

О ВЫЧИСЛЕНИИ НАНО-СТРУКТУР ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

ЯСИНСКИЙ Ф.Н., д-р физ.-мат. наук, КЛОЧКОВ С.А., И.Ф. ЯСИНСКИЙ, СОЦКИЙ В.В., аспиранты

Излагается методика ускоренного численного моделирования движения и равновесия молекулярных структур.

Ключевые слова: молекулярная структура волокна, математическая модель, молекулярная система.

ON CALCULATING NANO-STRUCTURES OF FIBROUS MATERIAL

YASSINSKIY F.N., Ph.D., KLOCHKOV S.A., postgraduate, YASSINSKIY I.F., postgraduate, SOTSKIY V.V., postgraduate

The paper represents the method of rapid numerical simulation of molecular structures motion and balance.

Key words: molecular fiber structure, mathematical model, molecular system.

Одним из путей оценки физико-механических свойств волокон является математическое моделирование их молекулярной структуры. Возможна следующая модель [1, 2, 3]. Принимается, что структура состоит из частиц разных типов, взаимодействующих друг с другом с силами, зависящими от расстояния между ними. Некоторые из частиц связаны жесткими недеформируемыми связями.

Равновесную конфигурацию такой системы можно искать из условия минимума ее потенциальной энергии.

Пусть \vec{r}_i , $i = 1, 2, \dots, n$ – радиусы-векторы частиц, образующих систему. На нее наложены жесткие геометрические связи

$$F_{ik} = \frac{1}{2} \left((\vec{r}_i - \vec{r}_k)^2 - \ell_{ik}^2 \right) = 0, \quad (1)$$

где \vec{r}_i , \vec{r}_k – радиусы-векторы двух жестко связанных частиц; ℓ_{ik} – заданное расстояние между ними.

Пусть V – потенциальная энергия, тогда равновесные конфигурации можно найти как стационарные точки решений следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = -\frac{\partial Q}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2)$$

где

$$Q = V - \sum_{i,k} \lambda_{ik} F_{ik}; \quad (3)$$

λ_{ik} – множители Лагранжа.

Таким образом, уравнения (2) можно переписать в следующем виде

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{G}_i + \sum_{k \in i} \lambda_{ik} (\vec{r}_i - \vec{r}_k); \quad (4)$$

$$\vec{G}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5)$$

где t – фиксированное время; $k \in i$ означает номера частиц (k), жестко связанных с данной i -й частицей.

Дифференциальные уравнения (4) не описывают реальное движение молекулярной

системы. Поэтому t названо фиктивным временем. Однако равновесная конфигурация, полученная с помощью (4), будет соответствовать действительности.

Если дискретизировать время, то (4) в разностном виде может быть представлено в явной и неявной формах:

явная форма –

$$\frac{\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^{n-1}}{2\tau} = \vec{G}_i^n + \sum_{k \in i} \lambda_{ik}^{n+1} (\vec{r}_i^n - \vec{r}_k^n); \quad (6)$$

неявная форма –

$$\frac{\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^{n-1}}{2\tau} = \frac{\vec{G}_i^{n+1} + \vec{G}_i^{n-1}}{2} + \quad (7)$$

$$\sum_{k \in i} \frac{\lambda_{ik}^{n+1}}{2} (\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_k^{n+1}) + \sum_{k \in i} \frac{\lambda_{ik}^{n-1}}{2} (\vec{r}_i^{n-1} - \vec{r}_k^{n-1}),$$

где τ – шаг по времени; верхний индекс везде означает номер момента времени

$$t^{n+1} = t^n + \tau. \quad (8)$$

Уравнения связей (1) являются нелинейными. Однако при небольших перемещениях частиц (в пределах малого шага по времени) уравнения можно линеаризовать:

$$\frac{\partial F_{ik}}{\partial \vec{r}_i} (\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_i^n) + \frac{\partial F_{ik}}{\partial \vec{r}_k} (\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_k^n) = -F_{ik}^n \quad (9)$$

или, согласно (1),

$$(\vec{r}_i^n - \vec{r}_k^n) (\vec{r}_i^{n+1} - \vec{r}_k^{n+1} - \vec{r}_i^n + \vec{r}_k^n) = -F_{ik}^n. \quad (10)$$

Если, воспользовавшись явной схемой (6), выразить с ее помощью \vec{r}_i^{n+1} , \vec{r}_k^{n+1} и затем подставить их в (10), то получим линейную систему уравнений для вычисления множителей Лагранжа

$$(\vec{r}_i^n - \vec{r}_k^n) \times \left(-2\vec{r}_i^n + \vec{r}_i^{n+1} + 2\tau \vec{G}_i^n + 2\vec{r}_k^n - \vec{r}_k^{n-1} - \right. \quad (11)$$

$$\left. -2\tau \vec{G}_k^n + 2\tau \sum_{k \in i} \lambda_{ik}^{n+1} (\vec{r}_i^n - \vec{r}_k^n) - \right. \\ \left. -2\tau \sum_{s \in i} \lambda_{ks}^{n+1} (\vec{r}_k^n - \vec{r}_s^n) \right) = -F_{ik}^n,$$

которую сокращенно можно записать в виде

$$\sum_{i,k} E_{iks\ell} \lambda_{ik}^{n+1} = R_{S\ell}. \quad (12)$$

Здесь выражения для $E_{iks\ell}$, $R_{S\ell}$ в силу их громоздкости не приводятся, но они легко могут быть получены.

В матрице E будут нулевые элементы для несвязанных между собой пар частиц.

Решая систему (12), находят все λ_{ik}^{n+1} , а затем с помощью (6) – положения частиц:

$$\bar{r}_i^{n+1} = \bar{r}_i^{n+1} + 2\tau \left(\bar{G}_i^n + \sum_{k \in i} \lambda_{ik}^{n+1} (\bar{r}_i^n - \bar{r}_k^n) \right). \quad (13)$$

Шаг по времени выполнен.

На следующем шаге операции (12), (13), (8) повторяются до прихода системы в равновесное состояние, т.е. до момента, когда

$$|\bar{r}_i^{n+1} - \bar{r}_i^n| < \varepsilon \text{ для всех } i = \overline{1, N}. \quad (14)$$

Если рассматривается молекулярная цепочка, что особенно интересно при изучении структуры волокон, то система (12) примет следующий простой вид:

$$A_k^n \lambda_{k-1}^{n+1} + B_k^n \lambda_n^{n+1} + C_k^n \lambda_{k+1}^{n+1} = D_k^n. \quad (15)$$

Здесь выражения для A_k^n , B_k^n , C_k^n , D_k^n не приводятся, но также могут быть легко получены из (11) (изменены только обозначения для множителей Лагранжа). Частицы выстраиваются в цепочку, λ_{ik}^{n+1} – соответствует связи, соединяющей k и $k+1$ частицы. Для удобства следует ввести также фиктивные связи на концах цепочки:

$$\lambda_0^{n+1} = 0 \text{ и } \lambda_N^{n+1} = 0. \quad (16)$$

Уравнения (15) эффективно решаются с помощью метода прогонки [4]. Прямой ход и вычисление прогоночных коэффициентов L_k^n ,

M_k^n выполняются по формулам:

$$L_{k+1}^n = -\frac{C_k^n}{B_k^n + A_k^n L_k^n}; \quad (17)$$

$k = 1, 2, \dots, N$;

$$M_{k+1}^n = \frac{D_k^n - A_k^n M_k^n}{B_k^n + A_k^n L_k^n}. \quad (18)$$

Для запуска прямого хода, согласно (16),

$$\lambda_0^{n+1} = 0. \text{ Находим } L_1^n = M_1^n = 0.$$

Обратный ход производится по формулам

$$\lambda_{k-1}^{n+1} = L_k^n \lambda_k^{n+1} + M_k^n.$$

Начальное значение для обратного хода

$$\lambda_N^{n+1} = 0.$$

Если рассматривается волокно, состоящее из множества взаимодействующих молекулярных цепочек, то вся вычислительная процедура (13), (15), (17), (18), (19) целиком сохраняется.

Если внутри волокна наряду с цепочками присутствуют кристаллические образования, то в систему дополнительно подключаются уравнения вида (12).

Численные эксперименты показывают, что можно существенно ускорить вычисления, если от явной схемы (6) перейти к неявной (7). Она позволяет существенно увеличить шаг по времени. Уравнения (7) и (10) являются линейными относительно множителей Лагранжа и нелинейными относительно \bar{r}_i^{n+1} . Поэтому в вычислительную процедуру приходится включить метод Ньютона для определения \bar{r}_i^{n+1} . На каждом шаге по времени выполняется несколько итерационных процедур.

При моделировании молекулярных систем необходимо вводить отношение близости [5]. Пространство покрывается сеткой, разбивающей его на кубические ячейки.

Взаимодействующими считаются частицы, оказавшиеся в одной или соприкасающихся ячейках. Соответственно выбирается размер стороны ячейки.

Если исследуется не только структура, но и движение молекулярной системы, то вместо (6) и (7) берутся уравнения:

$$m_i \frac{\bar{r}_i^{n+1} - 2\bar{r}_i^n + \bar{r}_i^{n-1}}{\tau^2} = G_i^n + \sum_{k \in i} \lambda_{ik}^{n+1} (\bar{r}_i^n - \bar{r}_k^n); \quad (20)$$

$$m_i \frac{\bar{r}_i^{n+1} - 2\bar{r}_i^n + \bar{r}_i^{n-1}}{\tau^2} = \frac{\bar{G}_i^{n+1} + \bar{G}_i^{n-1}}{2} + \sum_{k \in i} \frac{\lambda_{ik}^{n+1}}{2} (\bar{r}_i^{n+1} - \bar{r}_k^{n+1}) + \sum_{k \in i} \frac{\lambda_{ik}^{n-1}}{2} (\bar{r}_i^{n-1} - \bar{r}_k^{n-1}). \quad (21)$$

В этом случае t – не фиктивное, а реальное время. Описанные выше вычислительные процедуры при переходе к динамике практически те же, что и при вычислении равновесных конфигураций. Численные эксперименты показали, что при поиске такой конфигурации целесообразно чередовать шаги по статической (7) и динамической (21) моделям, с помощью чего удастся миновать множество локальных минимумов и найти наиболее вероятные конфигурации. Такая процедура эффективнее традиционных способов конформационного анализа [6] и броуновской динамики [7].

При решении чисто динамических задач более быстрой является схема (21) с итерациями по методу Ньютона.

Численные эксперименты с молекулярными системами требуют больших затрат машинного времени. Поэтому целесообразно выполнять их с помощью многопроцессорных суперкомпьютеров или на компьютерах, соединенных в сеть.

Заключение

Предложены усовершенствованные алгоритмы, позволяющие рассчитывать молекулярные структуры волокнистых материалов.

Список литературы

1. **Гривцов А.Г., Шноль Э.Э.** Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч. 1. Препринт Института прикладной математики АН СССР №2. – М., 1971.

2. **Гривцов А.Г., Шноль Э.Э.** Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч. 2. Препринт Института прикладной математики АН СССР №4. – М., 1971.

3. **Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э.** Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч. 3. Препринт Института прикладной математики АН СССР №1. – М., 1972.

4. **Калиткин Н.Н.** Численные методы. – М.: Наука, 1979.

5. **Ясинский Ф.Н.** Пути построения экономичных алгоритмов молекулярной динамики: Сб. «Проблемы сольватации и комплексообразования» / Ивановский химико-технологический институт. – Иваново, 1980.

6. **Дашевский В.Г.** Конформационный анализ органических молекул. – М.: Наука, 1979. – С. 244.

7. **Дарлинский А.Ф., Неёлов И.М., Клушин Л.И.** Динамика моделей полимерных цепей с жесткими связями: Сб. «Математические методы исследования полимеров» / Мат-лы II Всесоюз. совещания. – Пушино, 1982.

Ясинский Федор Николаевич,

ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой высокопроизводительных вычислительных систем,
телефон (4932) 26-98-29.

Клочков Сергей Александрович,

ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
аспирант,
телефон (4932) 26-98-29.

Ясинский Игорь Федорович,

Ивановская государственная текстильная академия,
аспирант,
телефон (4932) 35-78-21.

Соцкий Валентин Викторович,

Ивановский государственный университет,
аспирант кафедры НИИ наноматериалов,
телефон (4932) 26-98-29.