

На правах рукописи

Крупянский Дмитрий Сергеевич

**АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ АТОМОВ,
ФОРМИРУЕМЫХ В КОМПЬЮТЕРНЫХ
ЭКСПЕРИМЕНТАХ, НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ
ГРАФОВ**

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск — 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Петрозаводский государственный университет»

Научный руководитель: **Фофанов Анатолий Дмитриевич**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Еремин Николай Николаевич**,
доктор химических наук, доцент,
кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
профессор, заведующий кафедрой

Белов Максим Павлович,
кандидат физико-математических наук,
лаборатория моделирования и разработки новых материалов НИТУ «МИСиС»,
научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится « **24** » июня 2016 г. в **16** : **00** на заседании диссертационного совета Д 212.190.06 на базе Петрозаводского государственного университета по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33, ауд. **221**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» и на сайте <http://dssp.petsu.ru/ds/index.php/candidats/36-krupyanskiy>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.190.06,
кандидат физико-математических наук, доцент

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время изучение структуры и свойств материалов в наноразмерном состоянии имеет большое научное значение. Области применения таких материалов исключительно разнообразны (нанoeлектроника, материаловедение, трибология, медицина). Сложность их теоретического описания во многом обусловлена неупорядоченностью атомной структуры, а также высокой долей поверхностных атомов или молекул, соизмеримой с количеством частиц, имеющих объемное окружение.

Физические и химические свойства многокомпонентных наноразмерных систем зависят от структурной организации, которую необходимо знать и для объяснения этих свойств, и для предсказания поведения функциональных материалов при различных условиях и режимах эксплуатации. Экспериментальное изучение атомной структуры, основанное на результатах дифракционных экспериментов, позволяет выявить усреднённые по облучаемому объёму корреляции во взаимном расположении лишь для пар частиц. Получение моделей (списков координат), позволяющих детально исследовать особенности структуры наночастиц, возможно с помощью компьютерных экспериментов. При этом анализ структуры построенных моделей, содержащих десятки, сотни тысяч частиц, представляется сложным самостоятельным исследованием. На данный момент существует множество подходов к решению этой задачи, однако, большинство из них изначально развивалось для изучения макроскопических сред, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и их использование для изучения наночастиц материалов в некоторых ситуациях может оказаться некорректным. Кроме того, ряд существующих подходов позволяет эффективно исследовать лишь однокомпонентные соединения, что значительно сужает область их возможного применения. В связи с этим развитие методов анализа ультрадисперсных объектов, состоящих из атомов различных сортов, является одной из важнейших задач современной физики конденсированного состояния.

Цели и задачи

Целью данной работы является развитие методов детального количе-

ственного исследования структуры компьютерных моделей многокомпонентных наноразмерных систем.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие *задачи*:

1. разработать общий метод количественного анализа компьютерных моделей многокомпонентных наноразмерных систем атомов, основанный на выявлении в их структуре совокупности соединяющихся друг с другом локальных упорядоченных конфигураций атомов, описываемой с помощью графа;
2. исследовать структуру и процесс формирования простых систем с разной степенью упорядоченности расположения частиц (кристаллические, поликристаллические и аморфные кластеры);
3. исследовать зависимость между топологическими характеристиками графов и особенностями структуры соответствующих моделей;
4. оптимизировать производительность молекулярно-динамического расчёта для обеспечения возможности построения необходимого количества моделей, содержащих тысячи и десятки тысяч атомов.

Научная новизна

Впервые предложен метод анализа моделей многокомпонентных наноразмерных кластеров атомов, основанный на выявлении в их структуре системы локальных атомных конфигураций, представляемой в виде графа. Метод пригоден для количественного исследования структуры широкого класса объектов вне зависимости от степени их упорядоченности. Также предложена характеристика формы, позволяющая количественно оценить степень «схожести» расположения атомов двух локальных конфигураций. Этот параметр отражает структурное состояние исследуемой системы, а также позволяет выявлять неоднородности концентрации и состава.

Для модельных кластеров с различной степенью упорядоченности в расположении атомов обнаружена связь между особенностями их структуры и значениями инвариантов соответствующих графов:

- показана возможность локализации и определения взаимной ориентации кристаллитов в поликристаллических кластерах;
- выполнено оригинальное исследование нанокластеров жидкого стекла различного состава и установлено, что при легировании кобальтом на поверхности частиц формируются кольцевые структуры CoO ;

- определены инварианты, чувствительные к различным особенностям структуры исследованных объектов (кристаллиты, флуктуации концентрации и химического состава).

Показано, что анализ сообществ вершин построенных графов позволяет выявить и количественно описать структуру надатомного уровня многокомпонентных нанокластеров”

Теоретическая и практическая значимость

Предложенный в данной работе количественный подход к анализу структуры многокомпонентных систем атомов обладает достаточной степенью общности. Практическую значимость представляет возможность его применения для исследования моделей, предлагаемых для реальных объектов. Представление структуры нанокластеров в виде графа открывает новые возможности её анализа с помощью множества существующих алгоритмов теории графов, с успехом применяемых в различных областях науки. Получаемые при этом данные могут быть использованы для интерпретации и теоретического обоснования результатов компьютерного моделирования, что с учётом данных дифракционных экспериментов позволит глубже понять структуру исследуемых объектов.

Методология и методы исследования

Построение компьютерных моделей многокомпонентных нанокластеров, обсуждаемых в настоящей работе, производилось методом молекулярной динамики. Для анализа структуры построенных моделей использовался разработанный метод, основанный на использовании теории графов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. новый количественный метод анализа и сопоставления структуры многокомпонентных наноразмерных систем атомов, формируемых в компьютерных экспериментах;
2. алгоритм поиска точечных подмножеств, позволяющий выявлять в структуре модельных кластеров локальные конфигурации атомов по заданному шаблону;
3. новая характеристика формы, позволяющая количественно оценить степень сходства двух локальных атомных конфигураций;

4. взаимосвязь структурного состояния многокомпонентных нанокластеров и значений инвариантов графов, описывающих систему соединяющихся координационных многогранников атомов различных сортов;
5. соответствие разбиения модельного кластера на области с однородной структурой, составом или концентрацией разбиению соответствующего графа на сообщества вершин.

Достоверность

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается использованием апробированного метода компьютерного моделирования (молекулярная динамика с тщательно проверенными межчастичными потенциалами), а также использованием статистических методов их обработки. Результаты работы подтверждаются теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Личный вклад

Личный вклад автора состоял в разработке нового метода анализа компьютерных моделей многокомпонентных атомных кластеров и реализующих его алгоритмов, в планировании и проведении компьютерного моделирования, включая обработку, анализ и интерпретацию полученных результатов, а также подготовку публикаций и докладов.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Петрозаводск, Россия, 14–18 июня, 2010; V Всероссийская молодёжная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов», Сыктывкар, Россия, 25–28 мая, 2015; XIII Курчатовская молодёжная научная школа, Москва, Россия, 27–30 октября, 2015; XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, Россия, 12–19 ноября, 2015; II Всероссийская конференция «Исследования и разработки в области химии технологии функциональных материалов», Апатиты, Россия, 25–27 ноября, 2015; The XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2016), Dubna, Russia, 14–18 March, 2016; а также на научных семинарах кафед-

ры физики твёрдого тела физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета.

Публикации

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 12 печатных работах, 3 из которых изданы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК [1—3], 7 — в тезисах докладов [4—10]. Получено два свидетельства о государственной регистрации программ [11; 12].

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет 168 страниц с 66 рисунками и 10 таблицами. Список литературы содержит 146 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы; сформулирована цель и перечислены поставленные задачи; приведены основные положения, выносимые на защиту, определена их научная новизна и практическая значимость; кратко описана структура диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы, касающейся темы настоящего исследования. В частности обсуждаются современные представления о структуре неупорядоченных атомных систем и подходы к её анализу. Подробно рассмотрены идеи использования теории графов для исследования молекулярных систем.

Вторая глава посвящена описанию разработанного автором метода исследования структуры моделей многокомпонентных кластеров атомов, основанного на применении теории графов. Данный подход состоит в представлении структуры модельного кластера в виде графа, значения топологических инвариантов которого позволяют количественно охарактеризовать структурное состояние рассматриваемого объекта.

Построение графовой модели исследуемой системы атомов осуществляется в несколько этапов. Сначала в структуре модельного кластера производится поиск координационных многогранников, рассматриваемых в качестве

структурообразующих элементов. Затем найденные многогранники попарно сравниваются друг с другом на предмет наличия общих атомов. Далее каждому структурному элементу ставится в соответствие вершина графа, при этом две вершины соединяются ребром в случае, если соответствующие элементы имеют хотя бы один общий атом. Количество общих атомов определяет вес ребра и соответствует способу соединения двух многогранников: 1 – соединение через вершину; 2 – через ребро; 3 – через грань. Построенный граф обозначим буквой G .

На рис.1 представлена схема построения графа G на примере многокомпонентной системы с химическим составом, соответствующим формуле $Na_2O \times SiO_2$. Вершины построенного графа помечены сортом соответствующе-

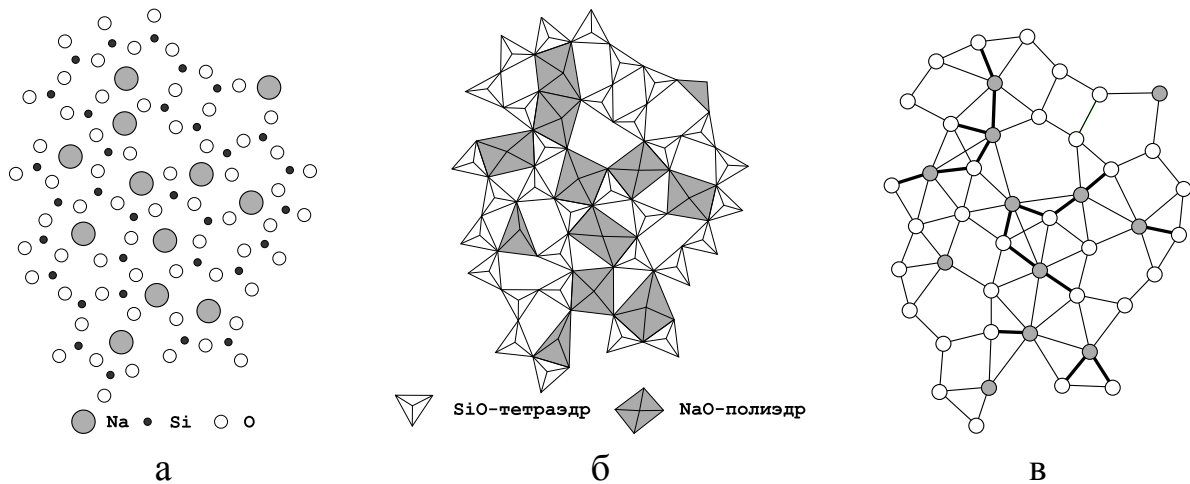


Рис. 1 — Построение графа для кластера на основе жидкого стекла $Na_2O \times SiO_2$: (а) – фрагмент компьютерной модели; (б) – результат поиска координационных многогранников; (в) – графовая модель

го катиона, что позволяет независимо исследовать подсистемы многогранников SiO и NaO , описываемые подграфами G_{SiO} и G_{NaO} .

Численно охарактеризовать структуру исследуемого кластера можно с помощью различных инвариантов графа G , называемых также топологическими индексами и представляющих собой отображения вида $\varphi : G \rightarrow \mathbb{R}$. На данный момент разработано множество различных топологических индексов, используемых в основном для описания органических соединений. В рамках настоящего исследования использовались инварианты, так или иначе характеризующие связность графа, а также инварианты, чувствительные к изменениям рёберной плотности.

Как показано в работе, различные неоднородности в структуре модельной системы можно выявить, исследуя сообщества вершин соответствующего

графа G , представляющих собой группы вершин, связанных бóльшим количеством рёбер по сравнению с количеством рёбер, соединяющих вершины из различных групп (Рис.2). Количественной мерой, позволяющей охарактеризовать разбиение графа на сообщества является модулярность, определяемая следующим образом:

$$Q = \frac{1}{2m} \sum_{v,w} \left[A_{vw} - \frac{k_v k_w}{2m} \right] \delta(c_v, c_w),$$

где A_{vw} – элемент матрицы смежности графа, $k_v = \sum_w A_{vw}$ – степень вершины v , а функция $\delta = \delta(i,j)$ принимает значение 1, если $i = j$, и 0 в противном случае. При исследовании многокомпонентных систем это значение позволяет оценить степень сгруппированности структурных элементов различных типов.

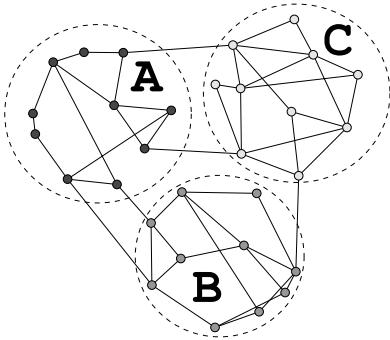


Рис. 2 — Три сообщества A, B и C, выявленные в структуре простого графа

Для выявления координационных многогранников в структуре исследуемых объектов был разработан рекурсивный алгоритм, позволяющий находить в конечном заданном множестве дискретных точек трёхмерного пространства подмножества, совпадающие при наложении с заданным шаблоном. При этом каждая точка определялась набором $\{t, x, y, z\}$, где t – тип точки, а x, y и z – её координаты. Алгоритм также позволяет идентифицировать подмножества, незначительно отличающиеся от заданного шаблоном. Для этого предусмотрен параметр ε , определяющий величину максимального отклонения расстояния между парой точек найденного подмножества от аналогичного расстояния в шаблоне.

Увеличение значения параметра ε позволяет находить подмножества, значительно отличающиеся от шаблона геометрическим расположением точек. Однако, этот параметр не отражает этих отличий. Для количественной характеристики формы найденных подмножеств была предложена величина, определяемая формулой:

Увеличение значения параметра ε позволяет находить подмножества, значительно отличающиеся от шаблона геометрическим расположением точек. Однако, этот параметр не отражает этих отличий. Для количественной характеристики формы найденных подмножеств была предложена величина, определяемая формулой:

$$I_{\text{деф}} = \frac{n}{(C_n^2 - 1) \cdot \sum_{i>j} \tilde{l}_{ij}} \cdot \left(\sum_{i>j} (l_{ij} - \tilde{l}_{ij})^2 - \frac{1}{C_n^2} \cdot \left(\sum_{i>j} (l_{ij} - \tilde{l}_{ij}) \right)^2 \right),$$

где n - количество атомов в конфигурации; C_n^2 - количество всех расстояний между атомами в сравниваемых конфигурациях; l_{ij} и \tilde{l}_{ij} - расстояния между i -ым и j -ым атомами в рассматриваемой и шаблонной конфигурациях соответственно. При значениях $I_{\text{деф}}$ близких к нулю форма исследуемой атомной конфигурации близка к шаблонной, с ростом значения $I_{\text{деф}}$ форма искажается. На рис.3 представлены диаграммы рассеяния, отражающие связь значений $I_{\text{деф}}$ со значениями индексов тетраэдричности и октаэдричности, полученными на наборе из 500 тетраэдров и квартоктаэдров с различной степенью деформированности. В обоих случаях коэффициент Пирсона был равен 0.97, что говорит о наличии сильной линейной зависимости значений этих характеристик.

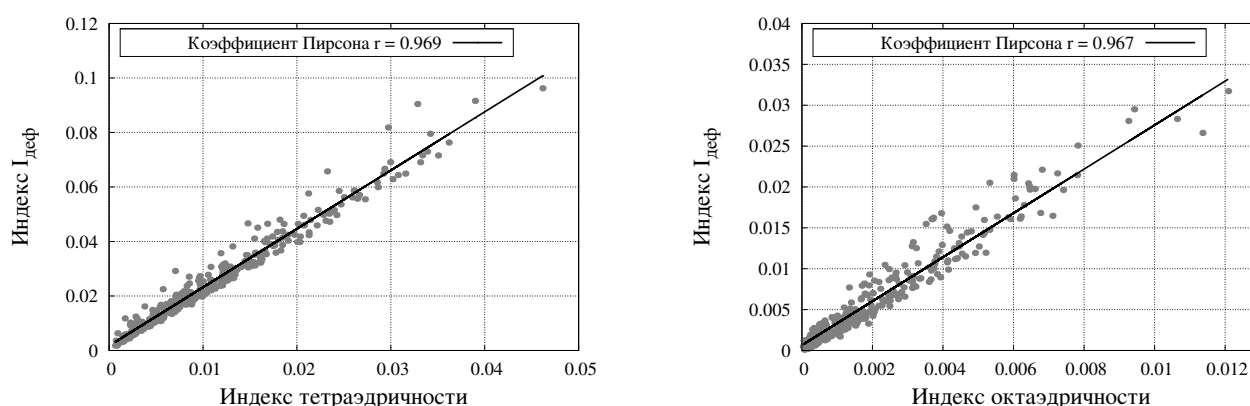


Рис. 3 — Диаграммы рассеяния значений индекса $I_{\text{деф}}$ и индексов тетраэдричности (слева), октаэдричности (справа)

Также во второй главе представлен параллельный алгоритм молекулярно-динамического расчёта для архитектуры *NVIDIA CUDA*, использование которого позволило увеличить производительность исходной программы для центрального процессора на два порядка и провести все запланированные эксперименты.

Третья глава посвящена исследованию структуры кристаллических кластеров на основе оксида магния. Моделирование процесса кристаллизации этих систем проводилось методом молекулярной динамики с использованием потенциала в форме Борна-Майера-Хиггинса. Всего было сформировано 250 стартовых конфигураций, состоящих из 500 атомов магния и 500 атомов кислорода, каждая из которых представляла собой набор атомов, случайно распределённых в кубическом объёме со стороной 35\AA . Исследуемый кластер помещался в центр модельного объёма в виде куба со стороной 150\AA , что было в несколько раз больше размеров исходного атомного кластера. Таким обра-

зом, поверхность кластера могла принимать энергетически наиболее выгодную форму. Для каждой стартовой конфигурации было рассчитано 100 000 шагов.

В ходе эксперимента происходило зарождение центров кристаллизации с дальнейшим ростом новой фазы по всему объёму кластера. Через каждые 500 шагов МД-эксперимента в моделируемом кластере производился поиск координационных многогранников атомов магния, строился граф, описывающий их взаимное расположение, и рассчитывались его топологические инварианты. В качестве шаблона поиска был взят правильный октаэдр с длиной ребра равной 2.83\AA (Рис.4а), в центре которого находится атом магния, а в вершинах – атомы кислорода.

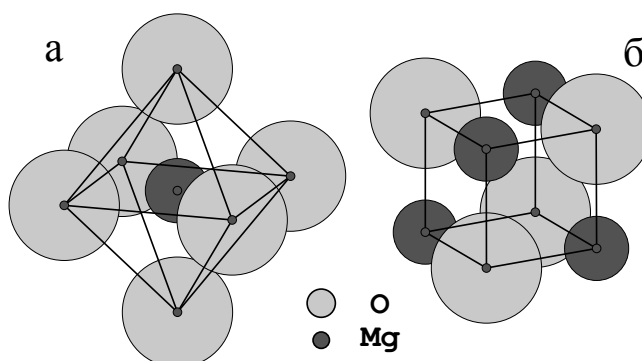


Рис. 4 — Координационный многогранник атома Mg (а) и гексаэдрическая конфигурация атомов Mg и O (б)

На рис.5а представлены кривые средней степени вершины графа G и его максимальной компоненты в сравнении с кривой потенциальной энергии, построенные для одного из модельных кластеров. Видно, что значения этих инвариантов чувствительны к изменениям структуры, происходящим в ходе эксперимента. При этом средняя степень вершины соответствует среднему количеству соседних MgO -октаэдров, а вершины максимальной компоненты – кристаллическому зародышу. На графиках хорошо видны временные границы процесса кристаллизации, начавшегося после 15 000 шагов МДЭ и полностью завершившегося после 30 000 шагов МДЭ.

На рис.5б представлена диаграмма рассеяния, отражающая сильную линейную зависимость между значениями потенциальной энергии и порядком максимальной компоненты графа G . Результаты подавляющего большинства проведённых экспериментов по кристаллизации кластеров на основе MgO качественно соответствуют результатам эксперимента, описанного выше. Исключения составляют случаи, когда в ходе МД-эксперимента формировалось несколько центров кристаллизации.

Для детального исследования графовых моделей поликристаллических кластеров была проведена серия дополнительных МД-экспериментов с аналогичными параметрами, нацеленная на получение таких объектов. Каждая стар-

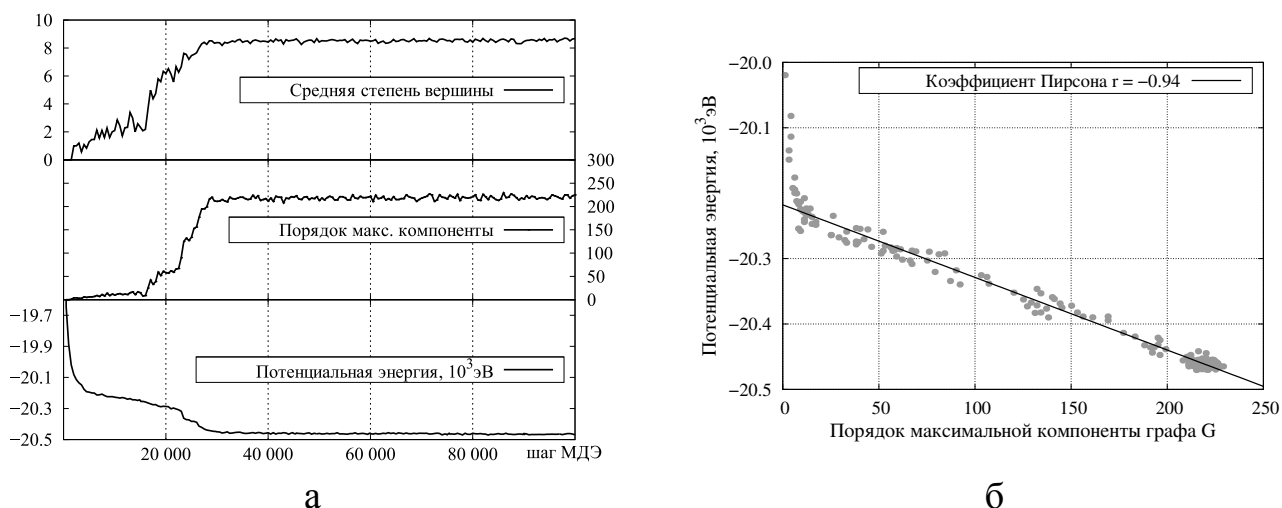


Рис. 5 — Зависимость значений инвариантов графа G от числа шагов МД-эксперимента (а) и диаграмма рассеяния порядка максимальной компоненты и значений потенциальной энергии (б)

товая конфигурация представляла собой случайно распределённые в сферическом объёме с радиусом 20\AA атомы Mg и O в равном стехиометрическом соотношении, внутри которого были также расположены два кристаллических зародыша сферической формы с радиусом 8\AA . При этом общее количество частиц в среднем составляло 4000.

В ходе каждого эксперимента формировались две кристаллические области. Как и ранее для исследования структуры модельных кластеров через каждые 500 шагов МДЭ производилось построение графа G , однако, в качестве структурных элементов рассматривались гексаэдрические конфигурации атомов Mg и O (Рис.4б). Анализ графов, построенных для октаэдрических и гексаэдрических конфигураций показал, что поведение их топологических инвариантов качественно совпадает, однако, рассмотрение гексаэдров позволяет собрать лучшую статистику, за счёт их большего количества. На рис.4 схематично изображены обе конфигурации.

В ходе эксперимента компоненты связности графа G , соответствующие двум кристаллитам, соединяются друг с другом, что делает невозможным их независимое рассмотрение. Исследование k -ядер (максимальных подграфов, степени вершин которых не меньше k) построенных графов даёт лишь грубую оценку формы кристаллитов, в связи с чем была предпринята попытка исследования структуры сообществ графа G . На рис.6 представлен граф G , построенный для одного из модельных кластеров, в котором выявлены два сообщества, соответствующие кристаллическим областям.

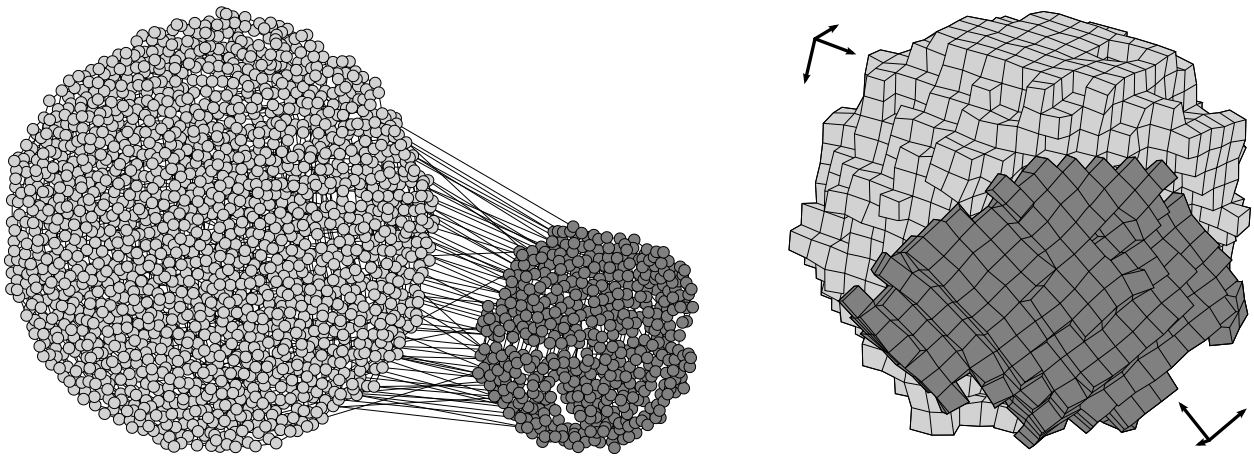


Рис. 6 — Два сообщества графа G (слева) и соответствующие им кристаллические области модельного кластера с различной пространственной ориентацией (справа)

Результаты анализа структуры графов G свидетельствуют о высокой степени соответствия выявленных сообществ кристаллическим областям исследованных кластеров. В среднем 0.6% структурных элементов были ошибочно отнесены к кристаллиту с отличной пространственной ориентацией. При этом данный метод позволяет достаточно точно выявлять кристаллические области даже при малых значениях угла разориентировки. Анализируя выявленные сообщества, можно рассчитать площади поверхности и объёмы кристаллитов, а также получить список атомов, лежащих на границе между ними. Знание их координат даёт возможность анализа свойств и характеристик межзёренных границ на атомном уровне.

Предложенный подход также был применён для анализа более сложных поликристаллических систем на основе MgO . На рис.7а схематически изображён один из 100 сформированных в МД-экспериментах кластеров, содержащий 6 разориентированных друг относительно друга кристаллических областей (Рис.7в). Каждая область соответствовала одному из сообществ, выявленных в графе G , построенном для этого кластера. На рис.7г представлен график изменения количества вершин в каждой выявленной группе, который также описывает динамику роста кристаллических областей этого кластера. При этом структура сообществ графа G описывается графом G_{com} (Рис.7б), вершины которого соответствуют выявленным сообществам и помечены их порядком, а вес каждого ребра равен количеству рёбер графа G между соответствующими сообществами.

Графы G и G_{com} позволяют на разных уровнях описать структуру модельных систем. При этом порядок графа G_{com} значительно ниже порядка графа G ,

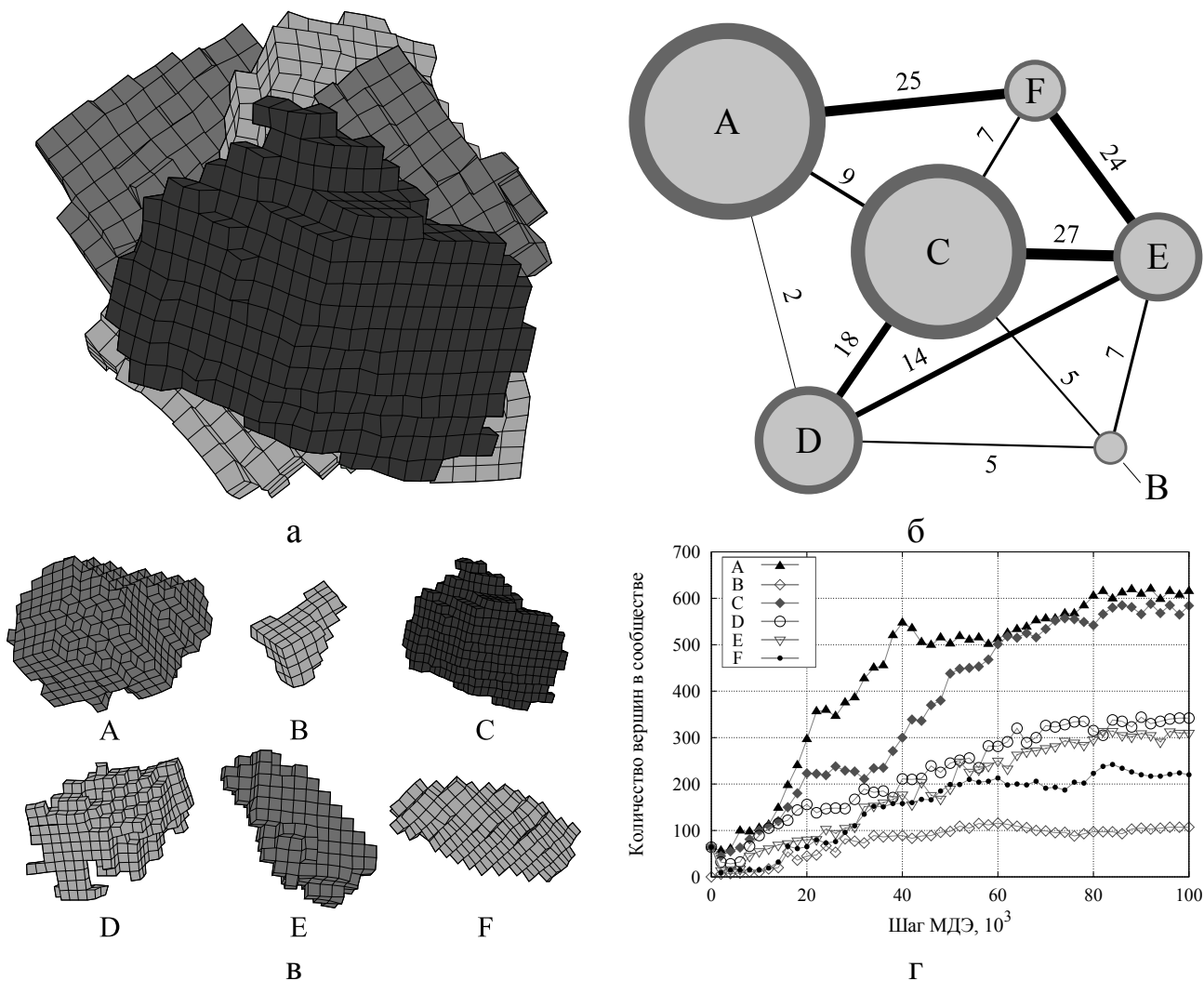


Рис. 7 — Поликристаллический кластер MgO (а); граф G_{com} , описывающий структуру сообществ вершин G (б); выявленные кристаллические области (в); графики роста сообществ G в ходе МД-эксперимента.

что существенно упрощает исследование систем, состоящих из большого количества атомов.

Результаты анализа структуры кластеров на основе MgO находятся в хорошем соответствии с данными, опубликованными другими авторами. Разработанный метод обладает достаточной степенью общности и может быть использован в качестве универсального подхода к исследованию процесса кристаллизации многокомпонентных систем, позволяя при этом выделять и независимо анализировать кристаллические области и границы между ними.

В четвёртой главе приведены результаты исследования структуры неупорядоченных наноразмерных систем на основе жидкого стекла состава $Na_2O \times nSiO_2$, где число n , характеризующее химический состав, называется силикатным модулем. Обсуждается структура модельных кластеров, сформированных в нескольких сериях МД-экспериментов, а также возможности её ис-

следования с помощью графа G , описывающего взаимное расположение координационных многогранников атомов Na и Si . При этом подграфы G_{NaO} и G_{SiO} описывают подсистемы многогранников атомов соответствующих типов.

В МД-экспериментах первой серии было получено 500 кластеров, состоящих из 1200 атомов, с составом, соответствующим формуле $\mu Na_2O \times SiO_2$. При этом в каждом случае значение μ выбиралось случайным образом из отрезка $[0,1]$. Фактически μ есть величина, обратная к значению силикатного модуля ($\mu = 1/n$). На рис.8 представлены графики зависимости инвариантов графов G_{NaO} и G_{SiO} от химического состава модельного кластера. Видно, что с ростом

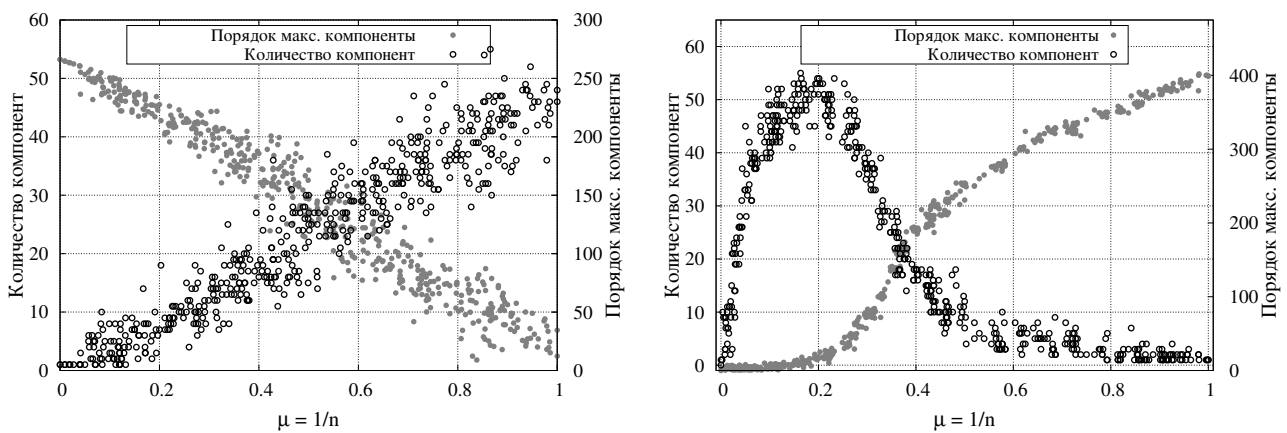


Рис. 8 — Зависимость значений инвариантов, характеризующих связность графов G_{SiO} (слева) и G_{NaO} (справа), от обратного значения силикатного модуля μ

доли Na_2O в составе модельного кластера количество компонент связности графа G_{SiO} линейно возрастает, а порядок его максимальной компоненты — падает, что свидетельствует о встраивании катионов Na в кремне-кислородный каркас, сопровождающемся его разделением на множество мелких фрагментов (рис.8, слева). При этом аналогичные параметры графа G_{NaO} ведут себя нелинейно (рис.8, справа). При малых значениях μ (<0.2) количество компонент связности графа G_{NaO} растёт достаточно быстро, при этом максимальная компонента содержит менее 10 вершин. Равномерно распределённые по объёму кластера атомы Na располагаются в основном изолированно друг от друга. Разрыва связей $Si-O-Si$ в этом случае не наблюдается. Дальнейший рост значений μ (>0.2) сопровождается уменьшением количества компонент графа G_{NaO} и ростом их среднего порядка, так как размещение изолированных атомов Na в объёме кластера становится невозможным. Встраивание в кремне-кислородный каркас двух ионов Na , соединяющихся друг с другом через об-

щую пару атомов O , вызывает разрыв связи $Si-O-Si$ и в конечном итоге фрагментацию всего SiO -каркаса.

Результаты анализа подграфов G_{NaO} и G_{SiO} показали высокую чувствительность инвариантов, характеризующих их связность, к химическому составу рассмотренных модельных кластеров. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что с ростом значений μ от 0 до 1 происходит разделение единого кремне-кислородного каркаса на мелкие фрагменты, одновременно с этим формируются линейные цепочки координационных многогранников атомов Na , постепенно образующих протяжённые структуры. При этом инварианты графа G , описывающего обе подсистемы многогранников, к изменениям состава нечувствительны из-за однородности его структуры, обусловленной соответствующим распределением атомов разных сортов по объёму кластеров.

Однако, анализ структуры графа G даёт ценную информацию при рассмотрении более сложных кластеров, состоящих из нескольких рассмотренных сферических частиц, исследование которых было начато с простейшего случая – системы двух сферических частиц с составом $Na_2O \times 3SiO_2$ (Модель А). Дополнительно была исследована система двух частиц, легированных кобальтом, состав которых соответствовал формуле $Na_2O \times 3SiO_2 \times CoO$ (Модель Б). Адекватность рассматриваемых моделей подтверждена экспериментальными данными, в связи с этим и сопоставление с помощью разработанного подхода представляло отдельный интерес.

Модельные кластеры первой группы (модель А) были получены следующим образом. Каждая стартовая конфигурация состояла из двух сферических частиц, поверхности которых были сближены на расстояние 2Å . Частицы представляли собой сферы с радиусом 16Å , состоящие из случайно распределённых по объёму 200 атомов Na , 300 атомов Si и 700 атомов O . Во втором случае (модель Б) стартовая конфигурация каждого модельного кластера так же состояла из двух сферических частиц с радиусом 16Å и составом $Na_2O \times 3SiO_2$. Вокруг сферы был сформирован слой толщиной 2Å , в котором случайным образом были размещены атомы Co и O . Всего для каждой модели было построено 200 стартовых конфигураций, которые затем были отрелаксированы методом молекулярной динамики в течение 500 000 временных шагов. При этом в ходе эксперимента происходило «срастание» двух сферических частиц.

Анализ структуры сообществ в графах G , построенных для кластеров обеих моделей, показал высокую степень соответствия выявленных сообществ двум сферическим частицам. В среднем менее 1.5% координационных многогранников было классифицировано ошибочно идентифицированными. На рис.9 представлен граф, построенный для одного из кластеров модели А: вершины сгруппированы в соответствии с принадлежностью к двум выявленным сообществам.

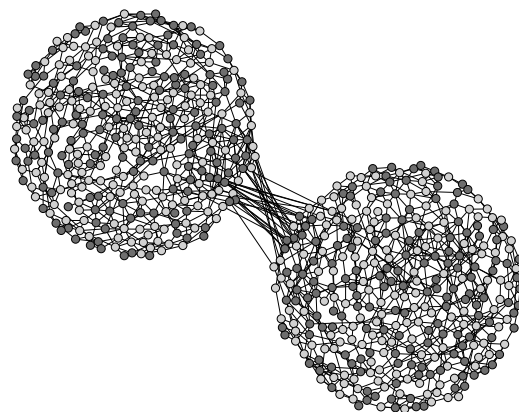


Рис. 9 — Граф G : вершины двух сообществ сгруппированы вместе

Так как каждая вершина графа G соответствует определённому набору атомов, то каждый атом кластера можно отнести к одной из трёх групп, первые две из которых составляют сферические частицы, а третья — границу между ними. На рис.10 изображено соответствующее разбиение кластера: тёмным выделена граница между сферическими частицами.

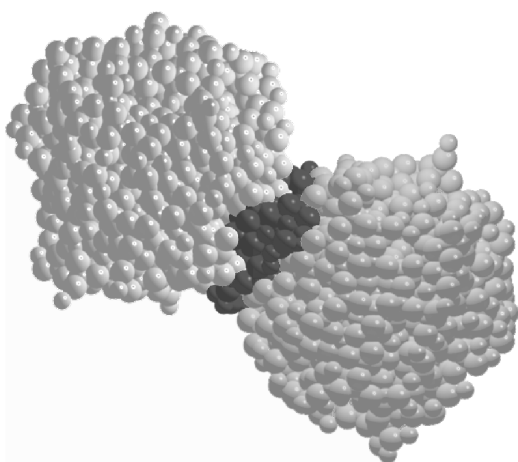


Рис. 10 — Граница между сферическими частицами кластера модели А

Результаты анализа выявленных граничных областей в кластерах моделей А и Б свидетельствуют о наличии зависимости между степенью «срастания» двух сферических частиц и локальным химическим составом в области их соприкосновения. Соответствующие диаграммы представлены на рис.11. Видно, что для кластеров обеих моделей повышение локальной концентрации атомов Si приводит к формированию относительно небольшого количества связей между сферическими частицами. В данном случае жёсткий SiO -каркас, формирующийся на границе, противодействует дальнейшему сближению частиц. Напротив, более подвижные атомы Na и Co быстро заполняют пространство между частицами. В кластерах модели Б при низких локальных концентрациях (менее 20%) этих атомов корреляция нарушается, что свидетельствует об их качественно однообразном поведении. Лишь при выделении одного доминирующего сорта атомов (боле 20%) зависимость приобретает чёткий характер.

Разбиение графа G на сообщества также позволило исследовать структуру систем содержащих большее количество сферических частиц. В работе приведены результаты анализа структуры кластеров, состоящих из 13 сферических частиц состава $Na_2O \times 3SiO_2$, расположенных в пространстве в соответствии с принципом плотнейшей ГЦК упаковки. Как и в случае систем двух частиц, ис-

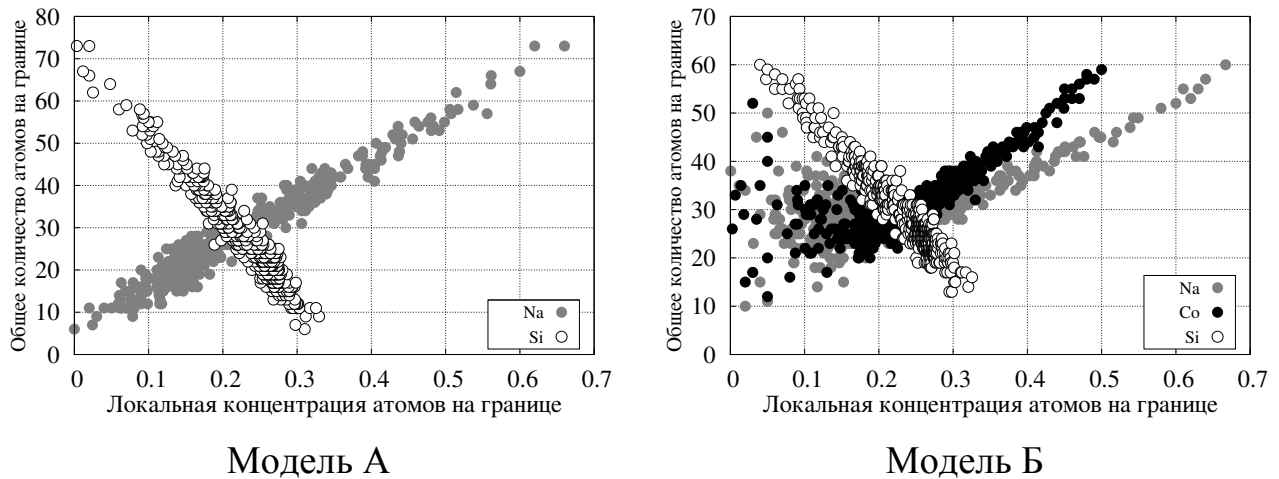


Рис. 11 — Зависимость общего количества атомов, формирующую границу между сферическими частицами, от локального химического состава этой области

следование сообществ графа G позволило выявить во всех построенных кластерах области, соответствующие сферическим частицам, а также провести анализ границ между ними. На рис.12 представлен один из рассмотренных кластеров (слева) и граф G_{com} (справа), описывающий структуру сообществ графа G и, как следствие, структуру этого кластера на уровне сферических частиц. Вершины G_{com} помечены количеством атомов в соответствующих частицах, а веса рёбер отражают степень их срастания.

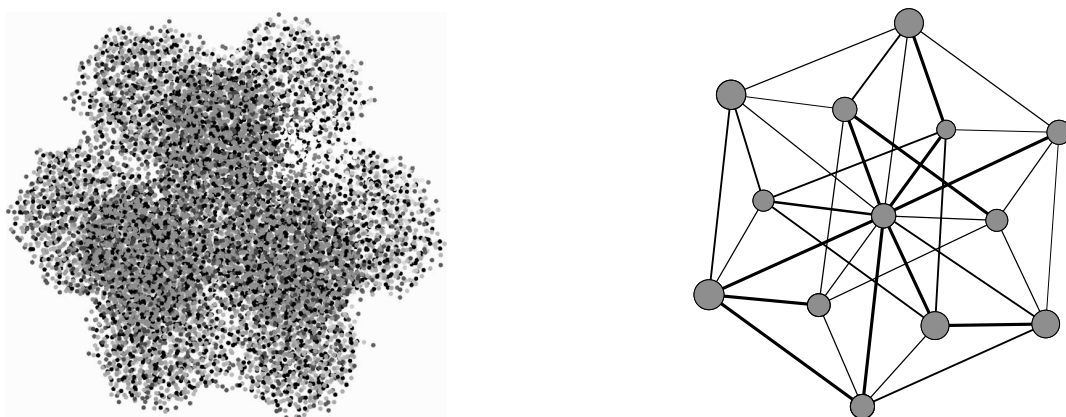


Рис. 12 — Кластер, состоящий из 13 сферических частиц состава $Na_2O \times 3SiO_2$, и граф G_{com} описывающий структуру сообществ графа G .

При построении стартовых конфигураций в описанных экспериментах использовалось равномерное распределение атомов различных сортов по объ-

ему сферических частиц. Возникавшие при этом неоднородности химического состава критическим образом влияли на структуру модельных кластеров и, как следствие, на структуру рассматриваемых графов. При этом выявление в графе G сообществ, соответствующих этим частицам, было возможно благодаря неоднородности рёберной плотности этого графа, обусловленной более низкой концентрацией атомов в областях на границе между сферическими частицами.

Для исследования влияния неоднородностей химического состава на структуру графа G дополнительно были рассмотрены три модели, каждая из которых представляла собой куб со стороной 45Å , в котором было размещено 2000 атомов Na , 1000 атомов Si и 3000 атомов O , что соответствовало составу $Na_2O \times SiO_2$. Стартовые конфигурации отличались друг

от друга способом распределения катионов Na и Si по объёму кластера вдоль оси x . В первом случае (модель А) объем куба был разделён плоскостью $x = 15$ модельной системы координат на две части в соотношении 1:2. Меньшая часть куба ($x < 15$) была равномерно заполнена атомами Si и O , оставшаяся часть – атомами Na и O . Во втором случае (модель Б) катионы различных сортов были распределены вдоль оси x модельной системы координат в соответствии с нормальным законом распределения с параметрами $\mu = 15$ и $\sigma^2 = 15$, при этом распределение катионов вдоль других осей оставалось равномерным. Анионы O располагались равномерно по всему объёму куба. Параметры распределения выбраны таким образом, чтобы в рассматриваемом объёме можно было разместить указанное количество атомов, не нарушая химический состав. В третьем случае (модель В) атомы каждого сорта были распределены равномерно по объёму куба. На рисунке 13 представлены функции распределения катионов Na вдоль оси x , использованные при построении моделей А, Б и В. Распределение катионов Si вдоль оси x определялось соотношением $p_{Si}(x) = 1 - p_{Na}(x)$.

На рисунке 14 представлены отрелаксированные методом МД в течение 500 000 шагов конфигурации, соответствующие моделям А, Б и В, для наглядности атомы кислорода не показаны. В ходе процесса релаксации распределе-

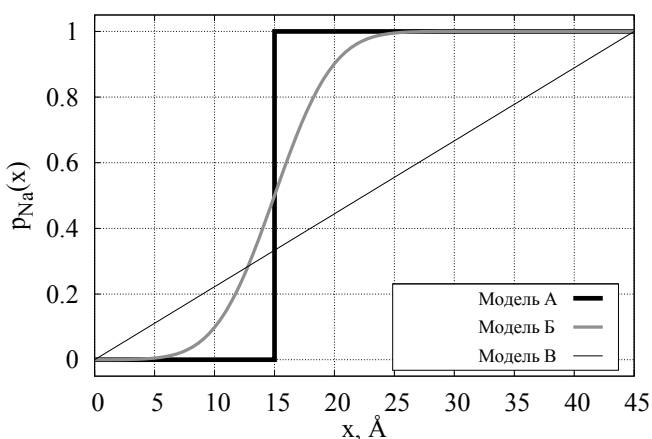


Рис. 13 — Функции распределения катионов Na вдоль оси x в моделях А, Б и В.

ние катионов различных сортов меняется. В кластере модели А чёткая граница, разделяющая катионы Na и Si разрушается, наблюдается взаимное проникновение атомов в противоположные части кластера. В случае модели Б граница между двумя областями изначально была «размыта», однако, в ходе релаксации процесс выравнивания концентрации также имеет место. Существенное перераспределение атомов различных сортов в объёме кластера модели В не наблюдается. Для детального анализа структуры построенных кластеров бы-

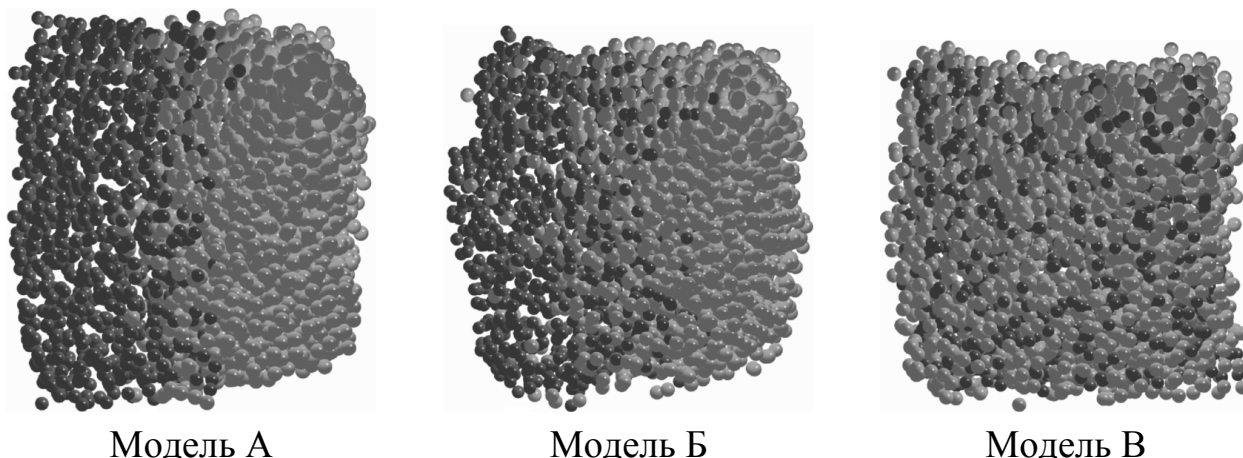


Рис. 14 — Распределение катионов Si и Na в отрелаксированных в течение 500 000 шагов МДЭ, для моделей А, Б и В.

ли построены графы G_A , G_B и G_V , описывающие системы координационных многогранников катионов в моделях А, Б и В соответственно.

В таб.1 представлены значения некоторых инвариантов построенных графов, в различной степени чувствительных к неоднородностям химического состава. Видно, что максимальным значением модулярности разбиения $Na-Si$ обладает граф G_A , что соответствует максимальной степени сгруппированности катионов различных сортов друг с другом. Относительно малое значение мо-

Таблица 1 — Значения инвариантов графов G_A , G_B и G_V

Инвариант	G_A	G_B	G_V
Рёберная плотность	0.0038	0.0034	0.0024
Модулярность разбиения Na-Si	0.142	0.118	0.005
Средняя степень подграфа G_{SiO}	3.02	2.62	1.75
Доля вершин в макс.компоненте G_{SiO}	0.95	0.84	0.11
Средняя степень подграфа G_{NaO}	5.21	3.64	2.23
Доля вершин в макс.компоненте G_{NaO}	0.98	0.90	0.97

дулярности аналогичного разбиения графа G_V свидетельствует об отсутствии

подобных неоднородностей состава в кластере модели В. Промежуточное положение занимает граф G_B . В соответствующем кластере присутствуют области с высокими концентрациями катионов одного типа, характерные для кластера модели А, однако, более низкое значение модулярности в данном случае обусловлено наличием широкой диффузной границы.

Результаты анализа значений инвариантов, характеризующих связность графов G_A , G_B и G_B , показали, что отличие от кремнекислородного каркаса, обладающего высокой степенью фрагментированности при однородном распределении катионов различных сортов по объёму модельного кластера, подсистема NaO во всех рассмотренных случаях остаётся почти полностью связной. Вместе с тем более низкая рёберная плотность графа G_B обуславливает наличие в кластере модели В протяжённых разветвлённых структур, образованных атомами Na и O . То есть в ходе процесса релаксации происходит группирование атомов Na , соединяющихся друг с другом через общие атомы O , образуя систему «каналов».

В **заклучении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

Основные результаты и выводы

1. Разработан новый метод анализа и сопоставления компьютерных моделей многокомпонентных наноразмерных систем, основанный на применении теории графов. Метод позволяет исследовать модельные нанокластеры на различных уровнях организации вещества, а также выявлять в их структуре области кристаллизации, неоднородности концентрации и химического состава.
2. Исследована структура и процесс кристаллизации модельных нанокластеров на основе оксида магния, содержащих различное количество кристаллизовавшихся областей. Показана высокая чувствительность структуры графа, описывающего систему соединяющихся координационных многогранников атомов магния, к процессам упорядочения атомной структуры рассматриваемых объектов.
3. Исследована структура нанокластеров с химическим составом $Na_2O \times nSiO_2$. Установлены зависимости значений инвариантов гра-

фов, описывающих подсистемы координационных многогранников атомов Si и Na , от значения силикатного модуля. Определены типичные конфигурации кремне-кислородных каркасов, характерные для различных значений силикатного модуля.

4. Исследованы границы, формирующиеся между сферическими частицами в структуре материалов на основе жидкого стекла. Показано влияние локального химического состава в области соприкосновения наночастиц на степень их срастания.
5. Установлено соответствие между сообществами вершин построенных графов и выявленными неоднородностями структуры исследованных многокомпонентных кластеров атомов, такими как области кристаллизации, флуктуации концентрации и химического состава.
6. Показано, что модулярность рассмотренных графов, является важнейшей характеристикой для анализа многокомпонентных систем. Установлена связь значений этого параметра с распределением атомов различных сортов по объёму модельных кластеров.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи:

1. *Крупянский, Д. С.* Реализация метода молекулярной динамики посредством технологии Nvidia CUDA / Д. С. Крупянский, Д. В. Лобов, Р. Н. Осауленко // *Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. Естественные и технические науки.* — 2013. — Т. 2, № 131. — С. 84–86.
2. *Крупянский, Д. С.* Алгоритм поиска точечных подмножеств и его применение для анализа атомной структуры модельных кластеров / Д. С. Крупянский, А. Д. Фофанов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математическое моделирование и программирование.* — 2014. — Т. 7, № 2. — С. 46–54.
3. *Крупянский, Д. С.* О влиянии точности арифметических расчётов на результаты молекулярно-динамического эксперимента / Д. С. Крупянский, А. Д. Фофанов // *Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. Естественные и технические науки.* — 2015. — Т. 2, № 147. — С. 72–76.
4. *Ефимова К. А.* Исследование структуры магнетермических нанопорошков тантала методами рентгенографии / К. А. Ефимова, Р. Н. Осауленко, Д. В. Лобов, Д. С. Крупянский, В. М. Орлов // *Труды Кольского научного центра РАН. Сер. Химия и материаловедение.* — 2015. — Т. 5, № 31. — С. 339–342

Тезисы конференций:

5. *Крупянский, Д. С.* Обзор производительности видеоадаптера для расчётов методом молекулярной динамики / Д. С. Крупянский, Д. В. Лобов // Тезисы XV симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. — Петрозаводск, Россия: 2010. — 14–18 июня. — С. 37.
6. *Крупянский, Д. С.* Применение топологических инвариантов графа для анализа структурного состояния наноразмерных кластеров атомов, формируемых в компьютерных экспериментах / Д. С. Крупянский // Тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». — Сыктывкар, Россия: 2015. — 25–28 мая. — С. 29–31.
7. *Крупянский, Д. С.* Анализ атомной структуры модельных кластеров некоторых окислых систем методом, основанным на применении топологических инвариантов графа / Д. С. Крупянский, Н. С. Скорикова // Тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». — Сыктывкар, Россия: 2015. — 25–28 мая. — С. 32–34.
8. *Сидорова, О. В.* Строение областей ближнего упорядочения механоактивированного псевдволластонита / О. В. Сидорова, Д. С. Крупянский // Сборник аннотаций XIII курчатовской молодёжной научной школы. — Москва, Россия: 2015. — 27–30 октября. — С. 215.
9. *Крупянский, Д. С.* Применение метода молекулярной динамики и элементов теории графов для анализа атомной структуры ксерогелей на основе жидкого стекла / Д. С. Крупянский, Н. С. Скорикова, А. Д. Фофанов // Тезисы докладов XVI всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. — Екатеринбург, Россия: 2015. — 12–19 ноября. — С. 174.
10. *Krupyanskiy, D.* Graph theory method for structural investigating of model atomic nanoclusters / D. Krupyanskiy, N. Skorikova, A. Fofanov // The XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2016): book of abstracts. — Dubna, Russia: 2016. — 14–18 March. — P. 90.

Свидетельства о регистрации программ:

11. *Крупянский Д. С., Фофанов А. Д.* Программа поиска точечных подмножеств. 2016. свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612126 от 18.02.2016.
12. *Крупянский Д. С., Фофанов А. Д.* Молекулярная динамика CUDA. 2016. свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612129 от 18.02.2016.

Подписано в печать __.__.2016. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. № ____.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33