогеля (далее - неподвижные клетки).

Массив ячеек разбит на блоки 2×2 (окрестность Марголуса) двумя способами, которые будем называть четным и нечетным разбиением (рис. 4.1). На очередном шаге каждый из блоков четного разбиения поворачивается на $\pi/2$ по (clockwise – cw) или против часовой стрелки (counter clockwise – ccw), либо остается в прежнем положении (unmoved – um) с вероятностями P_{cw} , P_{ccw} и P_{um} соответственно, затем осуществляется

S_0	S_0	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0	S_0
S_0	S_0	S_1	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0
S_0							
S_0	S_1	S_1	S_0	S_0	S_0	S_0	S_0
S_0	S_0	S_1	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0
S_0	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0	S_0	S_0
S_0	S_0	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0	S_0
S_1	S_0						

а

S_0	S_0	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0	S_0
S_0	S_0	S_1	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0
S_0							
S_0	S_1	S_1	S_0	S_0	S_0	S_0	S_0
S_0	S_0	S_1	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0
S_0	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0	S_0	S_0
S_0	S_0	S_0	S_0	S_0	S_1	S_0	S_0
S_1	S_0						

б

переопределение ориентации подвижных клеток на плоскости с вероятностями P_{cell}^0 , P_{cell}^1 , P_{cell}^2 и P_{cell}^3 (цифры обозначают одну из четырех возможных ориентаций). Далее, поворачиваются блоки нечетного разбиения, после чего повторяется поворот подвижных клеток поля. Направление поворота выбиралось при помощи генератора случайных чисел. При повороте блока подвижные клетки перемещаются в соответствии с направлением поворота, занимая пустую ячейку, либо ячейку, в которой находилась также подвижная клетка, переместившаяся с ней одновременно, а также освобождает старую ячейку, при этом та может стать пустой, либо стать занятой другой подвижной клеткой. В случае если при повороте в каком-либо направлении подвижная клетка должна переместиться в ячейку, занятую неподвижной клеткой, такой поворот запрещается – его вероятность равна нулю (рис. 4.2).

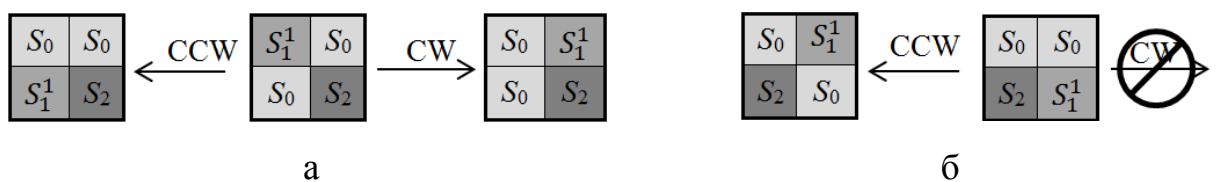


Рис. 4.2. Варианты поворотов блоков при наличии в блоке подвижных и неподвижных клеток:

- а – все варианты поворота возможны;
- б – неподвижная клетка препятствует повороту по часовой стрелке

Описанные правила позволили смоделировать диффузию невзаимодействующих частиц в пористой среде. Покажем это на примере диффузии описываемой уравнением Фика в наиболее сложном – трёхмерном случае:

$$u_t = D\Delta u. \quad (4.1)$$

Где D – коэффициент диффузии, $u = f(t,x,y,z)$ – функция концентрации, u_t – первая производная концентрации по времени, Δ – оператор Лапласа.

Вероятности поворота блока с невзаимодействующими частицами принимались постоянными и равными:

$$P_{cw} = P_{ccw} = P_{um} = \frac{1}{3};$$

В качестве шага по времени принималась одна итерация клеточного автомата, а единицей длины – размер одной клетки. Перебрав все возможные сочетания поворотов блоков четного и нечетного разбиения, очевидно, что за один шаг частица может переместиться вдоль каждой из координатных осей на расстояние 0, 1 или 2 (учитывать направление перемещения для наших рассуждений не требуется) с вероятностями:

$$P(\Delta x = 0) = \frac{49}{81}; \quad P(\Delta x = 1) = \frac{28}{81}; \quad P(\Delta x = 2) = \frac{4}{81}. \quad (4.2)$$

Существует путь вычисления этих значений и не прибегая к полному перебору. За половину итерации частица может переместиться на расстояние 1 с вероятностью $P_0 + \frac{2}{3}P_1$ или остаться на месте с вероятностью $\frac{1}{3}P_1$. Таким образом, для полной итерации (четного и нечетного разбиения) вероятности переходов будут составлять:

$$\begin{aligned} P(\Delta x = 0) &= \left(P_{um} + \frac{2}{3}(P_{cw} + P_{ccw}) \right)^2; \\ P(\Delta x = 1) &= \frac{2}{3}(P_{cw} + P_{ccw}) \left(P_{um} + \frac{2}{3}(P_{cw} + P_{ccw}) \right); \\ P(\Delta x = 2) &= \frac{1}{9}(P_{cw} + P_{ccw})^2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

При этом должно выполняться условие нормировки:

$$\begin{aligned} P(\Delta x = 0) + P(\Delta x = 1) + P(\Delta x = 2) &= \left(P_{um} + \frac{2}{3}(P_{cw} + P_{ccw}) \right)^2 + \\ &+ \frac{2}{3}(P_{cw} + P_{ccw}) \left(P_{um} + \frac{2}{3}(P_{cw} + P_{ccw}) \right) + \frac{1}{9}(P_{cw} + P_{ccw})^2 = \\ &= (P_{um} + P_{cw} + P_{ccw})^2 = 1. \end{aligned}$$

Вероятность попадания частицы в данную точку зависит только от ее положения в предыдущий момент времени, поэтому можно рассмотреть движение частицы вдоль оси x как случайное блуждание. Известно, что такое движение описывается уравнением Смолуховского:

$$\rho(t_0, x_0 | t + \Delta t, x') = \int \rho(t_0, x_0 | t, x) \rho(t, x | t + \Delta t, x') dx \quad (4.4)$$

где $\rho(t, x)$ – плотность вероятности нахождения частицы в данной точке в данный момент времени $\rho(t_0, x_0 | t, x)$ – плотность соответствующей условной вероятности), t_0, x_0 и $t + \Delta t, x'$ – начальное и конечное, а t, x – некоторое промежуточное положение частицы на отрезке времени.

Это интегральное уравнение имеет физически осмысленное решение, удовлетворяющее дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (A(x)\rho) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (B(x)\rho) = 0 \text{ при } C_k(x) \equiv 0, \quad (4.5)$$

где

$$A(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\overline{x - x'}}{\Delta t}, \quad B(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\overline{(x - x')^2}}{\Delta t}, \quad C_k(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\overline{(x - x')^k}}{\Delta t}, \quad k \geq 3$$

– моменты случайной величины x .

Примем приближенно: $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(x)}{\Delta t} = f(x)|_{\Delta t \rightarrow 0}$, (т.е. рассмотрим x как дискретную случайную величину).

Тогда, учитывая вероятности перемещения частиц, имеем:

$$A(x) = \sum_i \Delta x_i P(\Delta x_i) = 0, \quad B(x) = \sum_i (\Delta x_i)^2 P(\Delta x_i) = \frac{44}{81}$$

И получаем уравнение, задающее закон плотности вероятности распределения частиц по оси x :

$$\rho_t = \frac{44}{81} \rho_{xx}$$

По осям u и z частицы будут распределяться по такому же закону, что следует из симметрии. Поскольку движение частиц рассматривалось как независимое блуждание вдоль координатных осей, мы можем найти плотность частиц, усредняя произведение плотностей вероятности по времени:

$$u(x, y, z) = \overline{\rho(x)\rho(y)\rho(z)},$$

$$\begin{aligned} u_t &= \frac{\partial}{\partial t} (\overline{\rho(x)\rho(y)\rho(z)}) = \overline{\rho_t(x)\rho(y)\rho(z)} + \overline{\rho(x)\rho_t(y)\rho(z)} + \overline{\rho(x)\rho(y)\rho_t(z)} = \\ &= \frac{44}{81} \overline{(\rho(x)\rho(y)\rho(z))_{xx}} + \frac{44}{81} \overline{(\rho(x)\rho(y)\rho(z))_{yy}} + \frac{44}{81} \overline{(\rho(x)\rho(y)\rho(z))_{zz}} = \\ &= \frac{44}{81} \nabla \overline{(\rho(x)\rho(y)\rho(z))} = \frac{44}{81} \nabla u, \end{aligned}$$

что соответствует уравнению диффузии при $D = \frac{44}{81}$.

Обобщив полученные выводы можно выразить коэффициент диффузии для данной модели в общем виде:

$$D = \frac{8}{9} (P_{cw} + P_{ccw})^2 + \frac{2}{3} P_{um} (P_{cw} + P_{ccw}) \quad (4.6)$$

4.2 Энергетическое взаимодействие молекул и энергия потока

4.2.1 Учёт неравнозначности сторон

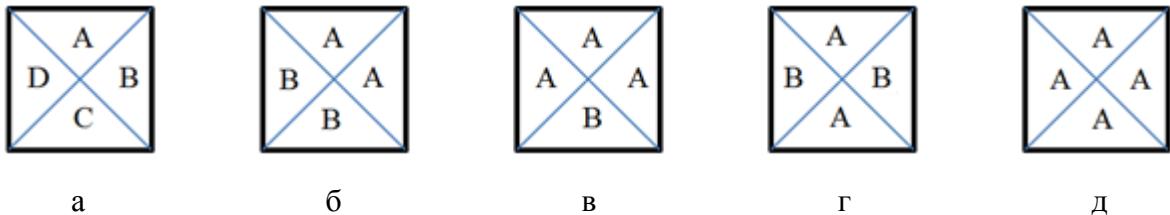


Рисунок 4.3. Различные варианты сочетания типов сторон в клетке автомата

Для построения модели хроматографического процесса необходимо учесть взаимодействие между компонентами термодинамической системы, обуславливающее протекание разделения компонентов. Для этого каждый тип клеток используемого клеточного автомата имеет параметр «вектор типов». Такое дополнение к алфавиту состояний, то есть к множеству возможных состояний клеток, необходимо, чтобы учесть стерический фактор, влияющий на скорость адсорбционно-десорбционных процессов, обусловленный асимметричностью молекул. Разные типы сторон имеет смысл вводить только у клеток, соответствующих активным молекулам. На рисунке 4.3 приведено несколько примеров клеток, которые можно привести в соответствие разным типам активных молекул, выступающих в роли

адсорбента. Понятие типов сторон вводится и для пустых ячеек и неподвижных клеток, но все такие клетки будут симметричными, как изображенная на рис. 4.3 д.

4.2.2 Учёт энергетического взаимодействия

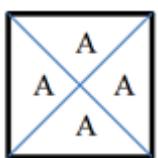
Энергетический эффект от парного взаимодействия всех типов сторон клеток, присутствующих в системе, соответствовал изменению энергии Гиббса системы. В простейшем случае клеточный автомат состоял из клеток трех типов, которые мы ранее обозначили как пустые (имеющие состояние S_0), подвижные (S_1) и неподвижные (S_2) (рис. 4.4). Всего, как видно на рисунке, в данной системе используется 4 типа сторон для трех типов клеток - $N_{type}^{side} = 4$.

Для учёта энтропийного (s) и энтальпийного (ε) факторов, действующих в физико-химических процессах, в модели рассчитывалась энергия взаимодействия, выраженная как сумма энергетического и энтропийного эффектов:

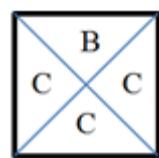
$$f_{jk} = \varepsilon_{jk} - Ts_{jk} \quad (4.7)$$

Данное выражение соответствует энергии Гиббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. По изменению энергии взаимодействия определялась возможность осуществления процесса.

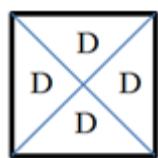
Для задания характеристики энергетического взаимодействия компонентов системы использовались энтальпийная и энтропийная матрицы, содержащие данные о взаимодействии для всех типов сторон клеток попарно (рис. 4.5 а, б). Исходя из них, с учетом конкретной заданной температуры системы, по уравнению 4.7 рассчитывалась матрица энергий взаимодействия



S_0



S_1



S_2

Рис. 4.4. Пример конфигурации клеток клеточного автомата:

S_0 – пустые ячейки; S_1 – подвижные клетки; S_2 – неподвижные клетки

(рис.4.5 в). Это позволило изучить изменение поведения модели при условиях, соответствующих разной температуре.

Все три матрицы симметричные, то есть:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}, s_{ij} = s_{ji}, f_{ij} = f_{ji}, \forall i, j \in N_{type}^{side}$$

Если принять соответствие типа стороны B подвижной клетки активному центру молекулы, которым она адсорбируется на жесткой стенке поры, и пренебречь адсорбцией другими сторонами этой молекулы, как и всеми остальными взаимодействиями в системе, то энергии взаимодействия адсорбции этой молекулы будет соответствовать f_{BD} . В реальной системе влияние на адсорбцию активного компонента будет оказывать адсорбция молекул подвижной фазы f_{AD} , поэтому её энергия также учитывалась в модели при расчёте суммарной энергии в окрестности клетки.

	A	B	C	D		A	B	C	D		A	B	C	D
A	ε_{AA}	ε_{AB}	ε_{AC}	ε_{AD}	A	s_{AA}	s_{AB}	s_{AC}	s_{AD}	A	f_{AA}	f_{AB}	f_{AC}	f_{AD}
B	ε_{BA}	ε_{BB}	ε_{BC}	ε_{BD}	B	s_{BA}	s_{BB}	s_{BC}	s_{BD}	B	f_{BA}	f_{BB}	f_{BC}	f_{BD}
C	ε_{CA}	ε_{CB}	ε_{CC}	ε_{CD}	C	s_{CA}	s_{CB}	s_{CC}	s_{CD}	C	f_{CA}	f_{CB}	f_{CC}	f_{CD}
D	ε_{DA}	ε_{DB}	ε_{DC}	ε_{DD}	D	s_{DA}	s_{DB}	s_{DC}	s_{DD}	D	f_{DA}	f_{DB}	f_{DC}	f_{DD}

а

б

в

Рис. 4.5. Матрицы взаимодействия между сторонами клеток всех типов:

а – энталпийная матрица; б – энтропийная матрица; в – матрица энергий взаимодействия

При учете влияния сольватации исследуемой молекулы, суммарная энергия сольватации будет составлять:

$$F_{sol} = f_{AB} + f_{AC},$$

что в свою очередь будет сказываться на эффективной энергии адсорбции этой молекулы.

4.2.3 Учёт энергии потока

Дополнительным энергетическим фактором в модели массопереноса было направленное движение потока. Для его учёта решено использовать

энергию движения активной молекулы с ее сольватным окружением в потоке.

Общее энергетическое состояние любой клетки определялось суммой ее взаимодействий со всеми четырьмя ближайшими соседями текущей клетки, а энергетическое состояние блока характеризовалось суммой энержий Гиббса всех четырех клеток в этом блоке. Суммарная энергия взаимодействия и определяла вероятности изменения ориентации каждой ассиметричной клетки и вероятности вращения блоков.

$$F'_i = F_i + \delta F_{flow}$$

Если поворот блока перемещает молекулу активного вещества в направлении движения, то такой поворот является предпочтительным и $\delta = 1$, в противном случае, $\delta = 0$, F_{flow} задаёт энергию движения потока.

Для определения вероятностей поворотов блоков и изменения ориентации клеток использовалась статистическая сумма. Статистическая сумма содержит информацию о статистических свойствах системы в состоянии термодинамического равновесия. Многие термодинамические величины системы, такие как энергия, свободная энергия (энергия Гиббса), энтропия и давление, могут быть выражены через статистическую сумму и ее производные. Каноническая вид статистической суммы следующий:

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j},$$

где обратная температура β определена как

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T},$$

k_B – это постоянная Больцмана, $j(j=1, 2, 3, \dots)$ – точные (дискретные квантовые) состояния, в которых может находиться система, а полная энергия которой в состоянии j – E_j . В классической статистической механике было бы некорректно определять статистическую сумму в виде суммы дискретных членов, как в приведённой выше формуле. В

классической механике координаты и импульсы частиц могут меняться непрерывно, и множество микросостояний несчётно. Но так как рассматриваемая модель клеточного автомата является дискретной, то такой проблемы не возникает. Статистическая сумма может быть использована для расчёта термодинамических величин. Вероятность P_j , с которой система находится в микросостоянии j , равна [136, 137]:

$$P_j = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_j}{k_B T}},$$

При этом выполняется условие нормировки:

$$\sum_j P_j = \frac{1}{Z} \sum_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} Z = 1$$

Для упрощения, вместо полной энергии использовалась сумма энергии Гиббса и кинетической составляющей. При определении вероятностей поворота блоков подсчитывались суммарные энергии блоков для трех вариантов поворота – по часовой стрелке, против часовой и для случая, если блок не повернется. Для вариантов, когда блок поворачивается, каждая подвижная клетка, которая в таком случае смещается в направлении потока, уменьшает суммарную энергию блока, увеличивая тем самым вероятность поворота блока в данном направлении, а та, которая смещается в противоположном потоку направлении, увеличивает энергию и уменьшает вероятность поворота.

4.3 Алгоритм расчетов

Как описано ранее (см. табл. 4.1), разрабатываемая модель должна включать в себя следующие составляющие:

1. случайное блуждание по полю подвижных клеток, осуществляющее за счет вероятностного вращения блоков четного и нечетного разбиения поля клеточного автомата, что соответствует диффузии молекул активного вещества в подвижной фазе хроматографической системы;



Рис. 4.6 Алгоритм расчёта процесса массообмена с использованием клеточно-автоматной модели

2. Вероятностное вращение подвижных клеток, что соответствует вращению молекул активного компонента;

3. Присутствие неподвижных клеток, соответствующих жестким стенкам пор адсорбента, препятствующих движению подвижных клеток;
4. Взаимодействие между клетками, влияющее на вероятности движения и вращения подвижных клеток, необходимое для учета в модели явлений адсорбции на стенках пор, как активного компонента, так и молекул подвижной фазы, а также явлений сольватации молекул активного компонента в подвижной фазе;
5. Направленное движение подвижных клеток в направлении течения подвижной фазы.

Алгоритм работы клеточного автомата, при моделировании процесса массообмена, представлен на Рис 4.6.

В качестве начальных данных выступает начальная конфигурация клеточного автомата, то есть состояния всех его клеток. В данном случае неподвижные клетки с состоянием S_2 соответствуют внутренней структуре пористого тела и генерировались алгоритмами, изложенными в главе 3. Расположение подвижных клеток (с состоянием S_1) выбирается в зависимости от специфики рассматриваемого процесса массообмена. Так для процесса хроматографии всё вещество в начале опыта сконцентрировано в начале колонки. В случае рассмотрения процесса адсорбции активного вещества пористым телом подвижные частицы располагаются в среде, за пределами гранулы пористого тела. В обратном процессе – при изучении десорбции компонента из пористого тела, подвижные клетки могут быть распределены в грануле пористого тела случайным образом или по определённым правилам.

Каждую полуитерацию (чётную и нечётную) можно условно разделить на два основных этапа:

- Классический поворот блока, размерностью 2 клетки в каждом измерении;

- Изменение ориентации каждой клетки в блоке (для учёта неравнозначности сторон).

На каждом из этих этапов производился расчёт энергетического взаимодействия и вариант преобразования выбирался случайным образом исходя из рассчитанных вероятностей таких преобразований.

Каждый из процессов массообмена характеризуется определёнными граничными условиями и для моделирования они проверялись после каждой полуитерации, так же, как и условие на выход.

Разработка программы производилась в несколько этапов, на каждом из которых, с добавлением новых или модификацией старых правил, проводились расчеты, с целью проверки адекватности получающейся модели. В зависимости от получившихся на предыдущих этапах построения модели результатов, менялись и корректировались правила клеточного

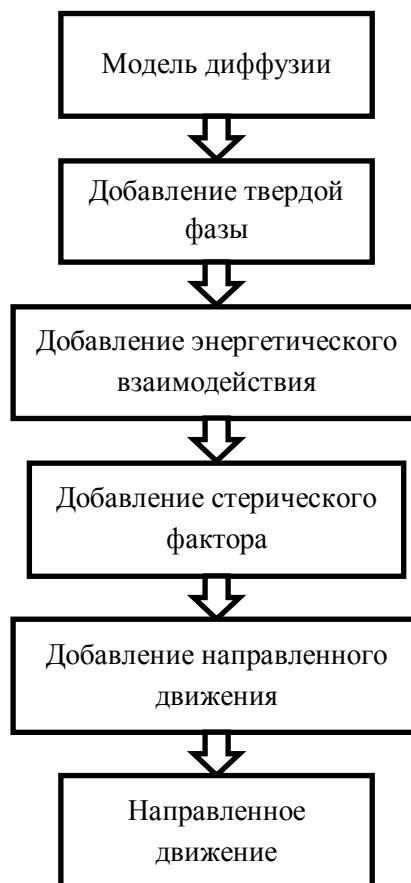


Рис. 4.7. Блок-схема этапов написания и тестирования программы

автомата. Поэтапное тестирование программы также облегчает поиск и исправление ошибок.

Схематично этапы написания программы представлены на рисунке 4.7.

Программа, реализующая данный алгоритм, была разработана с использованием языка программирования C++, для обеспечения переносимости и возможности запуска в различных операционных системах.

4.4 Примеры клеточно-автоматных моделей для изучения процессов диффузии

4.4.1 Модель диффузии

В качестве первого примера был выбран процесс свободной диффузии частиц в среде без учёта каких-либо взаимодействий. Так как диффузия стремится привести систему в равновесное состояние, то исследовалась эволюция системы из упорядоченного состояния (имеющего градиент концентрации) к неупорядоченному состоянию (с равномерным хаотическим расположением частиц).

В данном случае правила клеточного автомата выбирались максимально простыми:

- поле представляло собой двумерный тор (иными словами – прямоугольное поле с тороидальными граничными условиями), разбитый на одинаковые квадраты-клетки; алфавит состояний каждой клетки состоял из двух элементов: S_0 - пустая клетка, S_1 – подвижная клетка.
- массив клеток разбивался на блоки 2×2 двумя способами, четным и нечетным разбиениями.
- на очередном шаге каждый из блоков четного разбиения поворачивается на $\pi/2$ по часовой стрелке (*cw* – поворот), против часовой стрелки (*ccw* – поворот) или остается на месте (*ut* – поворот) с равной вероятностью $P_{cw} = P_{ccw} = P_{ut} = 1/3$ (направление поворота выбирается при помощи генератора случайных чисел). Затем операция повторялась для блоков нечетного разбиения.

С данным набором правил был смоделирован процесс диффузии на примере растворения капли. Размерность поля составляла 100x100 ячеек, в центре поля помещена «капля» из молекул растворяемого вещества - массив, имеющий форму круга и состоящий из 1257 подвижных клеток. Остальные клетки поля пусты, то есть соответствуют молекулам растворителя (рис 4.8а).

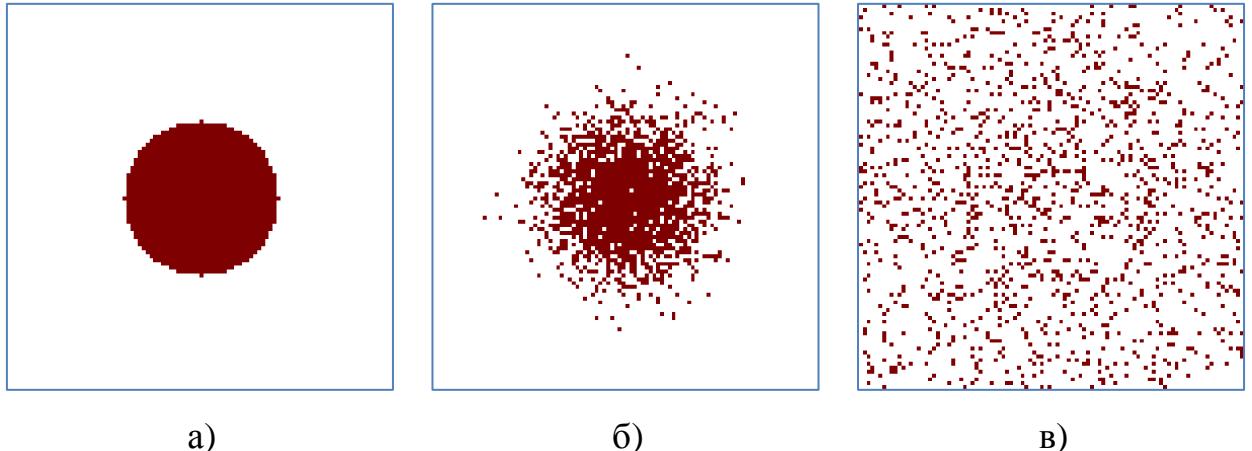


Рис. 4.8. Имитация растворения:

а – начальная конфигурация; б – через 40 итераций; в – через 500 итераций

Результатом диффузионного процесса в данном случае должно быть равномерное распределение молекул растворяемого вещества по всему пространству. В ходе моделирования поле клеточного автомата было разбито на 25 секторов, в каждом из которых после каждой полной итерации подсчитывалось число находящихся в нем подвижных клеток N_i и вычислялась дисперсия распределения подвижных клеток по секторам:

$$\sigma^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (N_i - \bar{N}_i)^2, \quad (4.8)$$

где $M = 25$ – число секторов.

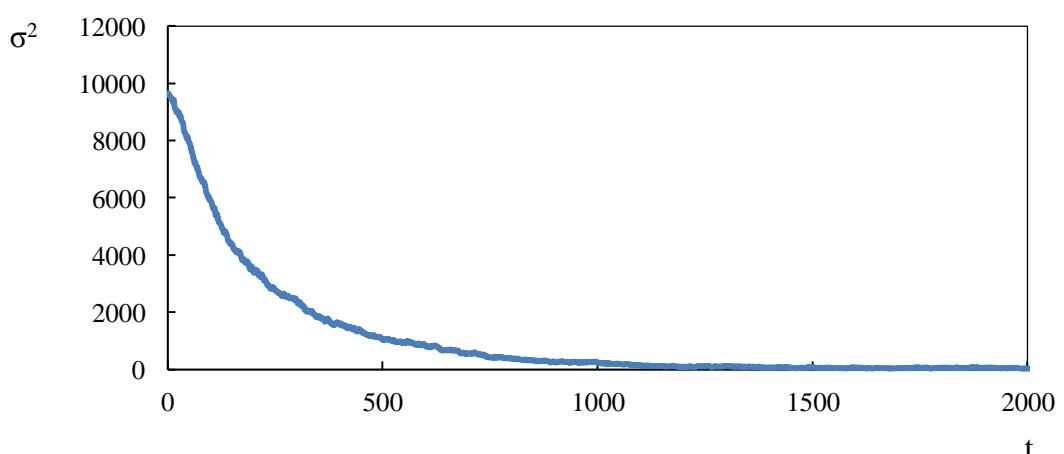


Рис. 4.9. Зависимость дисперсии распределения подвижных клеток по секторам поля в процессе растворения капли

График зависимости дисперсии распределения активных клеток по секторам от количества итераций приведена на рис. 4.9. Как можно убедиться, дисперсия стремится к своему минимальному значению, которое пренебрежительно мало, по сравнению с изначальным значением. Это свидетельствует о том, что подвижные клетки в результате эволюции системы распределяются по всему полю равномерно, что соответствует поведению реальных систем.

4.4.2 Добавление неподвижной фазы

Следующим рассмотренным процессом была диффузия, осложнённая структурой пористого тела. Клеточный автомат был изменён с целью возможности моделирования диффузии в порах и в алфавит состояний был введён новый тип клеток, соответствующих неподвижной твердой фазе – S_2 . Такие клетки не могли перемещаться по полю, в отличие от клеток типа S_1 . В связи с появлением нового типа клеток, правила поворота блоков были модифицированы. В случае если поворот в одном из направлений становится невозможен, вероятности поворота в обратном направлении и вероятность блока остаться на месте становятся равными $1/2$. Если же поворот блока невозможен как по часовой, так и против часовой стрелки – вероятность блока остаться на месте (P_{um}) будет равна 1.

На данном этапе были изучены эволюции клеточных автоматов для простых термодинамических систем: истечение газа через отверстие из сферы, диффузия частиц в конической поре и высвобождение частиц из пористой гранулы.

Первый пример – моделирование молекулярной газовой диффузии через отверстие. Молекулярная диффузия происходит в условиях, когда поперечный размер (диаметр d) отверстия, капилляра или пор значительно меньше, чем средняя длина свободного пробега молекул при входном давлении. Целью данного примера было определение качественного согласия между вычислительным экспериментом и аналитическим решением.

В общем виде формула изменения давления в емкости, после преобразования, имеет вид [19]:

$$P = P_0 e^{-kt}$$

где k – некая приведенная константа, зависящая от температуры, молярной массы газа и диаметра отверстия.

Для моделирования газовой диффузии через отверстие было задано поле размерностью 100x100 клеток, в центре которого была помещена капсула из неподвижных клеток, внешний диаметр капсулы составлял 60 клеток, внутренний – 56. Сверху у капсулы находится отверстие шириной в 5 клеток. Внутри капсула заполнена клетками подвижного типа, соответствующими молекулам газа (всего 2453 клетки) (рис. 4.10).

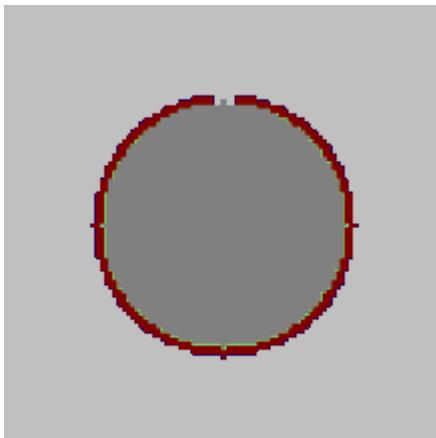


Рис. 4.10. Исходная конфигурация клеточного автомата для моделирования газовой диффузии через малое отверстие

Было принято допущение, что давление газа снаружи пренебрежимо по сравнению с давлением газа в капсуле, и на основании этого допущения для расчета были модифицированы правила: после каждой полуитерации клетки подвижного типа S_1 за пределами капсулы заменялись пустыми клетками S_0 .

При принятых правилах клеточного автомата, подвижные клетки S_1 можно рассматривать как идеальный газ, так как взаимодействия клеток не учитываются. В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона, при сохранении параметров системы (температуры и объема сферы), давление

газа напрямую зависит от количества молекул в ней, поэтому для числа молекул в капсуле справедливо следующее выражение:

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (4.9)$$

В вычислительном эксперименте на каждом шаге фиксировалось количество подвижных клеток в сфере. На рис. 4.11 приведён график количества подвижных клеток в капсуле, полученный в результате работы клеточного автомата и его сопоставление с кривой вида (4.9).

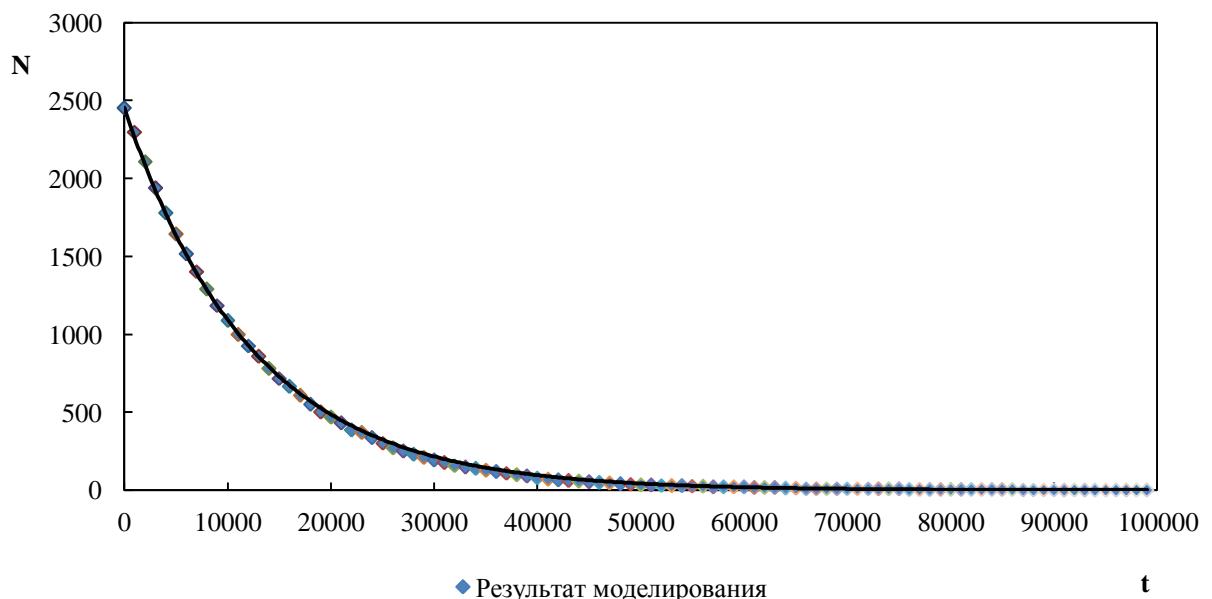


Рис 4.11. Результат моделирования диффузии газа через малое отверстие и решение вида $N=N_0e^{-kt}$

Из сопоставления графиков очевидно следует, что поведение клеточного автомата качественно соответствует теоретическому поведению системы.

Моделирование движения частиц в порах позволяет применять одинаковые правила клеточного автомата для пор любой геометрии. Рассмотрим броуновское движение частиц в конической поре со следующими граничными условиями: в начале поры концентрация частиц постоянна и равна 1, в конце поры концентрация равна 0. В этом случае состояние системы описывается уравнением Фика второго порядка:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial r} \left(D S \frac{\partial c}{\partial r} \right),$$

где c – концентрация, S – размер сечения. Решая данное уравнение получим следующее аналитическое решение:

$$c(r) = \frac{a(L-r)}{La + (b-a)r}$$

Для численного эксперимента зададим следующее начальное состояние клеточного автомата: размер поля – 100x100 клеток, размер входного сечения составлял 32 клетки, размер выходного сечения — 100 клеток. На каждой итерации обеспечиваются граничные условия – $c(t, r=0) = 1$, $c(t, r=1) = 0$. Эволюция такой системы представлена ниже, на Рис. 4.12. Сравнение аналитического решения и результата вычислительного эксперимента приведены на Рис. 4.13.

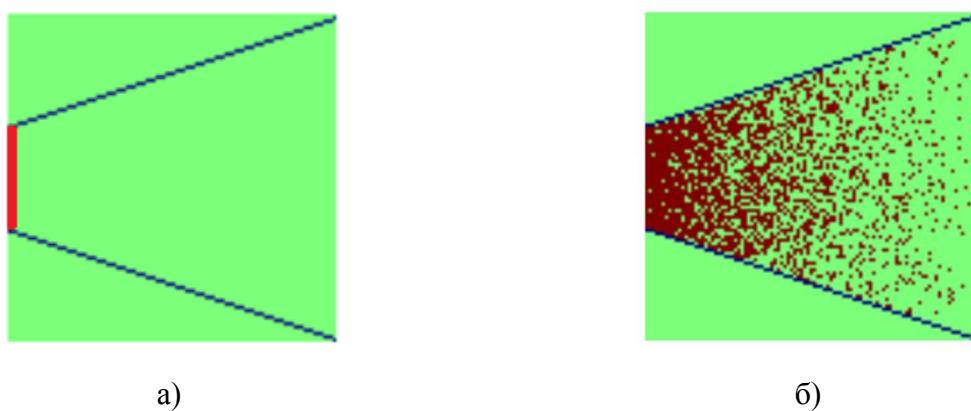


Рис. 4.12 эволюция клеточного автомата во времени.
а) начальное состояние ($t = 0$), б) стационарный поток

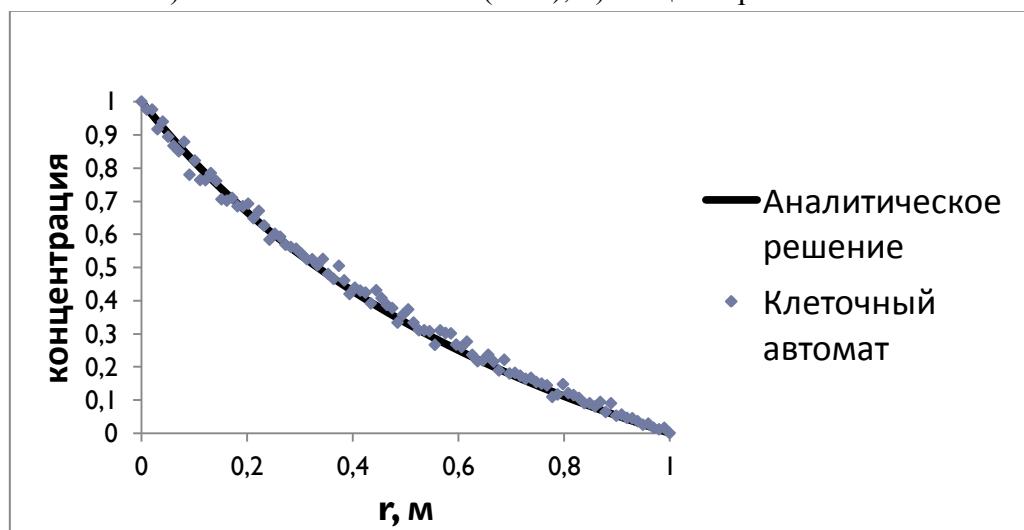


Рис. 4.13 Сравнение профилей концентраций в конической поре

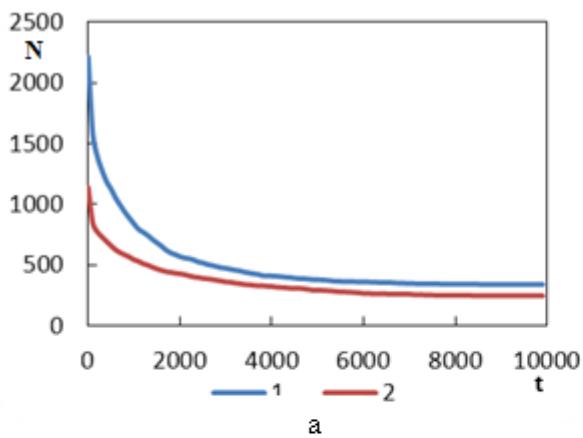
Следующим численным экспериментом исследовалась динамика движения частиц на поле с хаотически расположенными клетками с состоянием S_2 . Таким образом изучалось высвобождение подвижных клеток в окружающую среду из пористого тела. В ходе эксперимента проверялось соответствие тому, что из тела с максимальной пористостью высвобождение частиц, обусловленное их свободной диффузией, происходит с максимальной скоростью (за минимальное время).

Расчет был произведен из нескольких начальных конфигураций. Во всех конфигурациях было задано поле размерностью 100x100 ячеек, в которое был вписан круг, заполненный в случайном порядке пустыми (S_0), подвижными (S_1) и твердыми (S_2) клетками в заданном соотношении. Всего было создано 6 начальных конфигураций, различающихся соотношением количества клеток трех типов в грануле. Так же как и в предыдущей имитации, после каждой полуитерации подвижные клетки с состоянием S_1 , вышедшие за пределы гранулы, заменялись пустыми клетками S_0 . Соотношения клеток для разных начальных конфигураций приведены в Табл. 4.2.

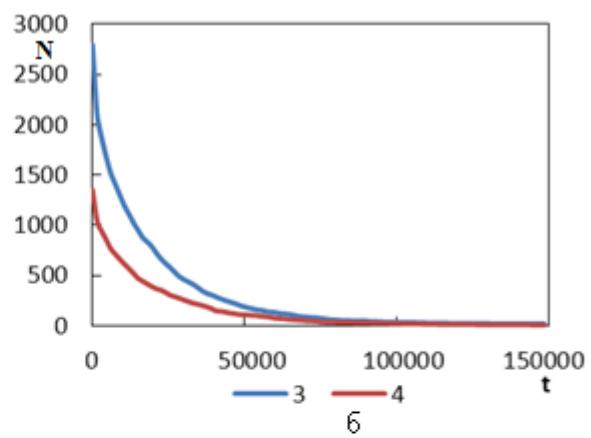
Табл. 4.2 Параметры начальных конфигураций клеточных автоматов для имитации диффузии в пористой среде в отсутствии взаимодействий

	S_0	S_1	S_2
1	0,3	0,3	0,4
2	0,45	0,15	0,4
3	0,375	0,375	0,25
4	0,56	0,19	0,25
5	0,425	0,425	0,15
6	0,64	0,21	0,15

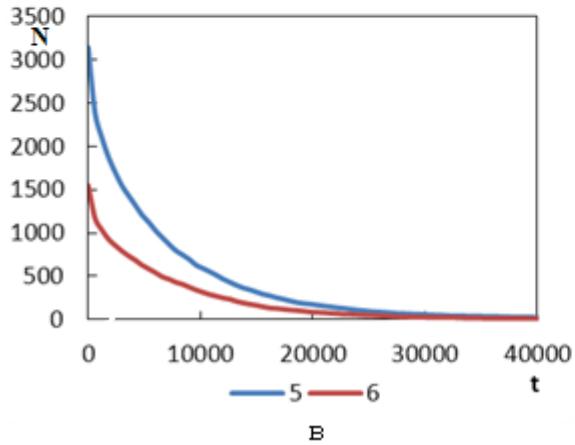
В ходе моделирования подсчитывалось число подвижных клеток N , оставшихся внутри гранулы каждую полуитерацию t . Результаты расчета показаны на графике на рис. 4.14.



a



b



c

Рис. 4.14. Динамика высвобождения подвижных клеток из пористой гранулы; номера кривых приведены в табл. 4.2.

Как видно по графикам, активные клетки выходят тем быстрей, чем больше пористость гранулы, и что при достижении определенной минимальной пористости, некоторая доля подвижных частиц не может диффундировать из пор и на графике 4.14а можно наблюдать плато и полного высвобождения не происходит.

4.4.3 Моделирование с учётом энергетического взаимодействия

Следующим этапом развития модели было введение энергетического взаимодействия между клетками разных типов, что необходимо для моделирования таких процессов как адсорбция. Была рассмотрена динамика для двух систем: без твёрдой фазы (только клетки с состояниями S_0 и S_1) и с твёрдой фазой. При этом в каждом случае рассматривались два основных варианта: притяжение и отталкивание подвижных клеток между собой (в первом случае) и относительно неподвижных клеток (во втором случае). В случае притяжения подвижных клеток прогнозируемым поведением в первом случае является образование множества кластеров близких размеров,

а во втором случае подвижные частицы должны образовывать слой вокруг неподвижных клеток, сорбируясь на них. В случае отталкивания системы в обоих случаях должны стремиться к максимальной неупорядоченности.

Для пары двух соседних клеток была введена величина энергии их взаимодействия, зависящая от типа этих клеток. Для удобства хранения и использования парных энергий взаимодействия, введем энергетическую матрицу, аналогичную рассмотренной ранее (рис. 4.5в).

Пока не введен стерический фактор, все клетки симметричные, и на данном этапе энергетическая матрица характеризует взаимодействие между различными типами клеток, а не между различными типами сторон.

На каждой полуитерации вычислялась суммарная энергия блока $F_i, i \in [cw, ccw, um]$, которая равна сумме парных энергий взаимодействия клеток в блоке между собой а также с соседями из смежных блоков. Зависимость вероятностей от энергий блока в разных положениях имеет вид:

$$Z = \exp\left(-\frac{F_{cw}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{ccw}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{um}}{RT}\right), \quad (4.16)$$

$$P_{cw} = \exp\left(-\frac{F_{cw}}{RT}\right)/Z; \quad P_{ccw} = \exp\left(-\frac{F_{ccw}}{RT}\right)/Z; \quad P_{um} = \exp\left(-\frac{F_{um}}{RT}\right)/Z. \quad (4.17)$$

При расчёте суммарной энергии блока можно не учитывать энергии попарного взаимодействия клеток в блоке между собой, а ограничиться подсчетом энергий взаимодействия с соседями из граничащих блоков. Это позволяет сократить расчеты при вычислении этих вероятностей.

Суммарная энергия взаимодействия для блока складывается из суммарной энергии взаимодействия клеток внутри блока F_i^{in} и суммарного взаимодействия с клетками соседних блоков F_i^{out} :

$$F_i = F_i^{in} + F_i^{out}. \quad (4.18)$$

Для вероятности оставить блок без поворота:

$$P_{um} = \frac{\exp\left(-\frac{F_{um}}{RT}\right)}{Z} = \frac{\exp\left(-\frac{F_{um}^{in} + F_{um}^{out}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{F_{um}^{in} + F_{um}^{out}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{cw}^{in} + F_{cw}^{out}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{ccw}^{in} + F_{ccw}^{out}}{RT}\right)} =$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{F_{um}^{in}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{F_{um}^{out}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{F_{um}^{in}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{F_{um}^{out}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{cw}^{in}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{F_{cw}^{out}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{ccw}^{in}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{F_{ccw}^{out}}{RT}\right)}$$

Причем $F_{um}^{in} = F_{cw}^{in} = F_{ccw}^{in}$, т.к. относительное положение клеток внутри блока при его повороте не меняется, в отличие от соседств с молекулами из соседних блоков. После сокращения получим

$$P_{um} = \frac{\exp\left(-\frac{F_{um}^{out}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{F_{um}^{out}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F_{cw}^{out}}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta G_{ccw}^{out}}{RT}\right)} \quad (4.19)$$

Аналогичные расчёты справедливы и для остальных вариантов поворота блока. Данное наблюдение позволяет сократить объем необходимых для моделирования вычислений, тем самым заметно уменьшая время, затрачиваемое на каждый расчет, в случае, когда все подвижные клетки в системе симметричны.

После добавления в модель взаимодействия между клетками было проведено несколько расчетов. Первый расчет – имитация агрегации молекул растворенного вещества. Было задано поле размерностью 1000x1000 клеток. Подвижные клетки были распределены случайным образом и их доля составляла 10%. В процессе имитации каждую полную итерацию осуществлялся подсчет количества подвижных клеток, прилегающих друг к другу сторонами. На рис. 4.15 приведен график динамики для двух случаев – когда соседствующие молекулы «отталкиваются» друг от друга ($f_{11} > 0$), и когда они «притягиваются» ($f_{11} < 0$), показана зависимость числа соседствующих подвижных клеток от числа итераций. Также изображены начальная конфигурация для обоих случаев (рис 4.16 а) и конечная конфигурация для варианта с «притягиванием» (рис 4.16 б). Конечная

конфигурация для варианта с «отталкиванием» принципиально не отличается от начальной.

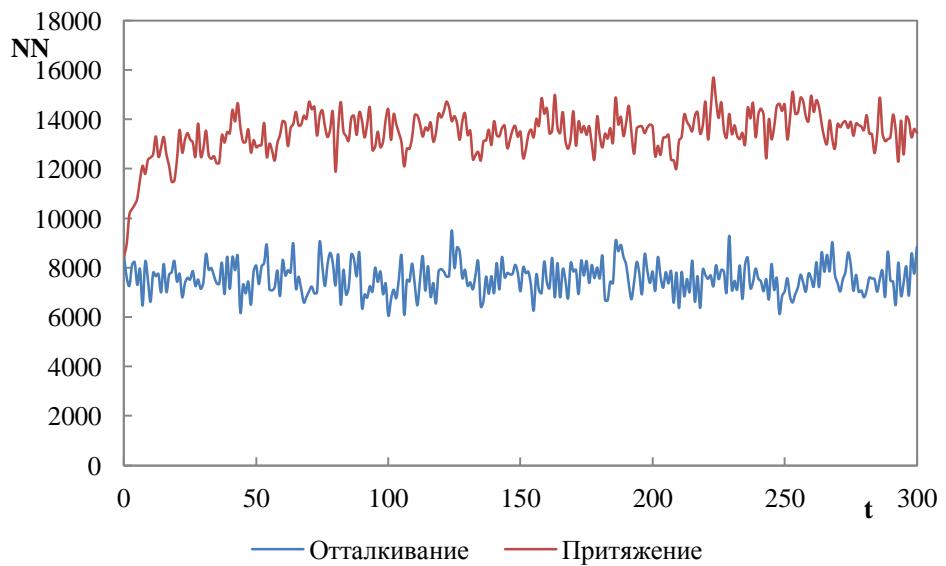


Рис. 4.15. Зависимость числа соседствующих подвижных клеток от времени

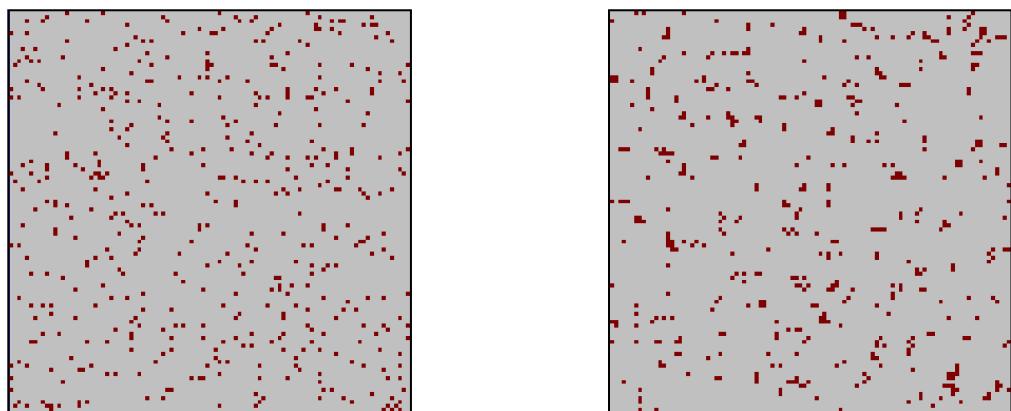


Рис. 4.16. Состояние системы при расчете парного взаимодействия:
а – начальная конфигурация для отталкивающихся и притягивающихся клеток;
б – конечное состояние для притягивающихся клеток

Как видно по графику, для варианта с притяжением, резкое изменение количества «соседей» (NN), происходит приблизительно первые 20-30 шагов расчета, затем идут колебания их числа, но примерно на одном уровне. Для варианта с отталкиванием молекул, начальное число соседств лежит в области установившегося значения, что обусловлено случайнym изначальным распределением молекул, т.к. они при таком распределении

разбросаны по полю равномерно. Усредненное значение соседей шагов для «установившегося» состояния (начиная с 101 и заканчивая 300 шагом) для двух случаев соответственно:

$$NN_{\text{cp}}^{\text{отт}} = \frac{\sum_i^n NN_i^{\text{отт}}}{n} = 7570,38; NN_{\text{cp}}^{\text{прит}} = \frac{\sum_i^n NN_i^{\text{прит}}}{n} = 13633,59;$$

$$\frac{NN_{\text{cp}}^{\text{прит}}}{NN_{\text{cp}}^{\text{отт}}} = 1,801.$$

Как и ожидалось, в случае притяжения частиц друг к другу, в системе образуется множество кластеров.

Второй пример рассматривал взаимодействие подвижных клеток с неподвижными. Было задано поле размерностью 100x100 клеток, 10% которого занято подвижными клетками и 2,5% – неподвижными. Подвижные и неподвижные клетки взаимодействуют положительно, т.е. между ними существует притяжение, неподвижные клетки соответствуют внутренней поверхности пористого адсорбента, а неподвижные – адсорбирующими на нем молекулам активного вещества. Начальная конфигурация и конечное состояние системы приведены на рис. 4.17, полученная в результате имитации кривая (рис. 4.18) характеризует динамику адсорбции – на ней показано, как изменялось в ходе моделирования число подвижных молекул,

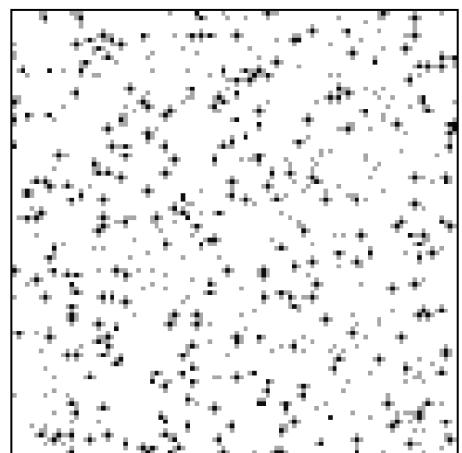
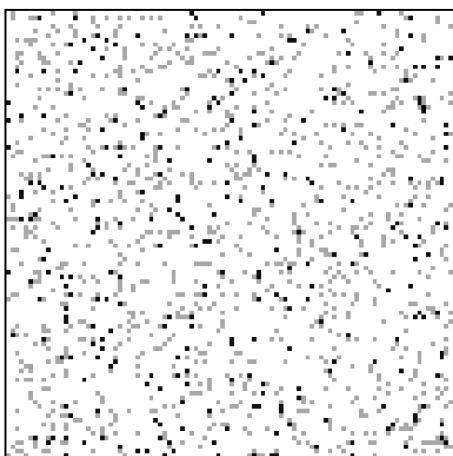


Рис. 4.17. Начальная конфигурация (а) и конечное состояние (б)
системы при расчете адсорбции

присоединившихся к неподвижным (N_{ads}).

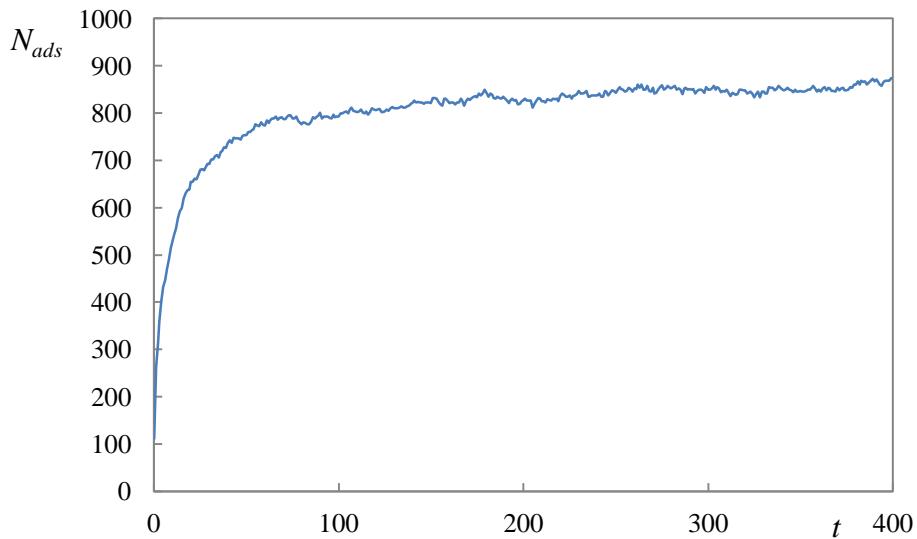


Рис. 4.18. Динамика адсорбции

Наблюдая за динамикой видно, что адсорбция подвижных частиц приводит к образованию слоя и количество адсорбированных частиц выходит на максимальный уровень.

4.4.4 Моделирование с учётом неравнозначности сторон

Следующим этапом в модель была добавлена неравнозначность сторон клеток. Теперь стороны у клетки одного типа S_i могут быть не равноценны, это будет заключаться в том, что энергетическое взаимодействие соседних клеток будет определяться типами соседствующих сторон, а не только типом своих клеток, что в свою очередь зависит от ориентации клеток на поле. Матрица энергий взаимодействия соответственно будет содержать парные энергии для разных типов сторон. В отличие от однородных клеток, для варианта с неравнозначными сторонами при определении вероятностей поворота блоков приходится рассчитывать как энергию взаимодействия с клетками соседних блоков, так и суммарную энергию взаимодействия внутри блока, так как при повороте блока клетки в нем смещаются без поворота, и их взаимная ориентация по отношению к друг другу изменяется.

Для клеток с неравнозначными сторонами из тех же начальных конфигураций были повторены расчеты по взаимодействию между подвижными клетками друг с другом и по адсорбции подвижных клеток на

неподвижных, только с той разницей, что на этот раз у подвижных клеток положительно взаимодействующей была только одна сторона из четырех. Конечные состояния для расчетов со стерическими подвижными клетками и сравнение кривых взаимодействия приведены соответственно на рис 4.19 и рис 4.20. Как и следовало ожидать, для клеток, у которых взаимодействует одна сторона, а не все четыре как ранее, число присоединившихся будет меньше, в чем мы можем убедиться, взглянув на результаты моделирования. Использование асимметричных подвижных клеток позволяет отобразить природу различных молекул. Используя различные варианты типов сторон для подвижных клеток, а также различные парные энергии взаимодействия для сторон всех клеток, можно смоделировать процессы адсорбции, соответствующие различным теориям адсорбции.

Для моделирования процесса адсорбции, удовлетворяющего допущениям теории адсорбции Ленгмюра, подойдет конфигурация клеток, представленная на рис. 4.21. (при $f_{BD} < 0$).

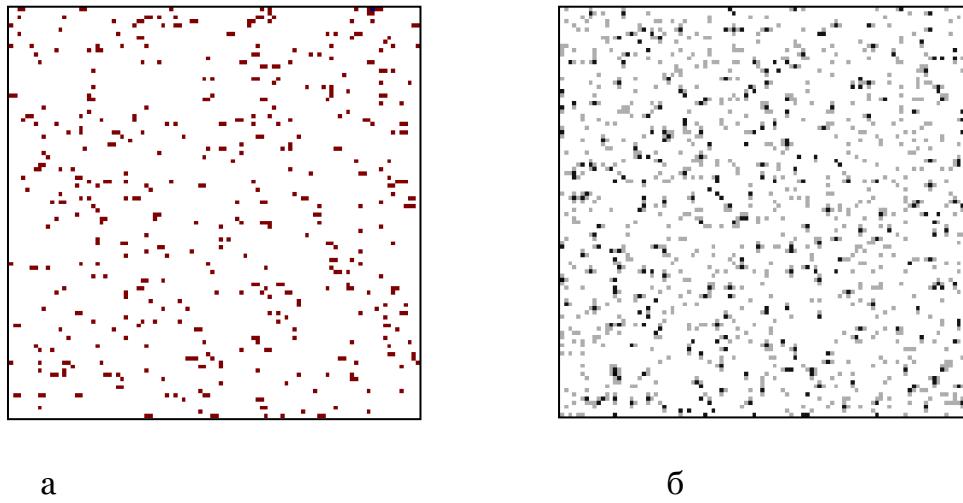


Рис. 4.19. Конечные конфигурации для расчетов со стерическими подвижными клетками:
а – взаимодействие между подвижными клетками;
б – адсорбция подвижных клеток на неподвижных

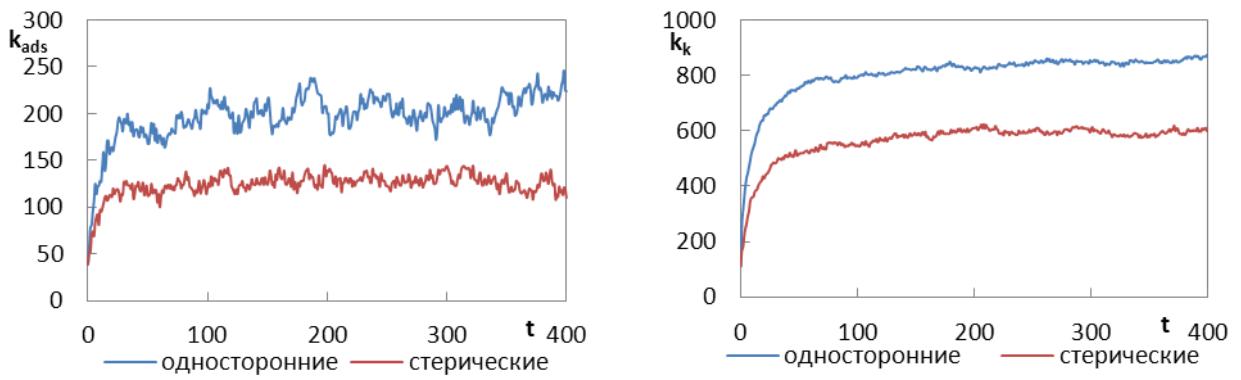


Рис. 4.20. Сравнение динамики взаимодействия для случаев с равносторонними и стерическими подвижными клетками:
а – взаимодействие между подвижными клетками;
б – изотермы адсорбции на неподвижных клетках

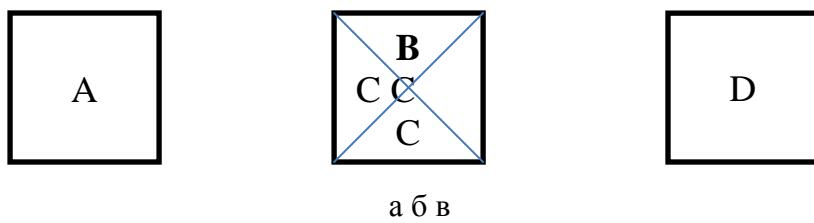


Рис. 4.21. Конфигурация клеток для моделирования адсорбции по теории Ленгмюра:
а – клетки с состоянием S_0 ; б – клетки S_1 ;
в – неподвижные клетки (S_2)

Таким образом, учёт неравнозначности сторон позволяет рассматривать молекулы веществ с активными центрами, при этом такой подход значительно увеличивает вычислительную сложность задачи.

4.5 Моделирование сверхкритической хроматографии

4.5.1 Хроматографический метод и применение сверхкритических флюидов

Хроматография является разновидностью динамического сорбционного процесса в двухфазной системе, где смесь веществ, движущаяся вместе с потоком растворителя через пористую среду, разделяется на отдельные компоненты в соответствии с их сорбционной активностью. По типу подвижной фазы хроматография делится на газовую,

жидкостную и сверхкритическую флюидную, а по разнообразию сорбентов, используемых в качестве неподвижной фазы, — на распределительную (жидкость наносится на инертный твердый носитель), адсорбционную (используется сорбент с развитой внутренней поверхностью), ионообменную (на ионитах) и гель-проникающую (на макропористых инертных сорбентах).

Для хроматографического разделения смесей используют колонки, заполненные гранулированным сорбентом, пластинки, покрытые тонким слоем сортирующего вещества, пленки из пористых материалов и специализированные сорта бумаги.

Хроматографическая система состоит из подвижной и неподвижной фаз. Благодаря тенденции к термодинамическому равновесию, между фазами происходит обмен молекулами разделяемых веществ, осуществляемый направленными диффузионными потоками из одной фазы в другую и протекающий на фоне случайных перемещений молекул в каждой из фаз. В неподвижной фазе это перемещение носит исключительно тепловой характер, а в подвижной — связано также с гидро(аэро)динамическими условиями течения раствора (или газовой смеси).

При движении вдоль хроматографической системы молекулы разделяемых веществ проводят часть времени в неподвижной фазе, где их средняя скорость в направлении движения равна нулю, а часть — в подвижной, где они перемещаются со скоростью движения фазы. Переход молекул из подвижной фазы в неподвижную называют сорбией, а обратный переход — десорбией. При наличии адсорбционного взаимодействия молекулы адсорбируются на поверхности сорбента (в адсорбционной хроматографии). При отсутствии адсорбционного взаимодействия, сорбция сводится к пребыванию молекул в неподвижной фазе (и случае пористого сорбента — в его норовом пространстве, как, например, в гель-проникающей хроматографии).

В зависимости от химической природы молекул, определяющей взаимодействие с сорбентом в условиях данного хроматографического

эксперимента, и от соотношения их размеров с размерами пор сорбента, задающего вероятность попадания молекул в норовое пространство, молекулы хроматографируемых веществ проводят разное время в фазах хроматографической системы. Те из них, которые являются более сорбируемыми, проводят в неподвижной фазе больше времени, нежели менее сорбируемые.

В результате они медленнее движутся вдоль хроматографической системы, чем и объясняется разделение смесей на составляющие их компоненты в процессе хроматографирования.

Одновременно с этим происходит размывание зоны каждого

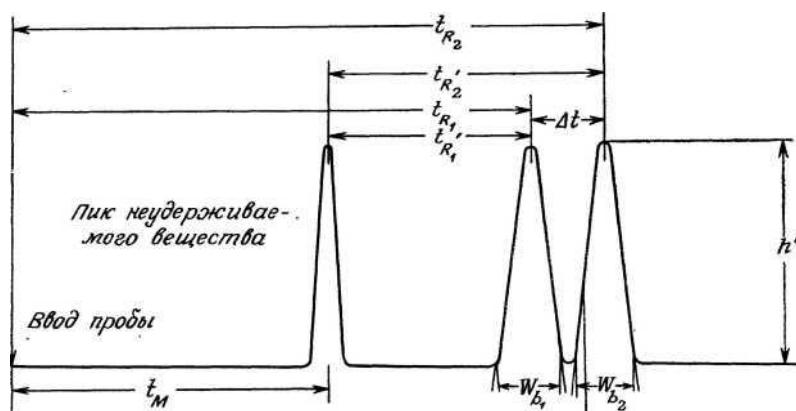


Рис. 4.22 Степень разделения в хроматографии

компонента смеси. Оно является следствием теплового движения молекул, стохастичности (случайного характера) хроматографического процесса, его неравновесности и наличия продольного и поперечного профилей скорости потока в подвижной фазе. Если скорость размывания зон компонентов смеси меньше разности скоростей их перемещения вдоль хроматографической системы (экспериментально легко достижимо), то их можно выделить на смеси хроматографическим путем. Сформулированное условие лежит в основе принципа хроматографического разделения веществ, и его выполнение необходимо для каждого хроматографического эксперимента.

Теория хроматографии основывается на физических закономерностях, связанных со стохастичностью хроматографического процесса и особенностями его гидро(аэро)динамики, кинетики и статики.

Стохастичность хроматографического процесса обусловлена вероятностным распределением молекул анализируемого вещества между фазами системы. При этом в качестве функций распределения выступают нормированные соответствующим образом концентрации вещества в каждой из фаз. По соотношениям этих концентраций можно судить о вероятностях перехода молекул из одной фазы в другую. Если представить хроматографический эксперимент, в котором участвовала бы только одна молекула анализируемого вещества, стохастичность хроматографического процесса привела бы к тому, что на выходе из хроматографической системы эта молекула в каждом отдельном эксперименте появлялась бы не в один строго фиксированный момент времени, а с определенной вероятностью, закон распределения которой в точности повторил бы распределение молекул по временем выхода из системы в обычном эксперименте, когда одновременно производится хроматография смеси веществ.

Основное уравнение хроматографии, описывающее разделение, определяет степень разделения (R_s) пиков любых двух веществ. Степень разделения R_s определяется на хроматограмме по разности между временами выхода максимумов пиков (Δt) и значениями ширины пиков ω_{b1} и ω_{b2} , измеренных на уровне нулевой линии (рис. 4.22):

$$R_s = \frac{2\Delta t}{(\omega_{b1} + \omega_{b2})} \quad (4.20)$$

Разрешение является удовлетворительным, если $R_s \geq 1$; $R_s=1,5$ соответствует разделению до нулевой линии (99,9%). Через эффективность колонки n , селективность α и коэффициент емкости k' величину R_s можно выразить в виде следующего уравнения:

$$R_s = \frac{n^{1/2}}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \frac{k'}{(1 + k')} \quad (4.21)$$

где выраженные через времена удерживания

$$n = 16(t_R - \omega_b)^2 \quad (4.22)$$

$$k' = (t_R - t_M) / t_M \quad (4.23)$$

где t_M - время удерживания неудерживаемого компонента, и

$$\alpha = k'_2 / k'_1 \quad (4.24)$$

Конечно, чем больше селективность или эффективность, тем значительнее разделение. Число теоретических тарелок, необходимое для достижения данной степени разделения при данном значении k' можно вычислить из уравнения (4.21), преобразованного соответствующим образом:

$$n = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \left(\frac{k'-1}{k'} \right)^2 \quad (4.25)$$

4.5.2 Хроматографический эксперимент

Экспериментальные исследования удерживания нафталина были проведены на хроматографе HP G1850A SFC (рис 4.23). Раствор нафталина готовили из взятой точной навески нафталина в 200,0 мл гексана хроматографической чистоты. Раствор разливали по виалам и герметично закрывали (закатывали). Проба объемом 25 мкл отбиралась автосемпллером и вводилась в термостатируемую хроматографическую колонку.

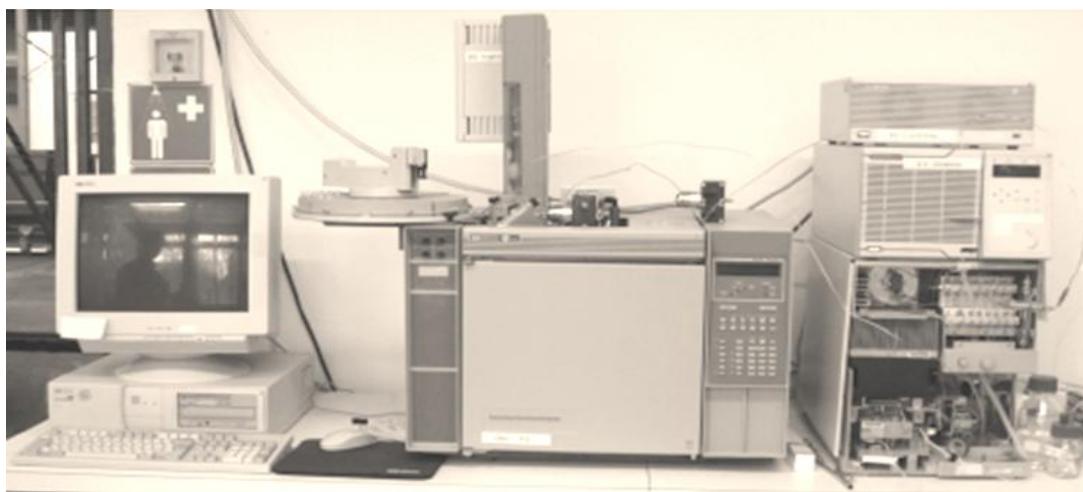


Рис. 4.23. Общий вид хроматографа

Хроматографическая колонка готовилась следующим образом: пустую и чистую колонку для ВЭЖХ (длина 250 мм, внутренний диаметр 4,6 мм) через воронку заполняли микросферами аэрогеля, полученного

эмulsionионным методом. Затем колонку закрепляли на вибромиксере (рис. 4.24).



Рис. 4.24. Вибромиксер для уплотнения аэрогеля

После 10-минутной обработки, микросфераы досыпали и операцию повторяли до тех пор, пока после виброобработки в колонке не оставалось свободного пространства. Подготовленную таким образом колонку подключали к аппарату сверхкритической экстракции и пропускали сквозь нее в течение нескольких часов интенсивный поток флюида (20 МПа, 40° С). Затем в колонку досыпают аэрогель и операцию повторяют до тех пор, пока все пространство колонки не будет заполнено. Кроме собственно повышения насыпной плотности неподвижной фазы такая обработка позволяет извлечь примеси, сорбированные аэрогелем. Во всех экспериментах был использован аэрогель с плотность 0,06 г/см³ и удельной поверхностью 764±38 м²/г.

Хроматографический эксперимент проводился при различной температуре и давлении флюида, однако менялись они согласовано с тем, чтобы в одной серии экспериментов плотность флюида сохранялась постоянной (см. табл. 4.3). Поскольку целью основных экспериментов являлось определение изменения энталпии адсорбции ΔH_{ads} нафтилина аэрогелем, измерения фактора удерживания должны быть проведены при нескольких температурах. Таким образом, давление флюида подбиралось так, чтобы обеспечивалось условия постоянства плотности при заданной температуре.

Таблица 4.3.

Плотность флюида, кг/м ³	Диапазон температур, °C	Диапазон давлений, МПа	ΔH_{ads} , кДж/моль
403±3	45–120	9,4–20	15,4
546±5	40–120	9,2–27,5	17,2
663±1	40–90	10,6–26,9	18,7
807±1	35–60	14,5–27,2	9,7

Детектирование нафталина проводилось при $\lambda = 210,20$ нм . Оптическая плотность (в единицах mAU) измерена относительно $\lambda = 500,10$ нм.

Несмотря на то, что в экспериментах не предполагается разделение компонентов, предварительно был получен график ван Деемтера при плотности сверхкритического флюида равной $735,6 \pm 0,5$ и температуре $60,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (рис. 4.25).

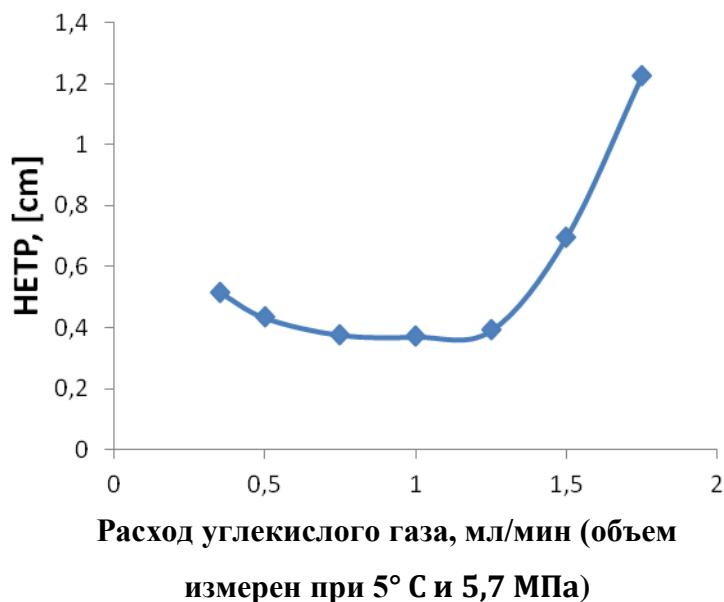


Рис. 4.25. График ванн Деемтера для колонки с аэрогелем

Из рис. 4.25 видно, что колонка имеет сравнительно небольшое число теоретических колонок (порядка 60 – 80), в то время как для коммерческих колонок это число достигает нескольких тысяч. Вместе с тем,

предварительные эксперименты показали, что время удерживания нафталина и ряда других ароматических соединений воспроизводимы и слабо зависят от ранее проводимых опытов в колонке. Все измерения проведены при расходе ск-СО₂ равном 1,25 мл/мин, что обеспечивает максимальное число теоретических тарелок и сравнительно низкий перепад давлений между началом и концом колонки (не более 2 МПа).

Хроматографический эксперимент состоял в регистрации времени удерживания нафталина при фиксированной температуре. За давление внутри колонки бралось среднее между давлением на ее входе и выходе. Давление выбиралось так, чтобы обеспечить постоянную плотность флюида. При заданных условиях измерение времени удерживания проводилось не менее трех раз. Затем температура увеличивалась на 5–10°C, давление в колонке снова подбиралось так, чтобы обеспечить $\rho = \text{const}$ и эксперимент повторялся.

По полученным данным вычислялся фактор удерживания, и строилась зависимость его логарифма от обратной температуры (график Вант-Гоффа), который приведен на рис. 4.26.

В области 35–70° С обнаружено отклонение от линейности на графиках Вант-Гоффа для плотностей СК-флюида менее 650 кг/м³. Ранее этот эффект не был описан, однако приведенные в работе [139] графики Вант-Гоффа также демонстрируют аналогичное отклонение. Вместе с этим авторы работы [139] не предпринимают попыток объяснить этот эффект, а используют лишь «высокотемпературную» часть графика. График Вант-Гоффа лишь для «высокотемпературной» части приведен на рис. 4.27, а значения из него значения энталпии адсорбции, приведены в последнем столбце табл. 4.3.

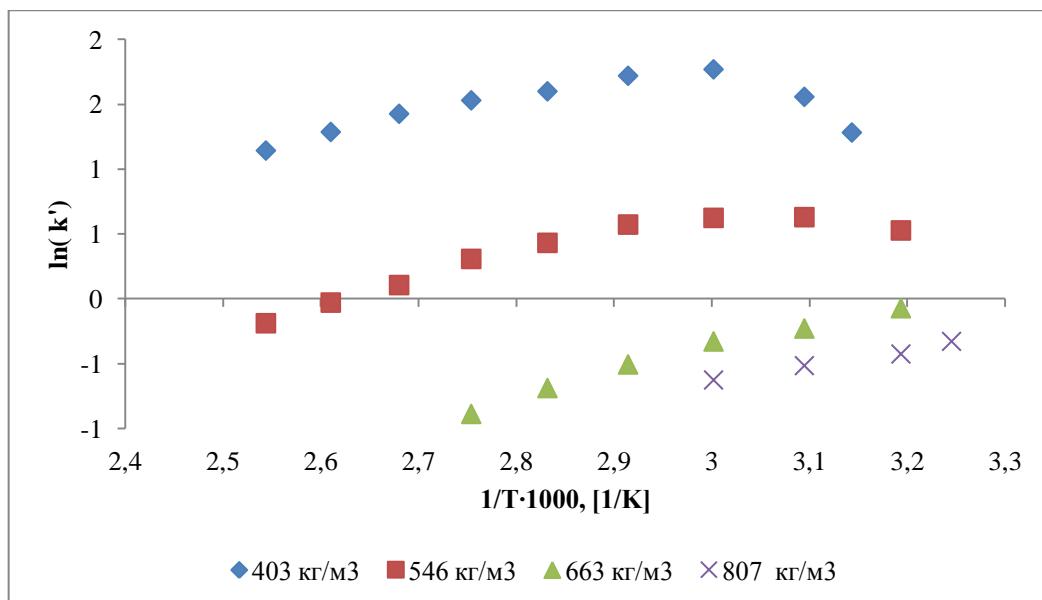


Рис. 4.26. График Вант-Гоффа для нафталина во всем диапазоне температур

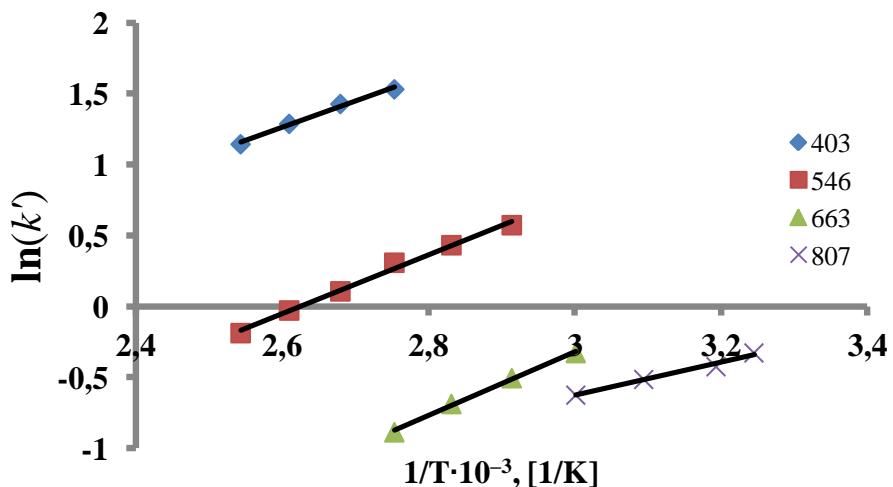


Рис. 4.27. График Вант-Гоффа для нафталина в области температур 75 – 120° С

Другой особенностью аэрогелей в качестве стационарной фазы является четкая экстремальная зависимость энталпии и энтропии адсорбции от плотности ск-флюида. Этот эффект не обнаруживается на неподвижных фазах, похожих по химическим свойствам поверхности на аэрогели (например, на Кромасиле) и отличающихся по-видимому только удельной поверхностью и плотностью. Предположительно, этот эффект связывается с конкурирующим характером адсорбции и требует дальнейшего изучения.

4.5.3 Моделирование массообмена с учетом направленного движения частиц и моделирование процесса сверхкритической хроматографии

На данном этапе было добавлено направленное движение подвижных клеток в направлении потока. Это позволило перейти непосредственно к моделированию хроматографического процесса. Было задано поле размерностью 100x500 клеток. Затем оно было заполнено неподвижными клетками в количестве 2,5% от общего количества клеток поля. Заполнение происходило в случайном порядке с соблюдением условия, что у любых двух неподвижных клеток не может быть общей адсорбированной подвижной клетки. Вытянутое поле представляет собой имитацию хроматографической колонки. На одном конце в начальной конфигурации (начало колонки) были размещены клетки подвижного типа в количестве 1000 единиц, заполнение происходило ряд за рядом, с пропуском ячеек, занятых неподвижными клетками. Получившаяся начальная конфигурация поля представлена на рис. 4.28.

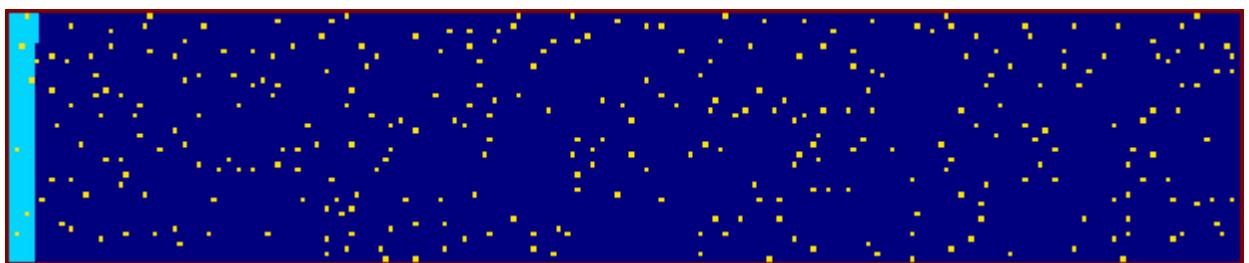


Рис. 4.28. Начальная конфигурация поля для моделирования хроматографии

Энергии взаимодействия для разных сторон клеток одинакового типа не отличались. Далее проводились расчеты для поля большего размера – 100x1000 клеток, для такой же структуры пор, что и в предыдущем расчете. Расчеты были проведены для различных значений параметров модели при температурах от 300 до 380К, для каждого случая получены хроматограммы и по ним определено время удерживания активного компонента t_k . Также проведен расчет для нулевой энергии Гиббса адсорбции, для определения

времени удерживания несорбируемого компонента. По полученным данным для каждого случая был вычислен фактор удерживания:

$$k' = \frac{t_k - t_0}{t_0}. \quad (4.13)$$

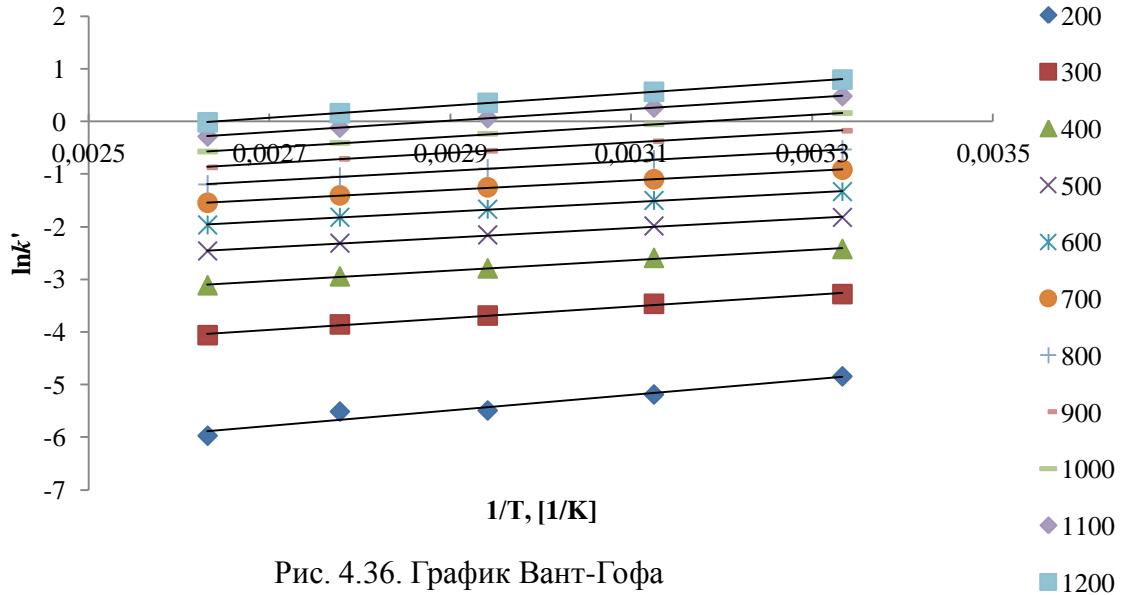


Рис. 4.36. График Вант-Гофа

На рисунке 4.36 представлен график Вант-Гоффа, представляющий собой зависимость натурального логарифма параметра удерживания k' от величины, обратной температуре $1/T$. Зависимости на графике Вант-Гофа получились линейные, что качественно соответствует экспериментальным данным.

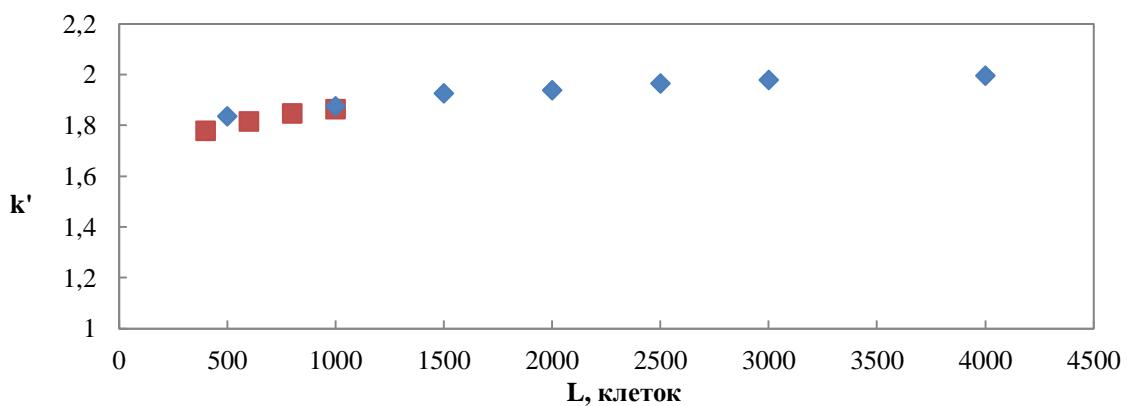


Рис. 4.37. Зависимость фактора удерживания от длины колонки

Для этой же структуры пор был проведен расчет при разной длине и ширине колонки, при одинаковых параметрах модели, с целью определения зависимости параметра удерживания колонки от ее размеров. Полученная

зависимость представлена на рисунке 4.37. В реальных хроматографических системах параметр удерживания от длины и ширины колонки не зависит. Как видно по рисунку 4.37, для одной и той же структуры аэрогеля, при различной ширине колонки, с увеличением длины параметр удерживания стремится к одному и тому же постоянному значению. Отклонение параметра удерживания для небольших длин можно объяснить относительно большой шириной части колонки, занятой подвижными клетками в начальной конфигурации.

Для моделирования хроматографического опыта была выбрана ранее сгенерированная структура аэрогеля, полученная методом слабоперекрывающихся сфер. Размер колонки составлял 2000x100 клеток. Для двух прямых на экспериментальном графике Вант-Гоффа были подобраны энергетический и энтропийный параметры взаимодействия, которые необходимо задать при моделировании, чтобы воспроизвести результаты эксперимента. Сравнение результатов эксперимента и моделирования приведены на рис. 4.38.

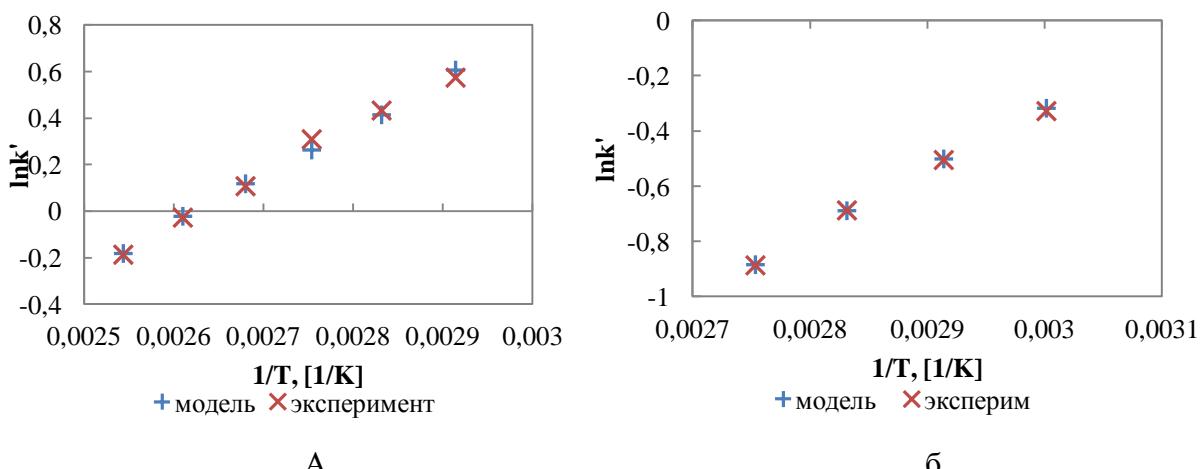


Рис. 4.38. Сравнение результатов эксперимента с результатами моделирования

Значения термодинамических параметров – энталпии и энтропии адсорбции для экспериментальных данных и для модели, а также величины среднеквадратичного отклонения результатов моделирования от эксперимента приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.4

Сравнение результатов эксперимента и модели

№	Эксперимент		Модель	
	$\Delta H/R$, К	$\Delta S/R$	ε/R , К	s/R
1	-2073,4	-5,44	-2140	-4,02
2	-2245,9	-7,06	-2300	-5,55

Вычислительные эксперименты показывают, что параметры клеточного автомата можно определять из результатов быстрых хроматографических экспериментов и в дальнейшем использовать для моделирования сложных адсорбционных процессов, происходящих в аэрогелях. Также повторение динамики эксперимента свидетельствует об адекватности разработанной модели структуры аэрогеля.

Результаты и выводы

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

- Применена методология высокопроизводительных (параллельных) вычислений для моделирования структур аэрогелей и исследования их свойств.
- Развиты теоретические положения и реализованы алгоритмы для генерации трёхмерных структур высокопористых материалов:
 - ▶ Ограничено диффузией агрегации с множеством центров
 - ▶ Метода слабоперекрывающихся сфер
- Разработана визуализация полученных структур.
- Разработан алгоритм определения распределения пор по размерам для трёхмерных моделей.
- Развита теория клеточных автоматов и дополнены правила перехода в клеточных автоматах с окрестностью Марголуса (КАМ) для моделирования процесса сверхкритической хроматографии. Впервые учтены энタルпийный и энтропийный члены в

энергетических взаимодействий клеток. Введена неравнозначность сторон для учёта функциональных групп.

- Получены расчётные хроматограммы для системы нафталин-сверхкритический диоксид углерода-аэрогель.
- Определены параметры модели, с помощью которых получено количественное согласие между экспериментальными и модельными значениями коэффициентов удерживания.

Список литературы

1. Smirnova I. Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system: PhD Thesis, Technical University of Berlin, 2002. P. 146.
2. Hunt A., Ayers M. History of silica aerogels [Электронный ресурс] // Microstructured Materials Group SilicaAeroGels: [сайт]. [2013]. URL: <http://energy.lbl.gov/ecs/aerogels/sa-home.html> (дата обращения 12.02.2013).
3. Kistler S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies // Nature. 1931. V. 127. № 3211. pp. 741 – 744.
4. Гуриков П.А. Информационно-аналитический комплекс в области химии и технологии сверхкритических флюидов: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 168 с.
5. Gurav J. L., Jung I.K., Park H. H., Kang E. S., Nadargi D. Y. Silica Aerogel: Synthesis and Applications // Journal of Nanomaterials. 2010. V.2010. P.11
6. Perez-Caballero F., Peikolainen A.-L., Uibu M., Kuusik R., Volobujeva O., Koel M. Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol–formaldehyde gels // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V.108. pp. 230 – 236.
7. Аэрогель – невесомый материал будущего [Электронный ресурс] // Construction today: [сайт]. [2008]. URL: http://ctoday.ru/article/new_technology/48/ (дата обращения 12.02.2013).
8. Sarawade P. B., Kim J.-K., Kim H.-K., Kim H.-T. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. pp. 574 – 579.

9. Колнооченко А.В., Ершова А.Н., Гуриков П.А., Меньщутина Н.В. Аэрогели - новые перспективные материалы // Химическая промышленность сегодня. 2011. №11. С. 31 – 36
10. Чен О. Аэрогель: тоньше и теплее [Электронный ресурс] // Forbes.ru: [сайт]. [2012]. <http://www.forbes.ru/tehno/tehnologii/53009-aerogel-tonshe-i-teplee> (дата обращения 12.02.2013).
11. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии - универсальная среда для осуществления химических // Успехи химии. 2005. Т. 74. №1. С. 24 – 40
12. Леменовский Д. А., Баграташвили В. Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии // Соросовский образовательный журнал. 1999. №10. С. 36 – 41.
13. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н. А., Чернышова И. В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27 – 50.
14. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гумерова Г. И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Фэн, 2007. 336 с.
15. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Габитов Ф.Р., Яруллин Р.С. Суб- и сверхкритические флюиды в технологических процессах // Бутлеровские сообщения. 2005. Т. 6. № 1. С. 47 – 56.
16. Беленький Б.Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
17. Смит Р. Сверхкритическая флюидная хроматография: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 280 с.

18. Палсик Т. Сверхкритическая флюидная хроматография: развитие с 1980-х до настоящего времени // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 85 – 86
19. Орлов, А.А. Газофазные методы разделения: учеб. пособие для магистрантов по специальности «Физика кинетических явлений». В 2 ч. Ч. 1. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. 286 с.
20. Самохин А. С., Ревельский И. А., Чепелянский Д. А., Паренаго О. О., Покровский О. И., Лепешкин Ф. Д., Устинович К. Б., Ревельский А. И. Сверхкритическая флюидная хроматография и ее применение в анализе и получении высокочистых веществ // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. №4. С. 21 – 50.
21. Виндергауз М. С., Лобачев А. Л., Лобачева И. В., Платонов И. А. Хроматография в потоке сверхкритического флюида // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 3. С. 497 – 522.
22. Yonker C. R., Smith R. D. Effect of density on enthalpy and entropy of transfer for supercritical fluid chromatography // Journal of Chromatography. 1986. V.351. pp. 211 – 218.
23. Покровский О. И. Сверхкритическая флюидная хроматография с насадочными колонками (По материалам 4-й Международной конференции по сверхкритической хроматографии, Стокгольм, Швеция, сентябрь 2010 г.) // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т.6. №1. С. 54 – 69.
24. Москалёв П. В., Шитов В. В. Математическое моделирование пористых структур. М.: Физматлит, 2007. 120 с.
25. Carman P. C. Fluid flow through a granular bed // Trans. Of the Inst. of Chem. Eng.. 1937. V. 15, pp. 150 – 167.
26. Carman P. C. Determination of the specific surface of powders // Int. J. Soc. Chem. Industr. 1938. V. 57. pp. 225 – 234.
27. Bear J. Dynamics of fluids in porous media. New York: Dover, 1988. P. 764.
28. Carman P. C. Flow of gases through porous media. New York: Acad. Press, 1956. P. 182.

29. Childs E., Collis-George N. The permeability of porous materials // Proc. Royal Soc. London Ser. A.. 1950. V. 201. pp. 392 – 405.
30. Mualem Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media // Water Resources Research. 1976. V. 12. pp. 513–522.
31. Dullien F. A. L., Chatzis I. Modeling pore structure by 2 and 3-D networks with application to sandstones // J. Can. Petrol. Technol. 1977. V. 16. pp. 97–108.
32. Aker E., Hansen A., Maloy K. J. A numerical study of capillary and viscous drainage in porous media // Transworld Research Network, Trivandrum, India. 2000. V. 1. pp. 19 – 40.
33. Aker E., Måløy K.J., Hansen A. Simulating temporal evolution of pressure in two-phase flow in porous media // Physical Review. 1998. V. 58, №2. pp. 2217 – 2226.
34. Aker E., Måløy K.J., Hansen A. Viscous stabilization of 2D drainage displacements with trapping // Physical review letters. 2000. V. 84. №20. pp. 4589 – 4592.
35. Van Hoof S. C. J. M., Minnery J. G., Mack B. Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study // Desalination. 2001. V. 139. № 1. pp. 161 – 168.
36. Meireles M., Clifton M., Aimar P.. Filtration of yeast suspensions: experimental observations and modelling of dead-end filtration with a compressible cake // Desalination. 2002. V. 147. № 1. pp. 19 – 23.
37. Глаголев К. В., Морозов А. Н. Физическая термодинамика. М: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. 272 с.
38. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1986. 736 с.
39. Малинецкий Г. Г., Степанцов М. Е. Моделирование диффузионных процессов с помощью клеточных автоматов с окрестностью Марголуса // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1998. Т.38. № 6. С. 1017 – 1020.

40. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987. 687 с.
41. Цетлин М. Л. Исследования по теории автоматов и моделированию биологических систем. М.: Наука, 1969. 316 с.
42. Ванаг В. К. Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. 1999. Т.169. №5. С. 481 – 505.
43. Евсеев А. А., Нечаева О. И. Клеточно-автоматное моделирование диффузионных процессов на триангуляционных сетках // Прикладная дискретная математика. 2009. № 4. С. 72 – 83.
44. Wolfram S. A new kind of science. Wolfram Media, Inc., 2002. Р. 640.
45. Поникаров М. В. Использование игр клеточных автоматов для синхронизации в распределённых системах // Бизнес-Информатика. 2008. Т. 5. № 3. С. 31 – 36.
46. JCASim: Cellular automata simulation system [Электронный ресурс] // [сайт]. [2009]. URL: <http://www.jweimar.de/jcasim/> (дата обращения 13.12.2012)
47. Cellular Automata FAQ [Электронный ресурс] // [сайт]. [2008]. URL: http://cafaq.com/other_software/index.php (дата обращения 13.12.2012)
48. Xtoys [Электронный ресурс] // Artificial Life [сайт]. [2000]. URL: <http://quark.phy.bnl.gov/www/xtoys/xtoys.html> (дата обращения 13.12.2012)
49. Kier L. B., Seybold P. G., Cheng C.-K. Cellular Automata Modeling of Chemical Systems // Dordrecht, Amsterdam: Springer, 2005. VII, P. 175.
50. Kier L. B. A Cellular Automata Model of Bond Interactions Among Molecules // J. Chem. Inf. Comput. Sci.. 2000. V. 40. № 5. pp. 1285–1288.
51. Kier L. B., Cheng Ch.-K., Testa B. Cellular automata models of biochemical phenomena // Future Generation Computer Systems. 1999. V. 16, № 2–3, pp. 273–289.
52. Kier L. B., Cheng C. K., Testa B., Carrupt P. A. A cellular automata model of micelle formation // Pharm Res. 1996. V. 13, № 9, pp. 1419 – 1422.

53. Neuforth A.; Seybold P. G.; Kier L. B.; Cheng C. K. Cellular Automata Models of Kinetically and Thermodynamically Controlled Reactions // Int. J. Chem. Kinetics. 2000. V. 32, № 9. pp. 529–534.
54. Testa B., Kier L. B., Cheng Ch.-K. A Cellular Automata Model of Water Structuring by a Chiral Solute // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002. V. 42, № 3. pp. 712–716.
55. Seybold P. G., Kier L. B., Cheng Ch.-K. Simulation of First-Order Chemical Kinetics Using Cellular Automata // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997. V. 37. № 2. pp. 386–391.
56. Kier L. B., Cheng C.-K., Testa B. A Cellular Automata Model of Diffusion in Aqueous Systems // Journal of Pharmaceutical Sciences. 1997. V. 86. № 7. pp. 774 – 778.
57. Seybold P. G., Kier L. B., Cheng Ch.-K. Cheng. Stochastic Cellular Automata Models of Molecular Excited-State Dynamics // J. Phys. Chem. A, 1998, V. 102. № 6. pp. 886–891.
58. Тоффоли Т., Марголус Н. Машины клеточных автоматов: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 280 с.
59. Бандман О. Л. Параллельная реализация клеточно-автоматных алгоритмов моделирования пространственной динамики // Сиб. журн. вычисл. матем. 2007. Т. 10. №4. С. 335–348.
60. Kier L. B., Cheng C.-K., Karnes H. T. A cellular automata model of chromatography // Biomed Chromatogr. 2000. V. 14. № 8. pp. 530 – 534.
61. Воеводин В. В. Параллельные вычисления. СПб: БХВ-Петербург, 2002. 608 с.
62. Zhao J., Wang N. A bio-inspired algorithm based on membrane computing and its application to gasoline blending scheduling // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 35. № 2. pp. 272 – 283.
63. Ge W., Wang W., Yang N., Li J. et al. Meso-scale oriented simulation towards virtual process engineering (VPE) — The EMMS Paradigm // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. № 9. pp. 4426 – 4458.

64. Zhang Y., Vouzis P., Sahinidis N. V. GPU simulations for risk assessment in CO₂ geologic sequestration // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 35. № 8. pp. 1631 – 1644.
65. Kolnoochenko A., Gurikov P., Menshutina N. General-purpose graphics processing units application for diffusion simulation using cellular automata // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 29. pp. 166 – 170.
66. Sadrieh A., Bahri P. Application of Graphic Processing Unit in Model Predictive Control // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 29. pp. 492 – 496.
67. Radeke C., Glasser B., Khinast J. Large-scale powder mixer simulations using massively parallel GPU architectures // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. № 24. pp. 6435 – 6442.
68. Nguyen D., Bagajewicz M. Parallel computing approaches to sensor network design using the value paradigm // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 35. № 6. pp. 1119 – 1134.
69. Shimizu Y., & Kawamoto H. An implementation of parallel computing for hierarchical logistic network design optimization using PSO // Comp. Chem. Eng. 2008. V. 25. pp. 605 – 610.
70. Coon A. B., Stadtherr M. A. Parallel implementation of sparse LU decomposition for chemical engineering applications // Comp. Chem. Eng. 1989. V. 13. № 8. pp. 899 – 914.
71. Lahdenpera E., Lia X. N. A cluster computing approach using parallel simulated annealing for multi-objective process optimization // Comp. Chem. Eng. 2003, 15, 1298-1303.
72. Smith F. G., Dimenna R. A. Simulation of a batch chemical process using parallel computing next term with PVM and Speedup // Comp. Chem. Eng. 2004. V. 28. № 9. pp. 1649 – 1659.
73. Zhu Y., Laird C. D. A parallel algorithm for structured nonlinear programming // Proceedings of, Foundations of Computer-Aided Process Operations, 5th, Boston, MA. 2008; June 29 - July 2. pp. 345 – 348.

74. Chen Z., Chen X., Shao Z., Yao Z., Biegler L. T. Parallel calculation methods for molecular weight distribution of batch free radical polymerization // Comp. Chem. Eng. V. 48. 2013. pp. 175 – 186.
75. Zhu Y., Word D., Siirola J., Laird C. D. Exploiting modern computing architectures for efficient large-scale nonlinear programming // Comp. Chem. Eng. 2009. V. 27. pp. 783 – 788.
76. Buzzi-Ferraris G., Manenti F. A Combination of Parallel Computing and Object-Oriented Programming to Improve Optimizer Robustness and Efficiency // Comp. Chem. Eng. 2010. V. 28. pp. 337 – 342.
77. Laird C. D., Wong A. V., Akesson J. Parallel Solution of Large-Scale Dynamic Optimization Problems // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 29. pp. 813 – 817.
78. Немнюгин С. А. Параллельное программирование для многопроцессорных вычислительных систем // СПб: БХВ-Петербург, 2010. 450 с.
79. Цапко И.В., Цапко С.Г. Архитектура вычислительных систем: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 168 с.
80. Optimize Options - Using the GNU Compiler Collection (GCC) [Электронный ресурс] // GCC, the GNU Compiler Collection [сайт]. [2013]. URL: <http://gcc.gnu.org/onlinedocs/gcc/Optimize-Options.html> (дата обращения 31.01.2013).
81. TIOBE Programming Community Index [Электронный ресурс] // TIOBE Software: The Coding Standards Company [сайт]. [2013]. URL: <http://www.tiobe.com/index.php/content/paperinfo/tpci/index.html> (дата обращения 31.01.2013)
82. Абельсон Х., Сассман Дж. Дж. Структура и интерпретация компьютерных программ. М: Добросвет, 2006. 608 с.
83. O'Sullivan B., Goerzen J., Stewart D. Real World Haskell. O'Reilly, 2008. 710 p.
84. Смит К. Программирование на F#. М: Символ-Плюс, 2011. 448 с.

85. Functional Programming HOWTO [Электронный ресурс] // Python documentation [сайт]. [2013]. URL: <http://docs.python.org/2/howto/functional.html> (дата обращения 31.01.2013)
86. Mertz D. Charming Python: Functional programming in Python [Электронный ресурс] // IBM developerWorks [сайт]. [2001]. URL: <http://www.ibm.com/developerworks/linux/library/l-prog/index.html> (дата обращения 22.12.2012)
87. Флэнаган Д., Мацумото Ю. Язык программирования Ruby. СПб.: Питер, 2011. 496 с.
88. Страуструп Б. Язык программирования C++. М.: Бином, 2011. 1136 с.
89. Jaakko Järvi, Gary Powell Boost.Lambda [Электронный ресурс] // Boost C++ Libraries: [сайт]. [2009]. URL: http://www.boost.org/doc/libs/1_52_0/doc/html/lambda.html (дата обращения 23.01.2013).
90. Thrust – Home [Электронный ресурс] // Thrust - Parallel Algorithms Library: [сайт]. [2012]. URL: <http://thrust.github.com/> (дата обращения 15.12.2012).
91. Chen Z., Chen X., Shao Z., Yao Z., Biegler L. T, Parallel calculation methods for molecular weight distribution of batch free radical polymerization // Computers & Chemical Engineering. 2013. V. 48. pp. 175 – 186.
92. Schema Y. L. Validation with Intel® Streaming SIMD Extensions 4 (Intel® SSE4) [Электронный ресурс] // Intel® Developer Zone: [сайт]. [2008]. URL: <http://software.intel.com/en-us/articles/schema-validation-with-intel-streaming-simd-extensions-4-intel-sse4> (дата обращения 10.01.2013).
93. Магда Ю. Ассемблер для процессоров Intel Pentium // СПб.: Питер, 2006. 416 с.
94. Антонов А.С. Параллельное программирование с использованием технологии OpenMP. М: МГУ, 2009. 150 с.
95. Левин М.П. Параллельное программирование с использованием OpenMP. М: Бином, 2008. 580 с.

96. The OpenMP® API specification for parallel programming [Электронный ресурс] // [сайт]. [2012]. URL: <http://www.openmp.org/mp-documents/OpenMP3.1.pdf> (дата обращения: 3.01.2013).
97. Чан Т. Системное программирование на C++ для UNIX. СПб: БХВ-Петербург, 1999. 592 с.
98. Creating Threads (Windows) [Электронный ресурс] // Windows Dev Center – Desktop [сайт]. [2012]. URL: <http://msdn.microsoft.com/en-us/library/windows/desktop/ms682516%28v=vs.85%29.aspx> (дата обращения: 10.10.2012).
99. The Message Passing Interface (MPI) standard [Электронный ресурс] // MSC Division of Argonne National Laboratory: [сайт]. [2012]. URL: <http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpi/> (дата обращения: 10.02.2013).
100. Parallel Python [Электронный ресурс] // Parallel Python: [сайт]. [2012]. URL: <http://www.parallelpython.com/> (дата обращения: 10.02.2013).
101. Параллельное программирование в .NET Framework [Электронный ресурс] // MSDN: [сайт]. [2012]. URL: <http://msdn.microsoft.com/ru-ru/library/dd460693.aspx> (дата обращения: 13.02.2013).
102. Трей Н. C# 2010: ускоренный курс для профессионалов. М: Вильямс, 2010. 592 с.
103. Magennis T. LINQ to Objects Using C# 4.0: Using and Extending LINQ to Objects and Parallel LINQ (PLINQ). Addison-Wesley, 2010. P. 336.
104. Nvidia Cuda [Электронный ресурс] // NVIDIA Home: [сайт]. [2012]. URL: http://www.nvidia.ru/object/cuda_home_new_ru.html (дата обращения: 12.11.2011).
105. CUDA C Programming Guide [Электронный ресурс] // CUDA Toolkit Documentation: [сайт]. [2012]. URL: <http://docs.nvidia.com/cuda/cuda-c-programming-guide/index.html> (дата обращения: 12.02.2013).
106. CUDA C Best practices Guide [Электронный ресурс] // CUDA Toolkit Documentation: [сайт]. [2012]. URL: <http://docs.nvidia.com/cuda/cuda-c-best-practices-guide/index.html> (дата обращения: 12.02.2013).

107. Farber R. CUDA, Supercomputing for the Masses: Part 3 [Электронный ресурс] // Dr. Dobb's: [сайт]. [2008]. URL: <http://www.drdobbs.com/parallel/cuda-supercomputing-for-the-masses-art/207603131> (дата обращения: 12.02.2013).
108. NVIDIA's Next Generation CUDA Compute Architecture: Kepler GK110 [Электронный ресурс] // nVidia whitepaper [пресс-релиз]. [2012]. URL: <http://www.nvidia.ru/content/PDF/kepler/NVIDIA-Kepler-GK110-Architecture-Whitepaper.pdf>
109. NVIDIA CUDA — неграфические вычисления на графических процессорах [Электронный ресурс] // iXBT.com: [сайт]. [2008]. URL: <http://www.ixbt.com/video3/cuda-1.shtml> (дата обращения: 12.02.2013).
110. Боресков А. В., Харламов А. А. Основы работы с технологией CUDA. М.: ДМК-Пресс, 2010. 211с.
111. Farber R. CUDA, Supercomputing for the Masses: Part 4 [Электронный ресурс] // Dr Dobb's: [сайт]. [2008]. URL: <http://www.drdobbs.com/parallel/cuda-supercomputing-for-the-masses-part/208401741> (дата обращения: 12.02.2013).
112. Pharr M., Fernando R. GPU Gems 2: Programming Techniques for High-Performance Graphics and General-Purpose Computation // Addison-Wesley Professional, 2005. P. 814.
113. Fernando R., Kilgard M. J. The Cg Tutorial: The Definitive Guide to Programmable Real-Time Graphics // Addison-Wesley Professional, 2003. P. 384.
114. Pekala R. W., Schaefer W. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling // J. Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. pp. 5487 – 5493.
115. García-González C. A., Uy J. J., Alnaief M., Smirnova I. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method // Carbohydrate Polymers. 2012. V. 88. pp. 1378 – 1386.
116. García-González C. A., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems // Carbohydrate Polymers. 2011. 86. pp. 1425 – 1438.

117. White R. J., Budarin V. L., Clark J. H. Pectin-Derived Porous Materials // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. pp. 1326 – 1335.
118. White R. J., Antonio C., Budarin V. L., Bergstrom E., Thomas-Oates J., Clark J. H. Polysaccharide-Derived Carbons for Polar Analyte Separations // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. pp. 1834–1841.
119. Mehling T., Smirnova I., Guenther U., Neubert R.H.H. Polysaccharide-based aerogels as drug carriers // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. pp. 2472 – 2479.
120. Horga R., Di Renzo F., Quignard F. Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 325. pp. 251 – 255.
121. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin - resocinol - formaldehyde copolymer // BioResources. 2011. V. 6. № 2. pp. 1262 – 1272.
122. Meador M., Capadona L. A., McCorkle L., Papadopoulos D. S., Leventis N. Structure-Property Relationships in Porous 3D Nanostructures as a Function of Preparation Conditions: Isocyanate Cross-Linked Silica Aerogels // Chem. Mater. 2007. V. 19. pp. 2247 – 2260.
123. Fidalgo A., Farinha J. P. S., Martinho J. M. G., Rosa M. E., Ilharco L. M. Hybrid Silica/Polymer Aerogels Dried at Ambient Pressure // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 10. pp. 2603 – 2609.
124. Malucellia G., Sangermano M., Amerio E., Zini E., Fabbri E. Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual-curing process and characterization // Polymer. 2005. V. 46. pp. 2872 – 2879.
125. Leventis N. Three-Dimensional Core-Shell Superstructures: Mechanically Strong Aerogels // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. pp. 874 – 884.
126. Dorcheh A. S., Abbasi M. H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization // J. Mat. Proc. Technol. 2008. V. 199. pp. 10 – 26.
127. Kim C. E., Yoon J. S., Hwang H. J. Synthesis of nanoporous silica aerogel by ambient pressure drying // J Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 49. pp. 47 – 52.

128. Pierre A. C, Pajonk G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications // Chem. Rev. 2002. V. 102. pp. 4243 – 4265.
129. Husing N., Schubert U. Aerogels–Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. pp. 22 – 45.
130. Gavalda S., Kaneko K., Thomson K. T., Gubbins K. E. Molecular modeling of carbon aerogels // Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. pp. 531– 538.
131. Luther E., Tappan B., Mueller A., Mihaila B., Cardenas A., Volz H., Papin P., Veauthier J., Stan M. Nanostructured Metal Foams: Synthesis and Applications // International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June 28, 2009; Las Vegas, NV. V. 2. № 9. P. 11.
132. Tappan B. C., Steiner S. A., Luther E. P. Nanoporous Metal Foams // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49, pp. 4544 – 4565.
133. Brandhuber D., Torma V., Raab C., Peterlik H., Kulak A., Hüsing N. Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity // Chem. Mat. 2005. V. 17. pp. 4262 – 4271.
134. Меньшутина Н.В., Каталевич А.М., Лебедев А.Е., Гуриков П.А. Оптимизация процессов в сверхкритическом реакторе. Программные продукты и системы №4, 2012.
135. Sarawade P. B., Kim J.-K., Kim H.-K., Kim H.-K. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. – 254. – pp. 574 – 579.
136. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
137. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. Издание 5-е. М.: Физматлит, 2005. 616 с.
138. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. М.: МГУ, 1991. 293 с.
139. Strubinger J. R., Song H., Parcher J. F. High-pressure Phase Distribution Isotherms for Supercritical Fluid Chromatographic Systems. 1. Pure Carbon Dioxide // Anal. Chem. 1991. V. 63. pp. 98 – 103.

Приложение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2009610871

Программа генерации пористых структур абстрактными
методами «GPSAM»

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева). (RU)*

Автор(ы): *Гуриков Павел Александрович, Колнооченко Андрей Викторович, Меньшутина Наталья Васильевна,
Гордиенко Мария Геннадьевна (RU)*

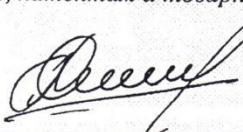
Заявка № 2008615989

Дата поступления 18 декабря 2008 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ

9 февраля 2009 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

 Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2009610872

Программа генерации пористых структур на основе клеточных
автоматов («CA-Generator»)

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева). (RU)*

Автор(ы): *Гуриков Павел Александрович, Колнооченко
Андрей Викторович, Меньшутина Наталья Васильевна,
Гордиенко Мария Геннадьевна (RU)*

Заявка № 2008615990

Дата поступления 18 декабря 2008 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ

9 февраля 2009 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2010612952

Программа генерации пористых структур фрактальными
методами «GFRAC»

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)*

Автор(ы): *Колнооченко Андрей Викторович,
Гуриков Павел Александрович, Меньшутина Наталья Васильевна,
Гордиенко Мария Геннадьевна (RU)*

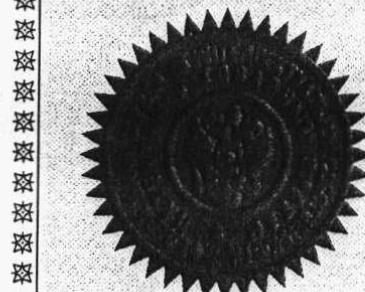
Заявка № 2010611315

Дата поступления 18 марта 2010 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
30 апреля 2010 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2011611344

Программа определения распределения
пор трехмерных структур по объему

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Автор(ы): *Иванов Святослав Игоревич, Колнооченко Андрей Викторович, Троянкин Александр Юрьевич, Меньшутина Наталья Васильевна (RU)*

Заявка № 2010618065

Дата поступления 21 декабря 2010 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ

11 февраля 2011 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2013611549

Программный комплекс для моделирования
структурообразования Нанострукт (Nanostruct)

Правообладатель(ли): *Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие «Инфармтех» (RU)*

Автор(ы): *Иванов Святослав Игоревич (RU), Лебедев Евгений
Александрович (RU), Меньшутина Наталья Васильевна (RU),
Колнооченко Андрей Викторович (RU)*

Заявка № 2012617896

Дата поступления 19 сентября 2012 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
24 января 2013 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2013612121

Программа расчета диффузии в аэрогелях (CA Chromo)

Правообладатель(ли): **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (RU)**

Автор(ы): **Колнооченко Андрей Викторович (RU),
Белугин Александр Иванович (RU)**

Заявка № 2012661525

Дата поступления **25 декабря 2012 г.**

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
14 февраля 2013 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Алехин', is placed above the title 'Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности'.

Б.П. Симонов

