

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Петрозаводский государственный университет»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Петрозаводск – 2016

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Представления о структуре аморфных материалов	11
1.1.1 Метод Вороного-Делоне для исследования структуры жидкости	14
1.2 Компьютерное моделирование атомной структуры	18
1.2.1 Метод молекулярной динамики	19
1.2.2 Производительность молекулярно-динамических расчётов и использование графических процессоров	24
1.3 Применение теории графов для исследования атомной структуры	29
1.3.1 Топологические индексы	33
1.3.2 Описание ближнего порядка с помощью планарных графов	38
1.3.3 Циклы кратчайшего пути (Shortest Path Rings)	40
Глава 2. Методика исследования и обработки результатов	42
2.1 Поиск точечных подмножеств	42
2.1.1 Алгоритм поиска	44
2.1.2 Характеристика формы точечного множества	46
2.2 Применение теории графов для анализа структурного состояния наноразмерных атомных кластеров, формируемых в компьютерных экспериментах	49
2.2.1 Построение графовой модели кластера	49
2.2.2 Расчёт топологических индексов	53
2.2.3 Выявление структуры сообществ	56
2.3 Параллельный алгоритм молекулярно-динамического расчёта для архитектуры NVIDIA CUDA	59
Глава 3. Структура нанокластеров на основе оксида магния	67

3.1	Исследование процесса кристаллизации кластера на основе оксида магния	67
3.2	Исследование поликристаллических моделей кластеров на основе оксида магния	73
3.2.1	Модели с двумя кристаллическими зародышами	74
3.2.2	Поликристаллические модели	83
3.3	Влияние точности арифметических расчётов на результаты МД-эксперимента	88
3.4	Выводы	94
Глава 4.	Структура нанокластеров на основе жидкого стекла	97
4.1	Модель наночастицы с химическим составом $\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$	98
4.2	Модели двух частиц $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{SiO}_2$	104
4.3	Поверхностные структуры CoO	115
4.4	Модели с неоднородным составом	122
4.5	Выводы	128
	Заключение	131
	Используемые сокращения и обозначения	133
	Список литературы	134
	Список рисунков	150
	Список таблиц	156
	Приложение А. Описание разработанных программ	157
A.1	Программа поиска точечных подмножеств	157
A.2	Программа для параллельного МД-расчёта с использованием технологии <i>NVIDIA CUDA</i>	160
	Приложение Б. Свидетельства о регистрации программ	167

Введение

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) [1–3]. 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 [4–6], 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 [7–10], 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 количествен-

ного 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 кафедры 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 [11–13], 7 — в тезисах докладов [14–20]. Получено два свидетельства о государственной регистрации программ [21; 22].

Объем и структура работы

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

В первой главе представлен литературный обзор по тематике настоящей работы. Кратко излагаются основные представления о структуре материалов в аморфном состоянии и современные методы их исследования. Рассматривается метод Вороного-Делоне, используемый для изучения структуры моделей некристаллических систем. Особое внимание уделяется вопросам, связанным с компьютерным моделированием атомной структуры и, в частности, методу молекулярной динамики. Подробно рассматриваются возможности применения теории графов для исследования молекулярных структур.

Во второй главе описаны основные методики, разработанные и использованные в рамках диссертационного исследования. Представлен алгоритм поиска точечных подмножеств, использовавшийся для выявления в структуре рассматриваемых модельных кластеров локальных атомных конфигураций, соответствующих заданному шаблону. Описана универсальная характеристика формы, позволяющая количественно оценить степень деформированности локальной конфигурации атомов относительно заданного шаблона. Подробно излагается мето-

дика исследования атомной структуры модельных многокомпонентных нанокластеров, основанная на использовании теории графов. Также представлен параллельный алгоритм молекулярно-динамического расчёта для архитектуры *NVIDIA CUDA*, реализация которого позволила собрать необходимый объём экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованию моделей кристаллизовавшихся кластеров на основе оксида магния, представляющих собой удобные объекты для апробации разработанного метода анализа атомной структуры. Представлены результаты исследования зависимостей топологических характеристик графа, описывающего систему соединяющихся координационных многогранников атомов Mg, от структурного состояния соответствующего кластера. Установлена связь значений инвариантов рассмотренных графов, характеризующих их связность, со значениями потенциальной энергии соответствующих кластеров. Для поликристаллических моделей обсуждается возможность выявления и исследования отдельных кристаллитов на основе результатов анализа структуры сообществ построенных графов. Также отмечено критическое влияние точности арифметических расчётов с использованием графического процессора на ход процесса кристаллизации рассматриваемых кластеров.

В четвёртой главе представлены результаты исследования более сложных систем, состоящих из сферических частиц с химическим составом $Na_2O \times nSiO_2$. Установлены зависимости значений инвариантов графов, описывающих систему координационных многогранников атомов различных сортов, от химического состава, определявшегося значением силикатного модуля n . Обсуждается возможность исследования отдельных сферических частиц и границ между ними на основе результатов выявления структуры сообществ в соответствующих графах. Установлена связь между локальными отклонениями химического состава на границе между сферическими частицами и степенью «срастания» этих частиц. Рассмотрены модели кластеров на основе жидкого стекла, модифицированного кобальтом. Выявлены поверхностные структуры, образованные атомами кислорода и кобальта, процессы формирования которых исследованы с помощью разработанного метода. Обсуждаются инварианты графов, чувствительных к наличию в рассматриваемых кластерах неоднородностей химического состава.

В приложении А представлено описание разработанных автором программ, реализующих описанные во второй главе алгоритмы.

В приложении Б представлены копии свидетельств о государственной регистрации разработанных программ.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Представления о структуре аморфных материалов

В аморфных твердых телах отсутствует трансляционный дальний порядок, а расстояния между соседними атомами близки к средним значениям [23]. При этом конфигурация ближайшего окружения, как правило, соответствует таковой в одной из кристаллических фаз данного соединения, но с ростом расстояния от атома, выбранного за начальный, взаимная корреляция в их расположении все больше нарушается. Относительный порядок в однородном аморфном твердом теле обычно сохраняется только в пределах нескольких межатомных расстояний. Поэтому аморфные тела в основном изотропны, то есть их свойства одинаковы по всем направлениям внутри тела, в отличие от кристаллов, проявляющих свойство анизотропии [24; 25].

Изучение взаимного расположения атомов в некристаллических веществах представляет собой самостоятельную и обширную область исследования, имеющую свою историю. В первой половине двадцатого века было в целом завершено создание науки кристаллографии. Жидкость в те времена представлялась как бесструктурная среда [26]. То же самое переносилось на всю аморфную фазу. Однако, дальнейшее развитие теории требовало необходимости учёта корреляций во взаимном расположении атомов.

Одним из способов описания этой корреляции является использование функции радиального распределения $W(r)$. Эта функция определяет плотность вероятности нахождения какой-либо частицы на расстоянии r от исходной частицы. На рисунке 1.1 представлена схема окружения атома (отмечен цветом) в аморфном материале, а также график соответствующей функции радиального распределения $W(r)$. Максимумы функции размыты, что свидетельствует о разбросе межчастичных расстояний около наиболее вероятного расстояния, отвечающего положению максимума этой функции. Размер области локального порядка можно определить как расстояние, за пределами которого функция радиального распределения становится близкой к 1. Кроме функции радиального распре-

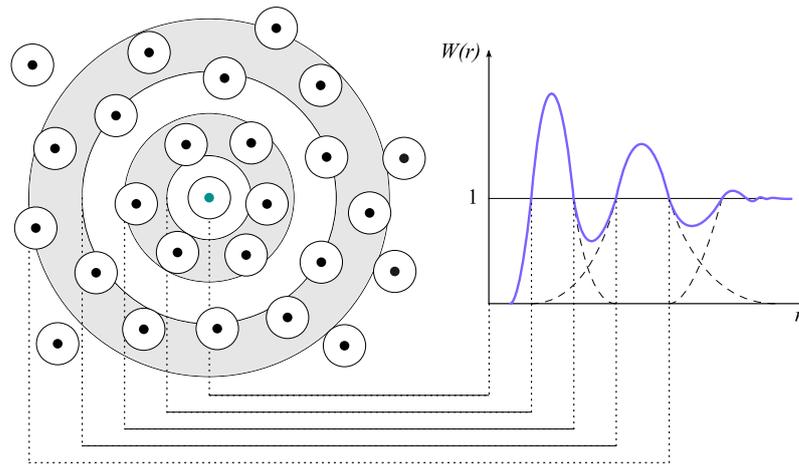


Рисунок 1.1 — Схема окружения атома в аморфном материале и график соответствующей функции радиального распределения $W(r)$

деления, в качестве характеристики структуры аморфных тел используется $\rho(r)$ – функция радиального распределения атомной плотности, которая определяет число атомов в сферическом слое радиуса r , окружающем атом, принятый за начальный. Еще одна часто используемая характеристика структуры аморфных тел $\rho_\varepsilon(r)$ – функция радиального распределения электронной плотности, которая связана с функцией радиального распределения соотношением $\rho_\varepsilon(r) = W(r) \cdot \rho_0$, где ρ_0 – средняя электронная плотность вещества. Функция радиального распределения $\rho(r)$ принимает максимальные значения вблизи значений r , соответствующих наиболее вероятным межатомным расстояниям. Положение этих максимумов отождествляется с радиусом соответствующей координационной сферы атомов. При этом площадь под пиком $n = \int_{r_1}^{r_2} \rho(r) 4\pi r^2 dr$ даёт число атомов на данной сфере. Однако, функции радиального распределения для аморфных материалов перестают осцилировать при некоторых значениях, называемых дальностью корреляции в расположении атомов. Это расстояние от атома, выбранного за начальный, на котором порядок в расположении атомов полностью нарушается. Дальность корреляции является еще одной важной характеристикой аморфных твердых тел.

Однако в 1916 году были опубликованы данные [27], свидетельствующие о наличии в жидкости более вероятных межмолекулярных расстояний. В рентгеноструктурных исследованиях жидкого бензола Дебай и Шеррер получили дифракционную картину, похожую на ту, которую создают поликристаллы. Дальнейшие дифракционные исследования жидкостей и аморфных тел показали, что это типично для всех плотных некристаллических веществ. В результате возникло

другое крайнее представление об их структуре – квазикристаллическое [28; 29], в рамках которого считалось, что при температуре, по крайней мере близкой к температуре плавления, жидкость продолжает сохранять структуру кристалла, несколько размытую тепловым движением атомов. Квазикристаллическая модель жидкости, развитая Френкелем [30], даёт хорошее описание экспериментальной функции радиального распределения для простых жидкостей, рассчитываемой, исходя из кристаллической решётки, узлы которой размываются подходящим образом.

Дж. Бернал рассматривал жидкость как однородное, связанное силами сцепления нерегулярно построенное скопление молекул [31]. В нём отсутствуют какие-либо кристаллические участки, а также дырки как молекулярных, так и бóльших размеров. В любом множестве точек (центров частиц) можно провести плоскости через середины расстояний между соседними точками. Тогда каждой частице отвечает определённый многогранник. Сетка таких нерегулярных многогранников заполняет всё пространство и является геометрической моделью жидкости. Бернал строил механические модели, реализующие неупорядоченное расположение частиц в пространстве, и изучал их структуру. Наиболее известной является его модель из стальных шариков [32], представляющая плотнейшую некристаллическую упаковку твёрдых сфер. Было показано, что в случайной плотноупакованной структуре сферы занимают примерно 0.64 полного объёма, в отличие от регулярной плотноупакованной структуры, для которой эта величина равна 0.74.

Наличие модели, из которой можно извлечь координаты всех частиц, открыло совершенно новый взгляд на исследование некристаллических систем. Однако, идеи, высказанные Берналом, были восприняты не сразу. Лишь в восьмидесятые годы вопрос о существовании структуры некристаллических систем как предмета научного исследования перестал вызывать сомнение. На первое место вышли вопросы: что такое структура жидкости, и как её количественно описать? Ю.И. Наберухин обратил внимание на то, что количественное описание структуры состоит из двух аспектов: задания списка координат и указания закономерностей, управляющих расположением этих атомов [33; 34].

К концу XX века проблема структуры некристаллических систем перешла в практическую плоскость [4]. Компьютерное моделирование направлено на кон-

кретные физико-химические задачи, такие как определение структурного состояния в определённых физических условиях. Полученная модель есть список координат атомов, использование которого для расчёта функции радиального распределения несколько не продвигает в понимании строения жидкостей и стёкол. В лучшем случае, получив хорошее согласие с экспериментальной функцией распределения, можно судить об адекватности построенной модели.

Знание координат атомов в моделях жидкостей и аморфных материалов даёт принципиальную возможность расчёта ряда физических характеристик конденсированных сред стремительно развивающимися методами компьютерного материаловедения [35–38]. Однако, для ответа на вопрос, что понимать под структурой таких моделей и каковы её количественные характеристики, требуется развитие новых подходов и алгоритмов.

1.1.1 Метод Вороного-Делоне для исследования структуры жидкости

Метод Вороного-Делоне как подход для изучения структуры некристаллических систем зародился в шестидесятые годы прошлого века [4]. Именно тогда появились реальные возможности исследования конкретного расположения атомов в некристаллических системах. До этого времени структура жидкостей и аморфной фазы рассматривалась только в терминах функций радиального распределения. Однако, работы Г.Ф. Вороного и Б.Н. Делоне были известны лишь узкому кругу математиков, а взгляд на структуру как на конкретное расположение атомов был прерогативой кристаллографии.

Классические результаты Вороного и Делоне получены для системы точек (центров), произвольно расположенных в пространстве. Единственным требованием к системе будет только то, что эти точки обособлены одна от другой, и то, что в ней нет бесконечно больших пустот. Никаких других ограничений нет. Точки могут располагаться как упорядоченно, так и случайно.

В данном методе пространство модели математически строго разбивается на простые геометрические объекты. Первый из них – *многогранник Вороного* (рис. 1.2) – представляет для каждого атома исследуемой системы область про-

странства, ближайшую к его центру. Атомы, многогранники Вороного которых имеют общую грань, являются ближайшими геометрическими соседями. Многогранники Вороного используются для описания локальных характеристик вблизи атома, например, обратный объем многогранника определяет локальную плотность. На рисунке 1.2 представлен многогранник Вороного для центра i , входящего в некоторую двумерную систему центров.

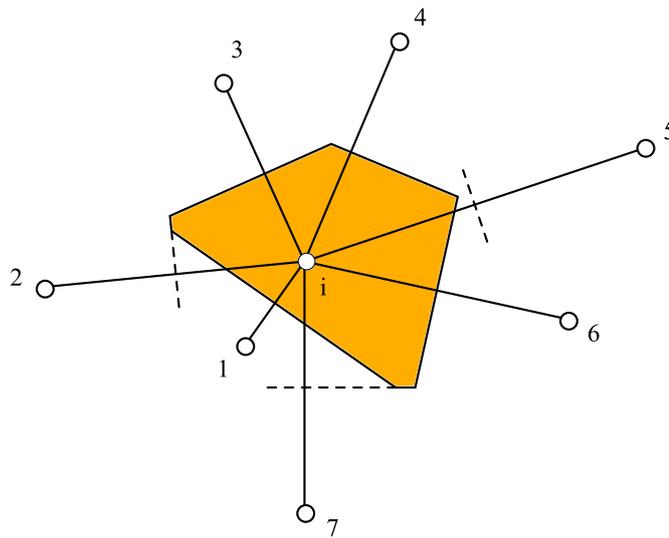


Рисунок 1.2 — Многогранник Вороного для центра i двумерной системы

Второй объект – симплекс Делоне – описывает пространство между атомами. Симплекс Делоне – это тетраэдр общей формы, вершинами которого являются центры четырёх атомов, геометрических соседей друг друга. Каждый симплекс однозначно соответствует некоторой пустой интерстициальной (межатомной) сфере, вписанной между атомами данного симплекса. Размер интерстициальных сфер, объём, форма и расположение симплексов Делоне позволяет описать структуру пустого межатомного пространства.

Многогранники Вороного и симплексы Делоне, построенные для каждого центра исследуемой системы, дают разбиения пространства, называемые *разбиением Вороного* и *разбиением Делоне* соответственно. На рисунке 1.3 представлены иллюстрации этих разбиений, построенные для двумерной системы центров. Алгоритмы построения сеток приводятся в [39; 40].

Областью применения многогранников Вороного является изучение структуры различных упаковок шаров, плотных и рыхлых жидкостей и стёкол. В неплотных неупорядоченных системах наблюдается огромное разнообразие типов таких многогранников. При рассмотрении систем атомов анализируются

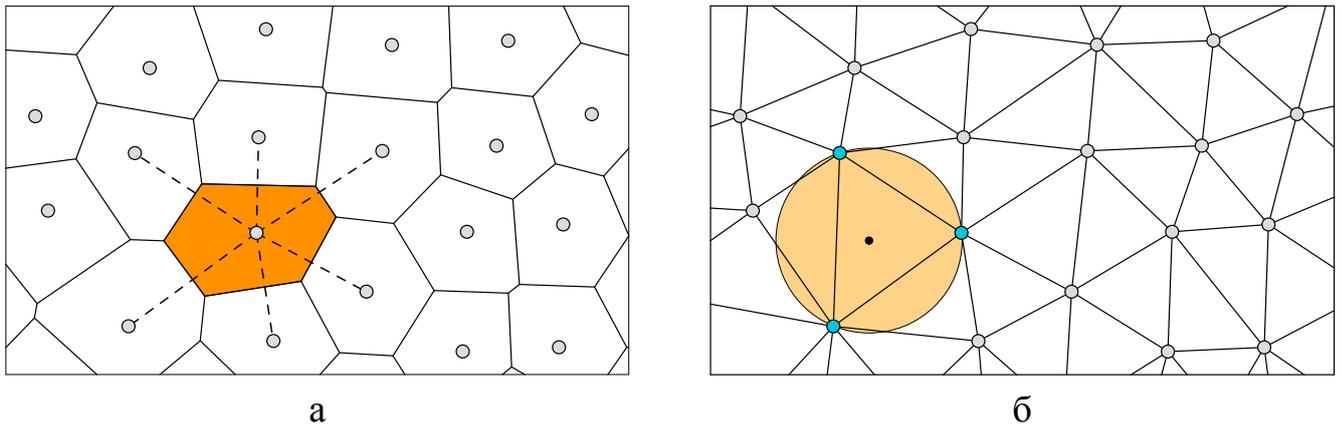


Рисунок 1.3 — Двумерная иллюстрация разбиения Вороного (а) системы точечных центров и двойственного ему разбиения Делоне (б)

топологические характеристики многогранников: количество рёбер и граней; и метрические: объём и площадь поверхности. Симплексы Делоне топологически идентичны – все они тетраэдры. Поэтому, в отличие от многогранников Вороного, их можно различать между собой только метрически – размером и формой. Основные метрические параметры симплексов Делоне: объём, площадь поверхности, площадь граней, периметр граней, длина рёбер, угол грани, а также индексы тетраэдричности и октаэдричности. Свойства этих объектов подробно изложены в [4; 41; 42]. Критерии оценки формы симплексов Делоне приводятся в [43–45].

В кристаллах плотнейших упаковок сфер (ГЦК и ГПУ) существуют два типа интерстициальных пустот: тетраэдрические и октаэдрические [46]. В работах [47–49] показано, основными структурными элементами простых жидкостей (состоящих из сферических атомов) являются те же симплексы Делоне, что и в плотных кристаллах, а именно тетраэдры и квартоктаэдры. Однако жидкость этими двумя классами симплексов не ограничивается, к тому же их количество и взаимное расположение принципиально иное: тетраэдры в жидкости образуют длинные разветвлённые цепочки, которые пронзают весь объём модели.

Метод Вороного-Делоне нередко применяется для изучения структуры воды и водных систем. В работах [50–53] авторы используют этот метод для комплексного исследования структуры воды и аморфных льдов различной плотности: метрические характеристики симплексов Делоне и многогранников Вороного используются для исследования структурных неоднородностей рассматриваемых систем. В работе [54] приводится классификация симплексов Делоне, образующих основные структурные элементы кубического (Ic) и гексагонального (Ih)

льдов. Форма симплексов Делоне также рассматривалась в работах [55–57] для анализа структуры упаковок твёрдых сфер.

В работах [10; 58–60] метод Вороного-Делоне используется для исследования структуры пустого интерстициального пространства, доступного для перемещения пробной частицы определённого радиуса. В частности, в работах [58; 59] для этих целей предлагается использовать обобщённый метод Вороного-Делоне. Суть обобщения состоит в том, что расстояние от некоторой точки пространства до атома рассчитывается от поверхности этого атома, а не от его центра. Например, в многокомпонентных системах разница атомных радиусов может быть достаточно большой, более того, расстояние между химически связанной парой атомов меньше, чем сумма их атомных радиусов или радиусов ван-дер-Ваальса. Классический метод Вороного-Делоне не позволяет учитывать эти различия: разбиение сложных полостей на симплексы теряет свой физический смысл. Обобщённый подход даёт возможность исследовать любые системы, в том числе и геометрически представленные в виде ансамблей частично пересекающихся сфер различного радиуса.

На данный момент существует множество методов анализа структуры локальных атомных конфигураций [61–64], при этом с геометрической строгостью определить ближайшее окружение атома позволяет лишь метод Вороного-Делоне. Однако, свойства симплексов Делоне ничего не говорят о взаимном расположении этих структурных элементов и о структуре вещества в целом. Для этих целей обычно используется теория перколяции [4; 10; 49; 58; 59]. Выделение из сетки Вороного симплексов по определённым параметрам даёт набор кластеров смежных структурных элементов соответствующей формы. Варьируя значения параметров отбора, авторы определяют пороги перколяции – значения параметров, при которых кластеры смежных симплексов Делоне простираются от одного края модели до другого.

1.2 Компьютерное моделирование атомной структуры

В последнее время успешно развиваются методы исследования, комбинирующие натуралистический и компьютерный эксперименты. Например, использование сканирующего туннельного микроскопа или просвечивающего электронного микроскопа сочетают с теоретическим моделированием для последующей визуализации периодических структур. Если попытаться обозначить основные численные методы для многочастичных систем, то они сводятся к следующим четырём [65]:

- Квантово-теоретические расчёты из первых принципов;
- Молекулярная механика;
- Метод Монте-Карло;
- Метод молекулярной динамики.

Каждый из четырёх методов расчёта имеет свои преимущества и ограничения. Результаты вычислений должны как можно ближе отражать реальность. Расчёты из первых принципов без дополнительных априорных предположений относительно потенциалов взаимодействия учитывают, в зависимости от степени упрощения, используемого данным методом, различные квантовые эффекты. Однако из-за огромных вычислительных трудностей возможно рассмотрение лишь систем, содержащих не более чем несколько сотен атомов [66–68]. Тем не менее, такие методы революционизировали химию, позволив, в числе других приложений, производить компьютерный расчёт молекул. В таблице 1 приведены различные модели, используемые при расчёте межчастичных взаимодействий, асимптотическая сложность соответствующих оптимальных алгоритмов, а также ограничение на максимальное количество частиц N_{max} по состоянию на 2013 год.

Методы молекулярной механики и молекулярной динамики основаны на классической физике систем многих частиц и не могут описывать квантовые эффекты. Более того, эти методы для получения численных результатов требуют детального знания взаимодействия между частицами, так что в отдельном случае приходится использовать разные модели. Квантовая механика вводится здесь неявным образом, через использование потенциалов взаимодействия, получаемых, например, путём расчёта из первых принципов. Для получения реалистиче-

Таблица 1 — Модели, используемые при расчёте взаимодействий в МДЭ, N_{max} — максимальное число частиц, горизонтальная черта отделяет квантово-механические модели от классических [66; 67]

Модель	Сложность	N_{max}
Полное решение уравнения Шрёдингера	$O(e^N)$	1
Метод Хартри-Фока	$O(N^{4-8})$	50
Теория функционала плотности	$O(N^3)$	1000
Метод сильной связи	$O(N^3)$	$10^3 - 10^4$
Многочастичные потенциалы	$O(N)$	10^8
Парные потенциалы	$O(N)$	10^9

ских результатов в большинстве случаев необходима дополнительная подгонка таких потенциалов к экспериментальным данным.

Однако точность и адекватность потенциалов взаимодействия, используемых в молекулярной механике и молекулярной динамике, ограничивают применимость этих методов. С другой стороны, они позволяют рассматривать большие системы, содержащие, в зависимости от проводимого исследования, более $10^8 - 10^9$ атомов.

1.2.1 Метод молекулярной динамики

Метод классической молекулярной динамики является одним из наиболее распространённых вычислительных методов, применяемых для моделирования атомных и молекулярных систем [36;65;69;70]. Отчасти это обусловлено допущением о том, что динамику моделируемой системы частиц можно считать классической, а молекулы — химически инертными шариками. Также предполагается, что число частиц в системе постоянно, а их суммарный импульс равен нулю.

Таким образом, взаимодействие N частиц посредством эффективных парных потенциалов, в отсутствие каких-либо внешних сил описывается гамильтонианом:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} u(r_{ij})$$

где парный потенциал $u(r_{ij})$ зависит только от абсолютной величины расстояния r_{ij} между частицами i и j .

В классической механике гамильтониан приводит к различным формам уравнений движения. Хотя уравнения движения в различной записи математически эквивалентны, это не так при их численном решении. В алгоритмах, представленных в настоящей работе, использовались уравнения Ньютона:

$$\dot{r}_i = v_i$$

$$\dot{v}_i = \ddot{r}_i = \frac{F_i}{m_i} = \sum_{i \neq j} f_{ij}/m_i$$

где F_i — сила, действующая на i -ый атом с массой m_i , а v_i — скорость этого атома. Силы получаются из потенциала:

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, \dots, r_N)$$

Функция U соответствует сумме парных потенциалов u :

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij})$$

поэтому величину силы парного взаимодействия f_{ij} можно представить как

$$f_{ij} = -\frac{\partial}{\partial r} u(r)|_{r=r_{ij}}$$

где r_{ij} — расстояние между i -ым и j -ым атомами.

Решение системы дифференциальных уравнений второго порядка аналитически получается двойным интегрированием по времени от нуля до t , давая сначала скорости частиц, а затем и их координаты. При этом требуется знание начальных координат частиц и их начальных скоростей.

При численном решении дифференциальных уравнений применяется дискретизация дифференциального оператора второго порядка $d^2r_i(t)/dt^2$, приводящая к явному разностному решению. В центральных разностях:

$$\frac{d^2r_i}{dt^2} = \frac{r_i(t + \Delta t) - 2r_i(t) + r_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2} = \frac{F_i(t)}{m_i}$$

Это уравнение обеспечивает получение координат частиц на временном шаге $t + \Delta t$ через координаты на предыдущих шагах t и $t - \Delta t$ и действующие на частицы силы на шаге t . Координаты на временном шаге $t + \Delta t$ имеют значения:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + F_i(t)\Delta t^2/m_i$$

Полагая

$$t_n = n\Delta t,$$

$$r_i^n = r_i(t_n),$$

$$F_i^n = F_i(t_n)$$

уравнение принимает более алгоритмическую форму:

$$r_i^{n+1} = 2r_i^n - r_i^{n-1} + F_i^n \Delta t^2 / m_i$$

Скорости вычисляются следующим образом:

$$v_i^n = \frac{r_i^{n+1} - r_i^{n-1}}{2\Delta t}$$

Эти рекурсивные соотношения в совокупности с начальными условиями составляют так называемый алгоритм Верле [37; 70].

Межатомные потенциалы

На базе МД-моделирования исследование физической или биологической системы достигается прежде всего путём введения адекватных потенциалов (дистантных, угловых, торсионных), описывающих взаимодействия связей и всевозможных внутри- и межмолекулярных степеней свободы. Потенциальная энергия, включающая соответствующие вклады, выглядит при этом следующим образом [69]:

$$U = U_{\text{ВМС}} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}} + U_{\text{электрост}} + U_{\text{экср}},$$

где $U_{\text{ВМС}}$ – потенциал внутримолекулярной связи; $U_{\text{угл}}$ – потенциал угловой связи; $U_{\text{торс}}$ – торсионной связи; $U_{\text{электрост}}$ – электростатический потенциал; $U_{\text{эмп}}$ – эмпирическая часть полного потенциала.

Современное состояние теории в отношении парных потенциалов таково, что потенциальные функции, вводимые феноменологически, зачастую дают более реалистическое описание межатомного взаимодействия, чем потенциалы, получаемые, причём обычно с гораздо большими усилиями, из чисто теоретических соображений, которые сами имеют приближённый характер [36]. Феноменологическое межатомное взаимодействие во многих случаях основывается на некотором простом аналитическом выражении, которое может иметь или не иметь теоретическое обоснование и которое содержит один или более параметров, подгоняемых к экспериментальным результатам. Строго говоря, почти все виды существующих сегодня межатомных парных потенциалов представляют собой *эффективные феноменологические потенциалы* из-за приближений, неизбежных при решении многочастичных задач с взаимодействием.

На практике при моделировании структуры неорганических соединений чаще всего используются потенциалы в форме Букингема или Леннарда-Джонса, так как наиболее точно межионное отталкивание описывается обратностепенной или экспоненциальной зависимостью [35]. В этом случае полное взаимодействие между ионами будет описываться суммой отрицательного кулоновского и положительного короткодействующего вклада.

Потенциал Леннарда-Джонса в общем случае имеет следующий вид [71]:

$$u(r_{ij}) = \frac{\lambda_n}{r_{ij}^n} - \frac{\lambda_m}{r_{ij}^m}.$$

Первоначально этот потенциал был предложен для инертных газов, однако он часто используется для описания металлов и сферических неполярных молекул. Чаще всего он применяется в форме так называемого потенциала Леннарда-Джонса 6-12 с $n = 12$ и $m = 6$:

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

где σ – эффективный диаметр атома; ε – глубина потенциальной ямы. Этот потенциал достигает минимума $u_{\min} = -\varepsilon$ при $r = 2^{1/6}\sigma$. Из-за его простой формы (всего 2 параметра) он часто применяется для описания взаимодействия между двумя атомами различных сортов. Поэтому потенциалы взаимодействия для атомов сорта a и b сначала подгоняются к потенциалам Леннарда-Джонса, а затем вычисляются «перекрёстные» параметры Леннарда-Джонса ε_{ab} и σ_{ab} по правилам смешения Лоренца-Бертло:

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b}, \sigma_{ab} = \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2},$$

где ε_a, σ_a и ε_b, σ_b – параметры Леннарда-Джонса для взаимодействия атомов сортов a и b соответственно. В таблице 2 приведены параметры Леннарда-Джонса для инертных газов, меди и серебра. Свойства инертных газов описываются этими потенциалами довольно хорошо (например, точность определения температур плавления составляет 10%), однако для адекватного описания металлических систем потенциалы Леннарда-Джонса не подходят, из-за того, что у поверхности металла имеет место перераспределение заряда.

Таблица 2 — Параметры потенциала Леннарда-Джонса для различных материалов [36]

Элемент	Масса, 10^{-17} кг	$\varepsilon, 10^{-21}$ Дж	$\sigma, 10^{-10}$, м
Ne	33.51	0.5315	2.786
Ar	66.34	1.6539	3.405
Kr	139.16	2.2075	3.639
Xe	218.02	3.0497	3.962
Cu	105.52	65.626	2.338
Ag	179.13	55.276	2.644

Потенциал Букингема представляет собой сочетание потенциала отталкивания в экспоненциальной форме по Бону-Майеру с добавлением главной связывающей составляющей дисперсионного вклада [35; 72]:

$$A \exp(-r/\rho) - C/r^6.$$

Здесь A – энергетический параметр, характеризующий отталкивание, ρ – параметр жёсткости, C – силовой параметр ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Этот потенциал обладает довольно нефизическим свойством – он принимает бес-

конечно большое отрицательное значение, когда расстояние r стремится к нулю. Это обстоятельство необходимо учитывать при построении стартовых атомных конфигураций: малые расстояния между атомами могут привести к «слипанию атомов» и бессмысленным результатам. Потенциал Букингема часто используется для описания сил, действующих между незаряженными несвязанными атомами.

1.2.2 Производительность молекулярно-динамических расчётов и использование графических процессоров

В последние годы поиск возможностей ускорения расчётов на ЭВМ устремился в сторону распараллеливания вычислений. В частности, это вызвано наличием естественного предела возможностей одноядерных процессоров, а также тем, что большое количество проблем может быть решено путём их деления на небольшие независимые задачи. Расчёты общего назначения на графических адаптерах (*GPGPU*) — одна из технологий параллельных вычислений, получившая популярность после того, как стало возможным программировать видеокарты, не погружаясь в специфику работы графического конвейера. Интерес к этой технологии также обусловлен низкой стоимостью по сравнению с аналогичными по производительности вычислительными системами.

Сейчас технология *GPGPU* используется для ускорения расчётов в вычислительной биологии, криптографии и других областях. Также использование графических адаптеров даёт ощутимое преимущество при решении задачи N тел, к которой так же относится молекулярная динамика.

При моделировании системы, состоящей из N частиц, для решения каждого уравнения необходимо рассчитать $N(N - 1)/2$ парных взаимодействий. То есть, временные затраты на проведение МД-эксперимента растут пропорционально квадрату количества частиц в системе и для достаточно больших систем могут оказаться неприемлемо высокими. Использование графического процессора (ГП) позволяет получить значительный прирост производительности [73] даже на недорогих моделях графических ускорителей. При этом необходимо помнить об

архитектурных особенностях этих вычислительных устройств, таких как падение производительности вычислений при использовании двойной точности.

Также следует отметить, что при проведении расчётов на центральном процессоре ощутимой разницы временных затрат при использовании одинарной и двойной точности не обнаруживается. Однако, расчёты с двойной точностью на ГП проводятся в несколько раз медленнее, чем с одинарной. Авторами [12; 74–76] приводятся данные, свидетельствующие о 2-8-кратном падении производительности при выполнении *double*-операций на современных графических ускорителях. В этой связи, также актуальным остаётся вопрос о возможности использования быстрой арифметики для молекулярно-динамических расчётов.

Архитектура NVIDIA CUDA

Наиболее популярной программно-аппаратной архитектурой для новой параллельной парадигмы программирования является *CUDA*, представленная компанией *NVIDIA* в 2006 году. Новая программная парадигма состоит в разделении вычислительного процесса на последовательные части, выполняемые центральным процессором, и параллельные части, выполняемые шейдерными блоками графического процессора. Технология *CUDA* позволяет эффективно реализовывать алгоритмы, характеризующиеся высокой арифметической интенсивностью и параллелизмом обрабатываемых данных.

Программная модель *CUDA* предполагает разделение исходной проблемы в два этапа:

- сначала на независимые подпроблемы (сетки);
- затем на более мелкие задачи, которые могут быть решены совместно (нити и блоки).

С помощью расширения *CUDA* для языка *C* можно создавать специальные функции, называемые ядрами (*kernels*). Ядро параллельно запускается на определённом наборе нитей, выбираемом на устройстве в соответствии с определённой иерархией (рис. 1.4).

На рисунке 1.4 представлена организация нитей (*threads*), используемая в архитектуре *CUDA*. Нити группируются в одно-, двух- или трёхмерные блоки (*blocks*). Это позволяет естественным образом организовывать процесс вычисления над такими массивами данных, как вектора, двумерные и трёхмерные матрицы. Блоки могут быть сгруппированы в линейные, плоские и трёхмерные сетки (*grids*). Внутри блока нити могут взаимодействовать, используя механизм синхронизации и доступ к разделяемой памяти (*shared memory*).

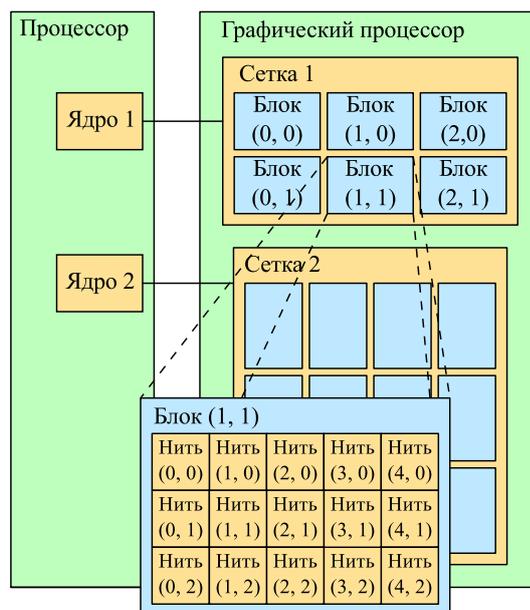


Рисунок 1.4 — Иерархия нитей в архитектуре *NVIDIA CUDA*

В архитектуре графических процессоров *NVIDIA* предусмотрено 5 различных типов памяти, образующих иерархию. Производительность приложения, разработанного с применением этой технологии, критическим образом зависит от способа организации доступа к различным типам памяти.

Более подробно архитектура графических процессоров *NVIDIA*, а также приёмы программирования с использованием технологии *CUDA* описаны в официальной документации [77; 78] и работах [79–84].

Молекулярная динамика с использованием технологии *CUDA*

Распараллеливанию молекулярно-динамических расчётов посвящено множество работ. Алгоритмы, разработанные их авторами, имеют множество особен-

ностей, специфичных к приложениям, а также к архитектуре платформы, для которой они разрабатывались. С точки зрения декомпозиции обрабатываемых данных эти алгоритмы можно разделить на три класса:

1. Декомпозиция частиц: перед началом расчёта каждому процессору назначается подмножество, состоящее из N/P частиц (N — количество частиц; P — количество процессоров). Так как каждый процессор должен иметь актуальную информацию о всех частицах моделируемой системы, алгоритмы этого класса также называются алгоритмами с репликацией данных. Репликация данных широко распространена, особенно на архитектурах с разделяемой памятью.
2. Декомпозиция силы: каждому процессору назначается определённое количество межчастичных взаимодействий. Это позволяет сократить затраты на операции доступа к памяти в \sqrt{P} раз по сравнению с методом декомпозиции частиц. Однако этот способ организации расчёта не допускает возможность балансирования нагрузки на процессоры.
3. Пространственная декомпозиция: моделируемый объём разбивается на области, называемые ячейками. Каждый процессор рассчитывает взаимодействия только для частиц, принадлежащих одной ячейке. В процессе моделирования процессоры обмениваются частицами по мере их перехода из одной ячейки в другую. Этот метод позволяет достичь оптимальной производительности при выполнении расчётов на таких архитектурах, как вычислительные кластеры.

Первый опыт использования технологии *CUDA* на трёх процессорах *G80* для моделирования молекулярной динамики показал возможность ускорения МД-расчёта в 10-100 раз [85]. В работе использовался метод пространственной декомпозиции – моделируемый объём разделялся на кубические области (ячейки) с длиной стороны равной радиусу обрезания. При этом все атомы из несмежных ячеек будут располагаться дальше друг от друга, чем радиус обрезания. Такой подход позволяет сократить количество операций доступа к памяти, но накладывает ограничение на радиус обрезания потенциала. Авторами представлен код функции (ядра), предназначенной для параллельного расчёта парных взаимодействий. Однако наиболее важные фрагменты, касающиеся организации доступа к разделяемой памяти блока, опущены. В работе [82] представлены результаты по

разработке реализации метода молекулярной динамики общего назначения, предназначенной для запуска на том же процессоре *G80*. Кроме деления моделируемого объёма на ячейки авторы предлагают вести для каждой частицы список её соседей. Очевидно, что это негативно сказывается на производительности программы, так как обработка массивов различного размера приводит к неполной загрузке графического процессора. Однако авторами показано, что производительность программы с такой организацией параллельного расчёта была эквивалентна производительности стандартного параллельного кода общего назначения (а именно *LAMMPS* [86]), запущенного на кластере из 30 ядер *AMD Opteron 280*. Более скромные результаты представлены в работе [87], получен 15-ти кратный прирост производительности на процессоре *G80* в сравнении с обычным процессором. Авторы использовали метод декомпозиции частиц. Выбор этого метода обоснован лучшей балансировкой нагрузки и масштабированием. Алгоритм параллельного расчёта представлен в виде псевдокода, описание организации доступа к памяти отсутствует. Более подробное описание организации доступа к памяти графического адаптера приведено в статье [88]. В работе описаны возможности оптимизации параллельного расчёта парных взаимодействий, в частности, предлагается способ доступа к медленной глобальной памяти графического процессора, при котором единичные запросы объединяются в одну более эффективную транзакцию. В работе [89] предложена еще одна параллельная реализация метода молекулярной динамики без описания деталей организации расчёта. Авторами на более современном графическом процессоре *GT200* получен 300-кратный прирост производительности по сравнению с аналогичной программой, запущенной на процессоре *Intel Core 2 Duo 2.6ГГц*.

Ускорение молекулярно-динамических расчётов вызывает интерес и у отечественных коллег. В одной из первых работ, опубликованной ещё до появления технологии *CUDA*, [90] упоминается использование графических процессоров для ускорения МД-расчётов. Авторам удалось сократить время моделирования на два порядка. В статьях [79; 80] представлены результаты их дальнейших исследований, направленных на применение технологии *CUDA*. Авторами детально описан способ организации параллельных расчётов, а также проведён анализ влияния различных оптимизаций кода программы на её производительность. В работе [80] описана реализация МД-расчёта с интегрированием и суммированием

ем Эвальда на графическом процессоре. Авторами приводятся следующие оценки производительности разработанных ими программ: на процессоре *G80* достигнуто ускорение до 660 раз по сравнению со скалярной версией, запущенной на процессоре *AMD Athlon64 2.1ГГц*; на процессоре *GT200* версия программы с суммированием Эвальда позволила получить ускорение до 890 раз по сравнению со скалярным расчётом на процессоре *Intel Core2 Quad Q9550*. Однако, несмотря на детальное описание и приведённые фрагменты кода, реализовать описанный алгоритм с приемлемым уровнем быстродействия не удалось.

Анализ работ, посвящённых проблеме организации МД-расчёта на графических процессорах, показал, что в большинстве публикаций идеи излагаются в самом общем виде, без описания способов оптимизации доступа к памяти вычислительного устройства. В то же время, глобальная память является узким местом в архитектуре процессоров *NVIDIA* и недостаточное внимание к специфике работы с ней приводит к значительным потерям производительности. Например, в работе [91] авторы приводят данные о почти трёхкратном замедлении работы программы после переноса части МД-расчёта с центрального процессора на графический, что по их мнению связано с латентностью памяти. К сожалению, никаких предположений о возможностях оптимизации алгоритма не сделано.

Таким образом, задача разработки собственного параллельного алгоритма молекулярно-динамического расчёта с использованием графических процессоров, а также его реализации остаётся весьма актуальной.

1.3 Применение теории графов для исследования атомной структуры

В последнее время такие математические дисциплины, как топология и теория графов, приобрели большое значение при различных химических исследованиях. В частности, методы теории графов нашли широкое применение для описания молекулярных структур – устойчивых атомных подсистем, сохраняющих элементный состав и относительное расположение атомов (ближний порядок). Данные о стабильной конфигурации ядер молекулы получают обычно с помощью методов рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии, а

также с помощью компьютерных моделей и квантово-химических расчётов. Эти методы позволяют оценить относительные положения ядер в молекуле и расстояния между ядрами любой пары атомов элементов E_i и E_j , входящих в её состав. После чего, удобная формулировка топологической структуры молекулы может быть получена в виде графа.

Формально граф определяется как пара множеств $G = (V, E)$, где $E \subseteq [V]^2$; таким образом, E состоит из 2-элементных подмножеств множества V [92]. Элементы множества V называются вершинами графа G , а элементы из E – его рёбрами. Рисуя граф, обычно изображают каждую вершину точкой и соединяют линиями такие пары точек, которым в графе соответствует пара вершин, образующая ребро. Как именно нарисованы эти точки и линии, считается несущественным, важно лишь, какие пары вершин образуют ребро, а какие – нет. Графы, в которых одна и та же пара вершин может соединяться более, чем одним ребром, называются *мультиграфами* [93]. Если каждому ребру графа поставлено в соответствие некоторое значение, то граф называется *взвешенным*.

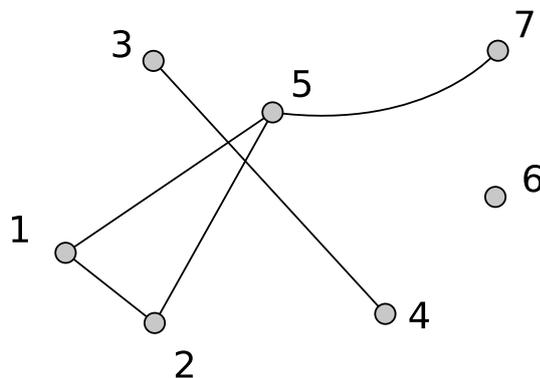


Рисунок 1.5 — Граф на множестве вершин $V = \{1, \dots, 7\}$ со множеством рёбер $E = \{\{1,2\}, \{1,5\}, \{2,5\}, \{3,4\}, \{5,7\}\}$

Множество вершин графа G обозначается через $V(G)$, а множество его рёбер – через $E(G)$. Эти договорённости не зависят от того, какие имена присвоены этим двум множествам. Число вершин графа G называется его *порядком* и записывается как $|G|$; число его рёбер называется его *размером* и обозначается через $\|G\|$. При этом вершина v *инцидентна* ребру e , если $v \in e$. Две вершины, инцидентные ребру, есть его *концевые* вершины. Ребро $\{x,y\}$ обычно записывается как xy (или yx). Множество всех рёбер из E при вершине v обозначается через $E(v)$. Две вершины x, y в G *смежны* или являются *соседями*, если xy есть ребро в G . Два ребра $e \neq f$ *смежны*, если у них есть общая вершина.

Положим $G \cup G' = (V \cup V', E \cup E')$ и $G \cap G' = (V \cap V', E \cap E')$. Если $G \cap G' = \emptyset$, то G и G' не пересекаются. Если $V' \subseteq V$ и $E' \subseteq E$, то G' называется *подграфом* графа G (а G – надграфом для G'), и это записывается как $G' \subseteq G$. Менее строго можно сказать: G *содержит* G' .

Множество соседей вершины v в G обозначается через $N_G(v)$ или кратко $N(v)$. Степень (или валентность) $d_G(v) = \deg(v) = d(v)$ вершины v есть число $|E(v)|$ рёбер при v ; он равен числу соседей вершины v . Вершина степени 0 *изолирована*, а вершина степени 1 называется *висячей*. Число $\delta(G) = \min\{d(v) | v \in V\}$ называется *минимальной степенью* графа G , а число $\Delta(G) = \max\{d(v) | v \in V\}$ – его *максимальной степенью*. Если все вершины графа G имеют одну и ту же степень k , то он k -однороден или просто *однороден*.

Число

$$d(G) = \frac{1}{|V|} \sum_{v \in V} d(v)$$

есть *средняя степень* графа G . Ясно, что

$$\delta(G) \leq d(G) \leq \Delta(G).$$

Средняя степень оценивает глобально то, что локально измеряется степенями вершин – число рёбер графа G , приходящихся на одну вершину. Иногда будет удобно выражать это отношение напрямую как $\varepsilon(G) = |E|/|V|$. Величины d и ε тесно взаимосвязаны. Если мы сложим степени всех вершин в G , то учтём каждое ребро ровно дважды, по одному разу с каждого конца. Таким образом,

$$|E| = \frac{1}{2} \sum_{v \in V} d(v) = \frac{1}{2} d(G) \cdot |V|,$$

и поэтому

$$\varepsilon(G) = \frac{1}{2} d(G).$$

Если граф имеет большую минимальную степень, то есть повсеместно много рёбер на одну вершину, то в нём много рёбер приходится на одну вершину и глобально: $\varepsilon(G) = \frac{1}{2} d(G) \geq \frac{1}{2} \delta(G)$. Обратное, конечно же, неверно: средняя степень может быть большой, даже если минимальная степень мала.

В простейшем случае равновесная конфигурация молекулы может быть задана в виде набора точек (точечного множества $\mathfrak{M} = \{m_i\}$), расположенных в пространстве с указанием типа ядер и их декартовых или кристаллографических координат. В достаточно сложных молекулах расстояния между некоторыми ядрами значительно превосходят другие межъядерные расстояния. Это даёт возможность провести более наглядное описание равновесной конфигурации молекулы, используя для этого различные критерии разбиения элементов множества \mathfrak{M} на пары. Один из таких критериев основан на выделении для каждой пары атомов элементов E_i и E_j характерного интервала $I(E_i, E_j)$ межатомных расстояний $r(E_i, E_j)$, который может быть определён на основании экспериментальных данных. Обычно границы таких интервалов незначительно отличаются от равновесных расстояний в соответствующих двухатомных системах, усреднённых по конфигурациям нескольких нижних возбуждённых состояний. Например, для атомов углерода в качестве такого интервала может быть выбран интервал (1.19, 1.55), а для атомов C и H - (0.8, 1.15), длины приведены в ангстремах Å . Если интервалы $I(E_i, E_j)$ определены для всех пар атомов в молекуле, то такой молекуле можно сопоставить граф, вершины которого соответствуют ядрам m_i , а рёбра соединяют те пары точек, для которых значение $r(m_i, m_j)$ попадает в заданный интервал $I(E_i, E_j)$. Такой граф описывает отношение соседства атомов в молекуле и называется молекулярным [94].

На рисунке 1.6б изображён молекулярный граф для молекулы метана, отражающий структуру её равновесной конфигурации ядер (рис. 1.6а). Ядрам атомов водорода соответствуют вершины степени единица, а ядру атома углерода – вершина степени четыре. При таком способе описания молекулы метана её метрические характеристики пропадают и сохраняется лишь информация о взаимном расположении ядер.

Равновесной конфигурации ядер молекулы метана может быть сопоставлен ещё один граф, образованный вершинами и рёбрами правильного тетраэдра (рис. 1.6в). Представление о тетраэдрической форме молекулы метана не зависит от расстояния между вершинами тетраэдра, поэтому такой полиэдр называется молекулярной топологической формой [95]. Способ описания структуры молекулы в виде многогранника оказывается полезным для систем с небольшим

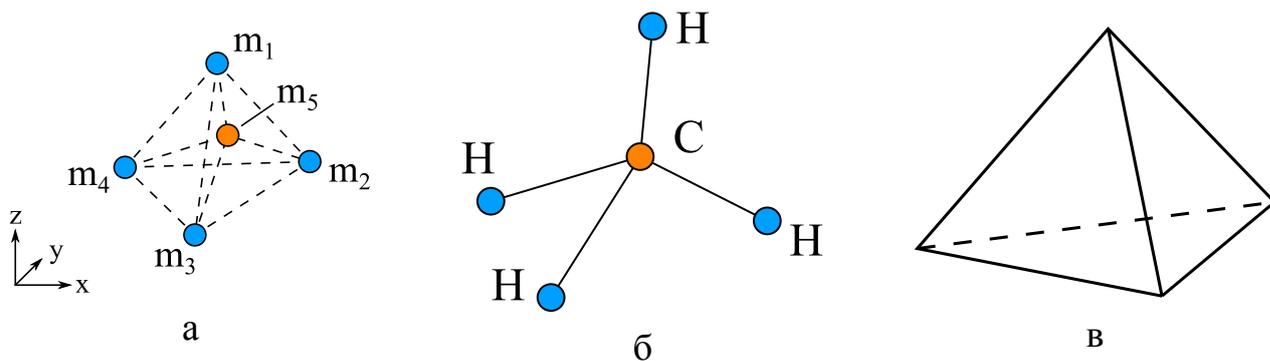


Рисунок 1.6 — Различные способы описания структуры метана: а – расположение ядер атомов в пространстве; б – молекулярный граф; в – молекулярная топологическая форма

числом атомов в том случае, когда необходимо выделить наиболее характерные черты её пространственного строения.

1.3.1 Топологические индексы

Количественно охарактеризовать структуру молекулярного графа можно с помощью его инвариантов.

Пусть $G = (V, E)$ и $G' = (V', E')$ – два графа. G и G' *изоморфны*, если существует взаимно-однозначное отображение $\varphi : V \rightarrow V'$, где $xy \in E \Leftrightarrow \varphi(x)\varphi(y)$ при всех $x, y \in V$. Такое отображение φ называется *изоморфизмом*, причём если $G = G'$, то *автоморфизмом*. Чаще всего различий между изоморфными графами не делается. Так, обычно пишут $G = G'$ вместо $G \simeq G'$. Отображение, аргументами которого являются графы, называются *графовым инвариантом*, если оно приписывает изоморфным графам одинаковые значения. Числа вершин и рёбер графа являются простейшими инвариантами графов.

В теоретической химии инварианты графа называют *топологическими индексами*. Топологические индексы бывают локального и интегрального типов. В первом случае инварианты сопоставляются отдельным вершинам или рёбрам графа. Примером такого индекса может служить степень вершины или её центральность [96]. Если удастся объединить все имеющиеся в графе структурные различия относительно каждой вершины, то можно надеяться на получение уникальной характеристики в виде интегрального описателя вершины [97].

Индексы интегрального типа относятся к графу в целом. В качестве примеров таких индексов могут служить коэффициенты характеристического полинома матрицы смежности. Из отдельных индексов можно устраивать разные комбинации. В результате получаются топологические мультииндексы.

Интерес к топологическим индексам объясняется в основном двумя обстоятельствами. Во-первых, в случае молекулярных графов топологические индексы зависят от структуры молекулы, поэтому возникает естественное желание увязать значения этих индексов с теми или иными физико-химическими свойствами соответствующих веществ (температурой кипения, теплотой образования, реактивной способностью и др.). Другими словами, речь идёт о поиске аналитических соотношений типа структура-свойство в терминах различных характеристик молекулярных графов. Во-вторых, сложные проблемы номенклатуры и кодирования структуры химических соединений нуждаются в построении достаточно полных и удобных для использования систем инвариантов. Стоит отметить, что возможность существования различных типов углеводородных соединений, химическое строение которых не противоречит классической теории валентности, и возможные пути их синтеза обсуждаются, как правило, до того, как появляются сообщения о получении этих соединений.

На сегодняшний день разработано большое количество топологических индексов [98–100], в разной степени чувствительных к особенностям структуры различных соединений. При описании структуры органических соединений важную роль играют индексы, основанные на использовании путей и циклов графа. В частности, индексы, связанные с количествами путей различной длины, хорошо различают изомерные алканы [101].

Путь – это непустой подграф $P = (V_P, E_P)$ графа G вида

$$V_P = \{x_0, x_1, \dots, x_k\}, E_P = \{x_0x_1, x_1x_2, \dots, x_{k-1}x_k\},$$

где все x_i различны. Вершины x_0 и x_k соединены путём P и называются его *концами*; вершины x_1, \dots, x_{k-1} суть *внутренние* вершины пути P . Число рёбер в пути есть его *длина*; путь длины k обозначается через P^k . Путь часто задаётся как последовательность его вершин, например $p = x_0x_1 \dots x_k$ – путь P из x_0 в x_k . Расстояние $d_G(x, y)$ в G между вершинами x, y есть длина кратчайшего $x - y$ пу-

ти в G ; если ни одного такого пути нет, то $d(x, y) = \infty$. Наибольшее расстояние между двумя вершинами в G есть *диаметр* графа G , обозначаемый $diam(G)$.

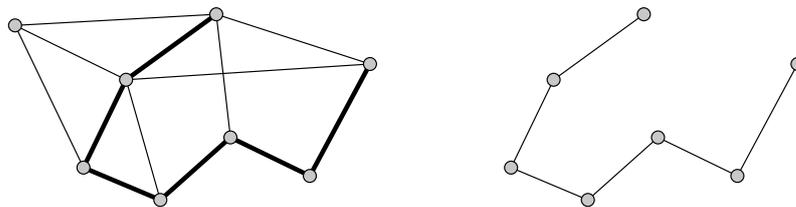


Рисунок 1.7 — Путь $P = P^6$ в G

Если $P = x_0 \dots x_{k-1}$ есть путь и $k \geq 3$, то граф $C = P + x_{k-1}x_0$ называется *циклом*. Как и путь, цикл часто задаётся (циклической) последовательностью его вершин: $x_0 \dots x_{k-1}x_0$. *Длина* цикла есть число его рёбер (или вершин); цикл длины k называется k -*циклом* и обозначается через C^k . Наименьшая длина цикла в графе G есть его *обхват* $g(G)$, наибольшая длина цикла в G называется его *периметром*. Если G не содержит циклов, то полагаем обхват равным ∞ , а периметр — нулю. Ребро, соединяющее две вершины цикла, но ему не принадлежащее, есть *хорда* этого цикла.

Ещё одной важной характеристикой графов является связность. Непустой граф G называется *связным*, если любые две его вершины соединены путём в G . Максимальный связный подграф в G называется *компонентой (связности)* графа G . На рис. 1.8 представлен граф, состоящий из 7 компонент связности.

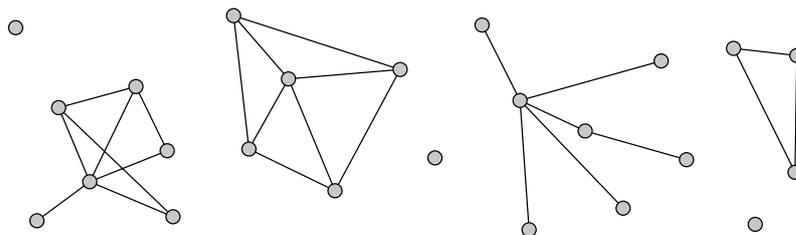


Рисунок 1.8 — Граф с семью компонентами

Если $A, B \subseteq V$ и $X \subseteq G$ таковы, что каждый $A - B$ путь в G содержит вершину или ребро из X , то X *разделяет* множества A и B в G . Отсюда, в частности, следует, что $A \cup B \subseteq X$. Вершина, разделяющая две другие вершины своей компоненты, называется *разделяющей вершиной* (точкой сочленения, шарниром), а ребро, разделяющее свои концы, есть *мост*.

Для расчёта различных инвариантов часто используются матричные представления графов [102]. Пусть $G = (V, E)$ — граф, имеющий n вершин и m рёбер:

$V = \{v_1, \dots, v_n\}$ и $E = \{e_1, \dots, e_m\}$. Графу G можно сопоставить *матрицу инцидентности* $B_{n \times m}$, строки и столбцы которой соответствуют вершинам и рёбрам графа соответственно. Элемент матрицы b_{ij} задаётся правилом:

$$b_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } v_i \in e_j, \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Также для графа G можно определить *матрицу смежности* вершин $A = (a_{ij})_{n \times n}$ следующим образом:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если вершины } v_i \text{ и } v_j \text{ соединены ребром,} \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

При этом элемент \tilde{a}_{ij} матрицы A^l , полученной возведением матрицы A в степень l , равен числу различных путей длины l , идущих из v_i в v_j .

Методология изучения связи «структура-свойство» через топологические индексы в теоретико-графовом подходе включает в себя следующие этапы [103]:

- выбор объектов исследования (обучающая выборка) и анализ состояния численных данных по интересующему свойству P для данного круга соединений;
- отбор топологических индексов с учётом их чувствительности к свойству P ;
- изучение графических зависимостей «Свойство P – значение топологического индекса графа молекулы»;
- установление функциональной (аналитической) зависимости свойства P от значений топологического индекса;
- Численные расчёты P , сопоставление расчётных значений с экспериментальными;
- Предсказание свойств ещё неизученных и даже не полученных соединений (вне обучающей выборки).

Стоит отметить, что возможность существования различных типов углеводородных соединений, химическое строение которых не противоречит классической теории валентности, и возможные пути их синтеза обсуждаются, как прави-

ло, до того, как появляются сообщения о получении этих соединений. Наиболее известными топологическими индексами являются индекс Винера, Хосойи, Рандича, вычисляемые по формулам, представленным в таблице 3.

Таблица 3 — Известные топологические индексы молекулярных графов

Название	Формула	Примечание
Индекс Винера	$W(G) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} d(v_i, v_j)$	Основан на матрице расстояний, сложность $O(n^3)$
Индекс Хосойи	$Z(G) = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} p(G, k)$	$p(G, k)$ – число способов выбора k несмежных рёбер графа G , сложность $O(\exp(E))$
Индекс Рандича	$\chi(G) = \sum_{(v_i, v_j) \in E} (deg(v_i) \cdot deg(v_j))^{1/2}$	Основан на матрице смежности

В случае ациклических систем индекс Винера можно использовать для характеристики степени ветвления и степени компактности графа, а в случае циклических – степени цикличности. Кроме того, для ненасыщенных ациклических углеводородов индекс Винера отражает общую тенденцию к увеличению температур кипения в зависимости от размера молекулы и степени её разветвлённости. Однако не всегда можно дать надёжную интерпретацию физического смысла того или иного топологического индекса. При этом корреляционные соотношения даже без достаточно ясного физического смысла могут оказаться полезными в решении различных практических вопросов.

Применение графов возможно не только для описания структуры молекул, но и кристаллов. Базисное множество в этом случае образуют либо нейтральные атомы (в ковалентных кристаллах), либо ионы (в ионных кристаллах), либо отдельные молекулы (в молекулярных кристаллах), либо группы молекул. Каждому элементу базисного множества ставится в соответствие вершина. Определяются ближайшие соседи (первая координационная сфера). Две вершины считаются смежными, если соответствующий одной из них элемент базисного множества лежит в первой координационной сфере другого элемента. Такой подход даёт возможность абстрагироваться от деталей строения элементов базисного множества, которое может быть достаточно сложным, и изучать неметрические свойства кристаллов, определяемые лишь отношением ближайшего соседства. На этом пути появляются однородные графы с бесконечным количеством вершин, являющиеся объектами, удобными изучения групп симметрии протяжённых трёхмерных систем [94]. Например, графиту соответствует несвязный граф, состоящий из беско-

нечного числа однородных компонент степени 3. Граф, соответствующий алмазу, является связным однородным графом степени 4.

В случае аморфных систем число неизоморфных графов, пригодных для описания их структуры, весьма велико, даже если пользоваться строгими критериями отбора. Поэтому широкого распространения идея описания структуры таких систем с помощью графов у современных авторов не получила.

Таким образом, применение графов для описания особенностей геометрии устойчивых атомных конфигураций даёт наглядное представление об их структуре. Топологические индексы графов органических молекул позволяют осуществлять классификацию этих соединений, а также производить поиск новых, обладающих заданным набором физико-химических свойств.

1.3.2 Описание ближнего порядка с помощью планарных графов

Одной из ключевых проблем при компьютерном моделировании процессов кристаллизации является поиск способов количественного описания области ближнего упорядочения, позволяющих отличить частицы, принадлежащие к жидкой фазе, от частиц, находящихся в кристаллическом окружении. Один из подходов к её решению состоит в описании структуры области ближнего порядка в терминах связей между ближайшими соседями каждой частицы с помощью планарного¹ графа [6–8].

В простейшем случае в качестве характеристики ближайшего окружения частицы можно использовать количество примитивных циклов различной длины, присутствующих в планарном графе. Под примитивным циклом в данном случае понимается замкнутый путь, не содержащий меньших циклов. Возможные комбинации циклов для частицы с определённым координационным числом могут быть рассчитаны с помощью уравнения Эйлера для планарных графов:

$$|V| - |E| + |F| = 2,$$

¹Планарный граф – граф, который может быть изображён на плоскости без пересечения рёбер

где $|V|$ – количество вершин, $|E|$ – количество рёбер, а $|F|$ – количество примитивных циклов планарного графа. В качестве иллюстрации на рисунке 1.9 представлены графы для ГЦК и ГПУ структур. Оба графа имеют 8 трёхчленных, 6

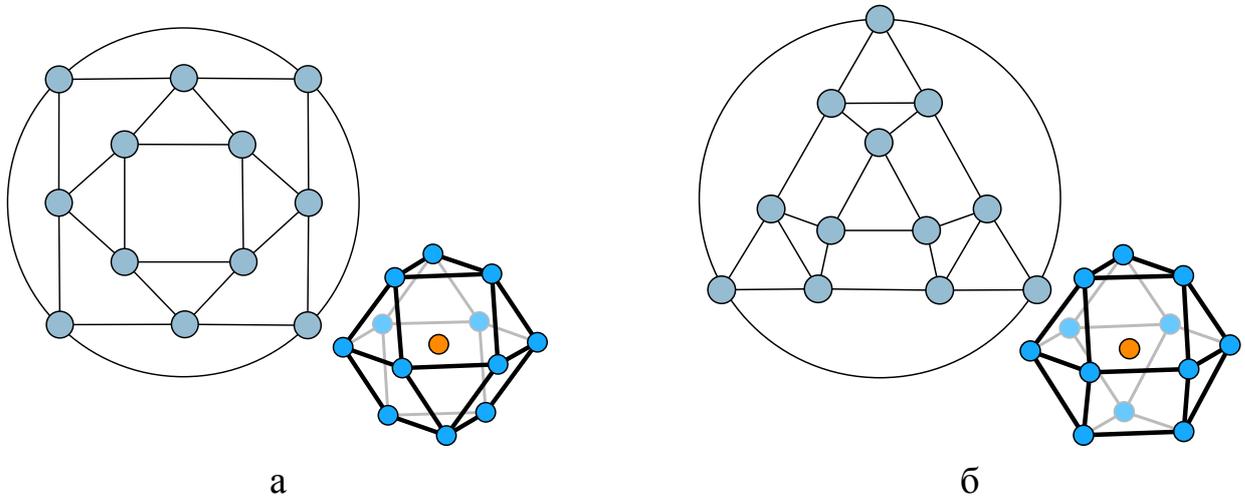


Рисунок 1.9 — Планарные графы, описывающие ближайшее окружение частиц в идеальных ГЦК (а) и ГПУ (б) структурах.

четырёхчленных и являются единственными связными планарными графами, состоящими из 12 вершин, каждой из которых инцидентно 4 ребра. Однако, тепловые колебания частиц вызывают нарушения топологического порядка структуры ближайшего окружения и как следствие большое разнообразие планарных графов, наиболее вероятные из которых представлены на рисунке 1.10 [104].

Данный подход позволяет достаточно просто определить кристаллический порядок в системах, чувствительных к температурным флуктуациям. Изменения структуры рассмотренных графов, вызванные этими флуктуациями, могут быть легко идентифицированы по количеству примитивных циклов различной длины, что позволяет сделать вывод о кристаллическом окружении соответствующей частицы. Однако, метод оказывается ненадёжным с точки зрения его чувствительности при значительных отклонениях от локального кристаллического порядка.

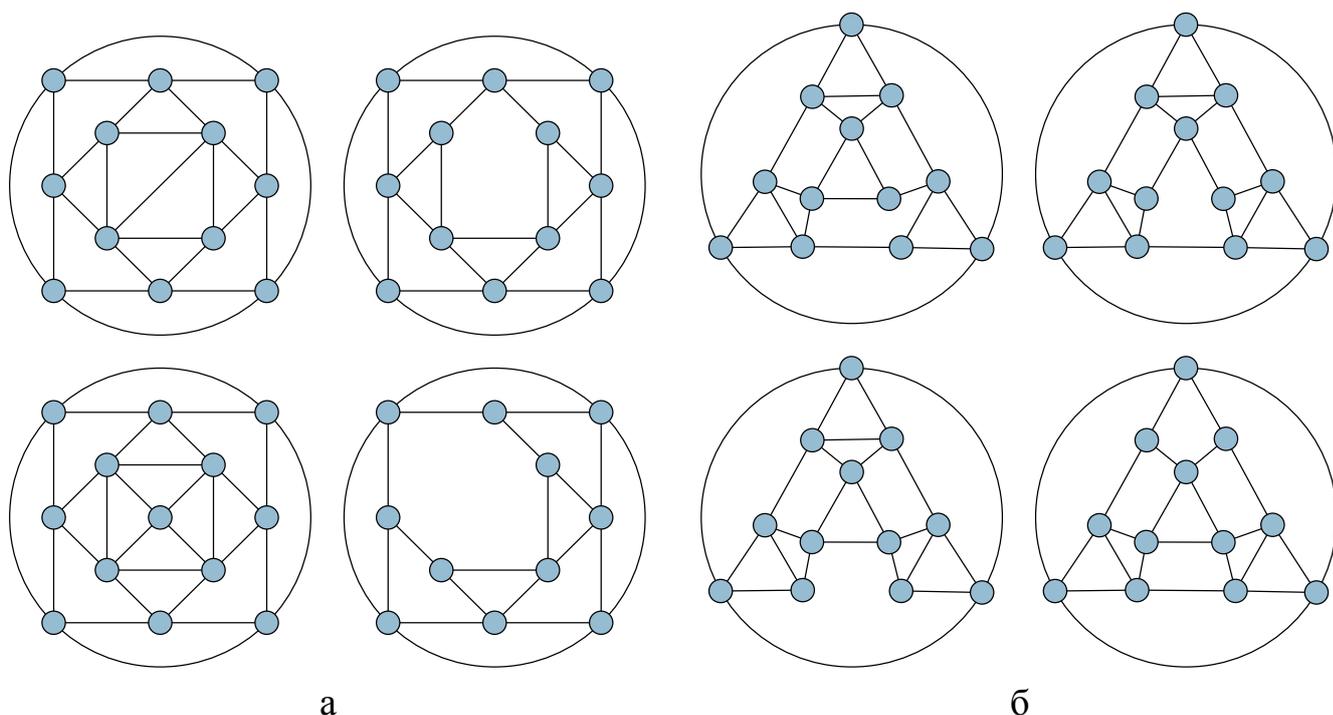


Рисунок 1.10 — Планарные графы ГЦК (а) и ГПУ (б) структур с нарушениями топологического порядка [104].

1.3.3 Циклы кратчайшего пути (Shortest Path Rings)

Ещё один способ исследования структуры моделей аморфных тел состоит в рассмотрении графа, образованного межатомными связями [6; 7]. Данный подход позволяет получить как геометрическую, так и топологическую информацию о рассматриваемой системе. Ближний порядок в расположении частиц характеризуется распределением координационных чисел, длин и углов связей, в то время как порядок на средних масштабах часто описывается статистикой циклов рассматриваемого графа.

При этом у авторов нет единого мнения о том, какие циклы необходимо рассматривать. Часто исследуются все возможные циклы с длиной, не превышающей заданное значение [105; 106]. Однако, каждый набор пересекающихся циклов порождает множество новых циклов, в результате чего их анализ теряет смысл для описания структуры исследуемой системы атомов. Альтернативный подход заключается в рассмотрении только циклов минимальной длины, но при этом не учитывается большое количество примитивных циклов большего размера.

В работе [107] предложен критерий, позволяющий выбрать из полного набора циклов лишь примитивные, называемые циклами кратчайшего пути (*SP*-

циклами): цикл является SP -циклом, если количество рёбер между любой парой его вершин равно длине кратчайшего пути, соединяющего эти вершины в графе межатомных связей. На рисунке 1.11 представлены результаты анализа графа модели аморфного кремния, представленные автором этой работы в качестве примера. Общее количество SP -циклов, приходящихся на один атом, равно 1.9 с

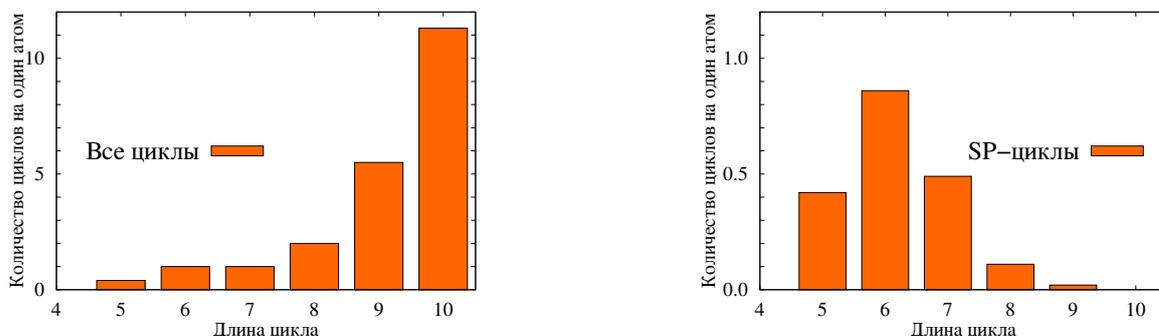


Рисунок 1.11 — Статистика всех циклов (слева) и SP -циклов (справа) для графа межатомных связей аморфного кремния [107].

пиком на длине цикла, равной 6. Аналогичное распределение имеет граф решётки алмаза, для которой на один атом приходится 2 SP -цикла длины 6. Для сравнения слева на рисунке 1.11 представлена статистика всех циклов в том же графе аморфного кремния. Видно, что их количество быстро возрастает с увеличением длины цикла и не даёт какой-либо полезной информации о рассматриваемой системе.

Таким образом, идея использования теории графов для исследования структуры систем атомов различной степени упорядоченности не нова и интенсивно эксплуатируется многими авторами. Несмотря на все усилия и очевидный прогресс в описании таких систем, универсального ответа на вопрос, что понимать под структурой тел с топологическим беспорядком и каковы её количественные характеристики до сих пор не существует. В следующей главе представлена разработанная автором методика, позволяющая выделить и количественно описать неоднородности структуры в моделях многокомпонентных атомных нанокластерах.

Глава 2. Методика исследования и обработки результатов

В главе 2 подробно изложены разработанные автором методики анализа структуры моделей многокомпонентных кластеров. В частности, рассмотрен алгоритм поиска точечных подмножеств, позволяющий в исследуемой системе атомов выявлять конфигурации, соответствующие заданному шаблону. Предложена количественная характеристика формы произвольной конфигурации атомов, позволяющая оценить степень её деформированности относительно конфигурации, соответствующей шаблону. А также изложен метода анализа атомной структуры, основанный на применении теории графов.

2.1 Поиск точечных подмножеств

В задачах структурного анализа атомную структуру вещества часто интерпретируют как множество точек трёхмерного пространства. Также с каждой точкой такого множества сопоставлено некоторое целое число t , соответствующее типу атома или иона. При таком подходе модель структуры вещества описывается множеством наборов вида $\{t_i, x_i, y_i, z_i\}$, где t_i — тип частицы, а x_i, y_i, z_i — её координаты. Временную эволюцию такой системы можно отследить с помощью молекулярно-динамического эксперимента, в результате проведения которого будут известны не только термодинамические параметры этой системы, но и координаты всех составляющих её частиц.

Таким образом, для дальнейшего анализа атомной структуры моделей атомных кластеров было необходимо разработать алгоритм, позволяющий находить в заданном множестве точек подмножества, совпадающие при наложении с заданным шаблоном, также являющимся точечным множеством. Далее приводится описание алгоритма, основанного на идее сопоставления точечных множеств, описанной в работе [108].

Формально задача поиска точечных подмножеств состоит в следующем. Пусть в n -мерном евклидовом пространстве \mathbb{E}^n заданы два конечных множества

точек X и Y , также задано некоторое конечное множество натуральных чисел $M \subset \mathbb{N}$. Причем каждой точке множеств X, Y поставлено в соответствие некоторое натуральное число $t \in M$, обозначающее тип этой точки. Множество Y будем называть шаблоном поиска. Задача состоит в том, чтобы найти все такие подмножества $\tilde{X} \in X$ равномошные с Y , чтобы при наложении друг на друга множества \tilde{X} и Y совпадали с точностью до некоторого заранее заданного положительного вещественного числа ε . При этом, будем считать равномошные множества \tilde{X} и Y совпадающими с точностью до ε , если из элементов множества \tilde{X} можно составить последовательность $\{\tilde{x}_i\}$, а из элементов множества Y - последовательность $\{y_i\}$, так чтобы $t_{\tilde{x}_i} = t_{y_i}$, а $|\rho(\tilde{x}_i, \tilde{x}_j) - \rho(y_i, y_j)| \leq \varepsilon$ для любых допустимых i, j , где $\rho(x, y)$ - расстояние между точками x и y .

Решение поставленной задачи представляет собой некоторый набор искомым подмножеств исходного точечного множества. Расположение этих подмножеств в пространстве может быть произвольным: они могут иметь общие точки, либо не пересекаться. Однако при анализе структуры неупорядоченных систем точечные подмножества, соответствующие искомым атомным конфигурациям, могут быть сильно деформированы. В этом случае для их поиска придётся использовать бóльшие значения параметра ε , что может привести к нахождению перекрывающихся точечных подмножеств (Рис. 2.1г). Таким образом, требуются дополнительные ограничения на взаимное расположение найденных подмножеств в пространстве, так как в этом случае возникает неопределенность в том, какое из найденных подмножеств соответствует искомой атомной конфигурации.

Определение 1. Будем говорить, что два точечных подмножества $X, Y \subset \mathbb{E}^n$ перекрываются, если пересечение относительных внутренностей их выпуклых оболочек не пусто, то есть $riConvX \cap riConvY \neq \emptyset$.

На Рис. 2.1 представлены некоторые варианты взаимного расположения двух точечных множеств X и Y на плоскости: (а) - множества $X = \{a, b, c\}$ и $Y = \{d, e, f\}$ не пересекаются; (б) - множества X и Y и их выпуклые оболочки $ConvX$ и $ConvY$ пересекаются в точке b ; (в) - множества X и Y имеют две общие точки a и c , а их выпуклые оболочки - отрезок $[a, c]$; (г) - множества X и Y не пересекаются, но перекрываются в смысле определения 1.

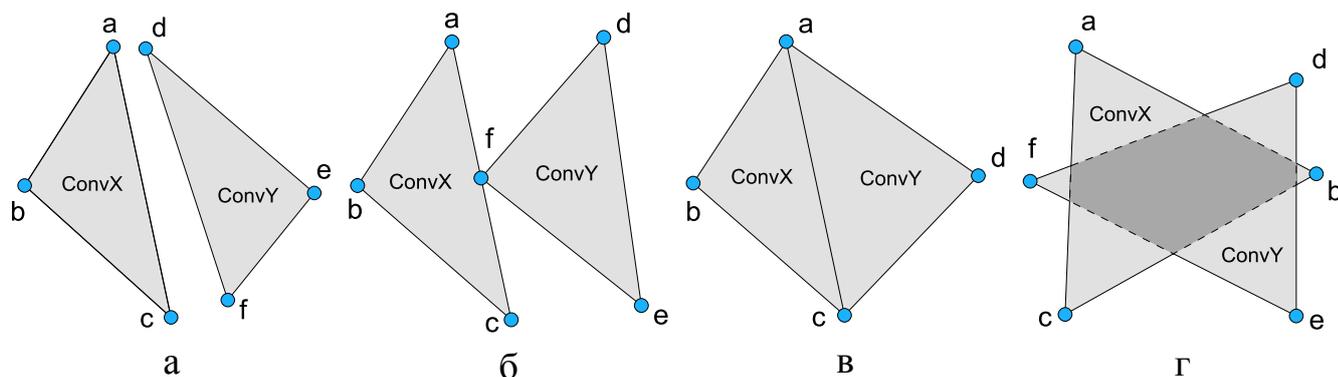


Рисунок 2.1 — Варианты взаимного расположения точечных множеств на плоскости

Частично решить проблему перекрывающихся подмножеств можно путем введения некоторого условия, позволяющего выделить из всех перекрывающихся подмножеств одно, «наиболее подходящее». Например, при поиске треугольников на плоскости таким критерием может служить радиус описанной окружности. Так, если будет найдено несколько перекрывающихся треугольников, то в соответствии с этим критерием выбрать нужно будет тот, радиус описанной окружности которого наиболее близок к радиусу описанной окружности шаблонного треугольника. Для точечных множеств более сложной конфигурации вместо радиуса описанной окружности, например, можно использовать диаметр множества, определяемый как $\sup_{x,y \in M} \rho(x,y)$, где $M \subset \mathbb{E}^n$.

2.1.1 Алгоритм поиска

Входные данные: массив X , содержащий координаты и тип точек, среди которых будет производиться поиск; массив Y , содержащий координаты и тип точек, составляющих шаблон поиска; вещественное число ε , определяющее допустимое отклонение расстояний между точками.

Выходные данные: двумерный массив R , каждая строка которого содержит номера точек входного массива X , совпадающих с шаблоном поиска с максимальным отклонением расстояний ε .

Шаг 1. Формируем матрицу расстояний (r_{ij}) , где $r_{ij} = \rho(y_i, y_j)$ - расстояние между i -ой и j -ой точками массива Y , и определяем пустой массив R для хранения результатов поиска;

Шаг 2. Выбираем из массива Y первую точку y_k ;

Шаг 3. Выбираем из массива X первую точку x_i ;

Шаг 4. Если тип точки x_i совпадает с типом точки y_k , переходим на Шаг 6;

Шаг 5. Выбираем из массива X следующую точку x_i и переходим на Шаг 4;

Шаг 6. Формируем массив F , содержащий один элемент - индекс точки x_i в массиве X ;

Шаг 7. Выбираем из массива Y следующую точку y_k ;

Шаг 8. Выбираем из массива X все точки x_j , такие что: индекс точки x_j не содержится в массиве F , тип x_j совпадает с типом y_k , а расстояния от точки x_j до всех точек из X , номера которых содержатся в F , совпадают с соответствующими элементами матрицы расстояний (r_{ij}) с точностью до ε ;

Шаг 9. Если таких точек нет, переходим к Шагу 5. Иначе для каждой точки x_j формируем новый массив F'_j , содержащий все индексы точек из массива F , а также индекс точки x_j в массиве X ;

Шаг 10. Если все точки из массива Y были выбраны, то в массивах F'_j содержатся результаты поиска - записываем номера точек из каждого массива F'_j в конец массива R и переходим к Шагу 11. Иначе, последовательно обозначая каждый из получившихся массивов F'_j за F , продолжаем выполнение алгоритма с Шага 7;

Шаг 11. Выводим содержимое массива R и завершаем выполнение алгоритма.

Предложенный алгоритм опубликован в работе [13] и реализован в программе, предназначенной для анализа атомной структуры кластеров, формируемых при компьютерном моделировании. Подробное описание работы этой программы представлено в приложении А.1, копия свидетельства о её государственной регистрации [21] – в приложении Б.

2.1.2 Характеристика формы точечного множества

Параметр ε , используемый при выявлении точечных подмножеств, определяет величину максимального отклонения расстояния между каждой парой точек найденного подмножества от аналогичного расстояния в шаблоне. Увеличение значения этого параметра позволяет находить в рассматриваемом точечном множестве подмножества, значительно отличающиеся от шаблона геометрическим расположением точек. Однако, параметр ε не отражает этих отличий, для решения этой задачи требуется построение более сложных количественных характеристик формы.

Например, при проведении геометрического анализа простейших атомных конфигураций, представляющих собой симплексы, для оценки формы этих конфигураций, а точнее степени её отличия от форм правильного тетраэдра и квартоктаэдра, часто используется соответственно индексы тетраэдричности и октаэдричности [44], рассчитываемые по формулам:

$$T = \sum_{i>j} \frac{(l_i - l_j)^2}{15l_0^2},$$

$$O = \sum_{\substack{i>j \\ i,j \neq m}} (l_i - l_j)^2 / 10l_0^2 + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m/\sqrt{2})^2 / 5l_0^2,$$

где l_i и l_j есть длины i -го и j -го рёбер полиэдра, l_0 - средняя длина его рёбер, а l_m - максимальная. Каждый индекс представляет собой нормированную специальным образом дисперсию длин рёбер тетраэдра и квартоктаэдра соответственно [54].

Однако, эти индексы характеризуют степень отличия формы рассматриваемого полиэдра от идеального с длиной ребра l_0 . В контексте же данного исследования было необходимо оценить степень отличия найденной атомной конфигурации от заданной произвольным шаблоном. Поэтому в качестве такой оценки степени деформированности использовалась несмещённая дисперсия отклонений межатомных расстояний от аналогичных расстояний в шаблонной конфи-

гурации, рассчитываемая следующим образом:

$$D[l - \tilde{l}] = \frac{1}{C_n^2 - 1} \cdot \left(\sum_{i>j} (l_{ij} - \tilde{l}_{ij})^2 - \frac{1}{C_n^2} \cdot \left(\sum_{i>j} (l_{ij} - \tilde{l}_{ij}) \right)^2 \right)$$

где n - количество атомов в конфигурации; C_n^2 - количество всех расстояний между атомами в сравниваемых конфигурациях; l_{ij} - расстояние между i -ым и j -ым атомами в рассматриваемой конфигурации; \tilde{l}_{ij} - расстояние между i -ым и j -ым атомами в шаблонной конфигурации. При значениях D близких к нулю форма исследуемой атомной конфигурации близка к шаблонной, с ростом значения D форма искажается.

Нормируя дисперсию D средним расстоянием по всем парам атомов шаблона, получим индекс $I_{\text{деф}}$:

$$I_{\text{деф}} = D_{\text{норм}}[l - \tilde{l}] = \frac{n \cdot D[l - \tilde{l}]}{\sum_{i>j} \tilde{l}_{ij}} \quad (2.1)$$

Значения нормированной дисперсии $D_{\text{норм}}[l - \tilde{l}]$ для тетраэдрических конфигураций близки к значениям индекса тетраэдричности, а для квартоктаэдрических - к значениям индекса октаэдричности. Но в отличие от них это значение является универсальным и может быть рассчитано для произвольной атомной конфигурации.

На рисунке 2.2 представлены графики кривых индексов тетраэдричности и октаэдричности в сравнении с кривыми дисперсии отклонений и её нормированного значения. Индексы рассчитаны на наборах случайных тетраэдров и квартоктаэдров, упорядоченных по возрастанию дисперсии отклонений. Видно, что кривые индексов тетраэдричности и октаэдричности накладываются на соответствующие кривые нормированной дисперсии.

Однако, для некоторых полиэдров значения расходятся. Эти расхождения обусловлены отклонением средней длины ребра l_0 от длины ребра шаблонного многогранника. Значение нормированной дисперсии отклонений больше значения соответствующего индекса, если полиэдр близок по форме к идеальному, но длина его ребра отлична от шаблонной. Значение нормированной дисперсии меньше значения соответствующего индекса, если многогранник деформирован,

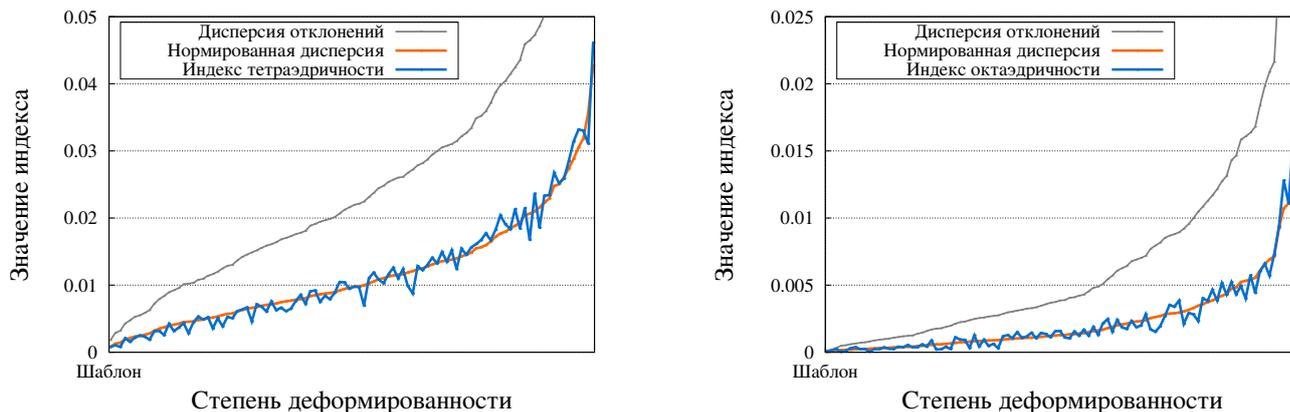


Рисунок 2.2 — Значения индексов на наборе случайных тетраэдров(слева) и квартоктаэдров(справа)

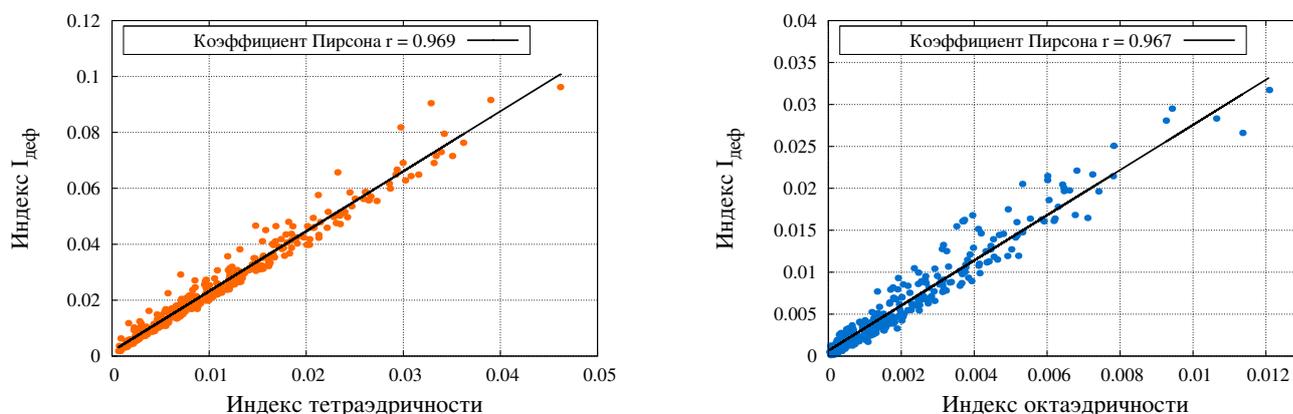


Рисунок 2.3 — Диаграммы рассеивания для индексов тетраэдричности(слева) и октаэдричности(справа)

но среднее расстояние между вершинами близко к шаблонному. Соответствующие значения равны, в случае, если средняя длина ребра l_0 совпадает с шаблонной, а форма полиэдра близка к идеальной.

На рис.2.3 представлены диаграммы рассеивания, отражающие зависимость индекса $I_{\text{деф}}$ от индексов тетраэдричности и октаэдричности. В обоих случаях коэффициент детерминации равен 0.97, что говорит о наличии сильной линейной зависимости этих индексов.

2.2 Применение теории графов для анализа структурного состояния наноразмерных атомных кластеров, формируемых в компьютерных экспериментах

2.2.1 Построение графовой модели кластера

В §2.1 был предложен алгоритм, позволяющий найти в произвольном точечном множестве подмножества, совпадающие с заданным точечным шаблоном. На его основе была разработана методика анализа структуры атомных кластеров, формируемых в компьютерных экспериментах. Методика предполагает построение графовой модели исследуемого атомного кластера, схема которого представлена на рисунке 2.4. Дальнейшее исследование построенной модели позволяет количественно описать структурные особенности атомных кластеров с помощью топологических инвариантов вне зависимости от степени упорядоченности этих кластеров.

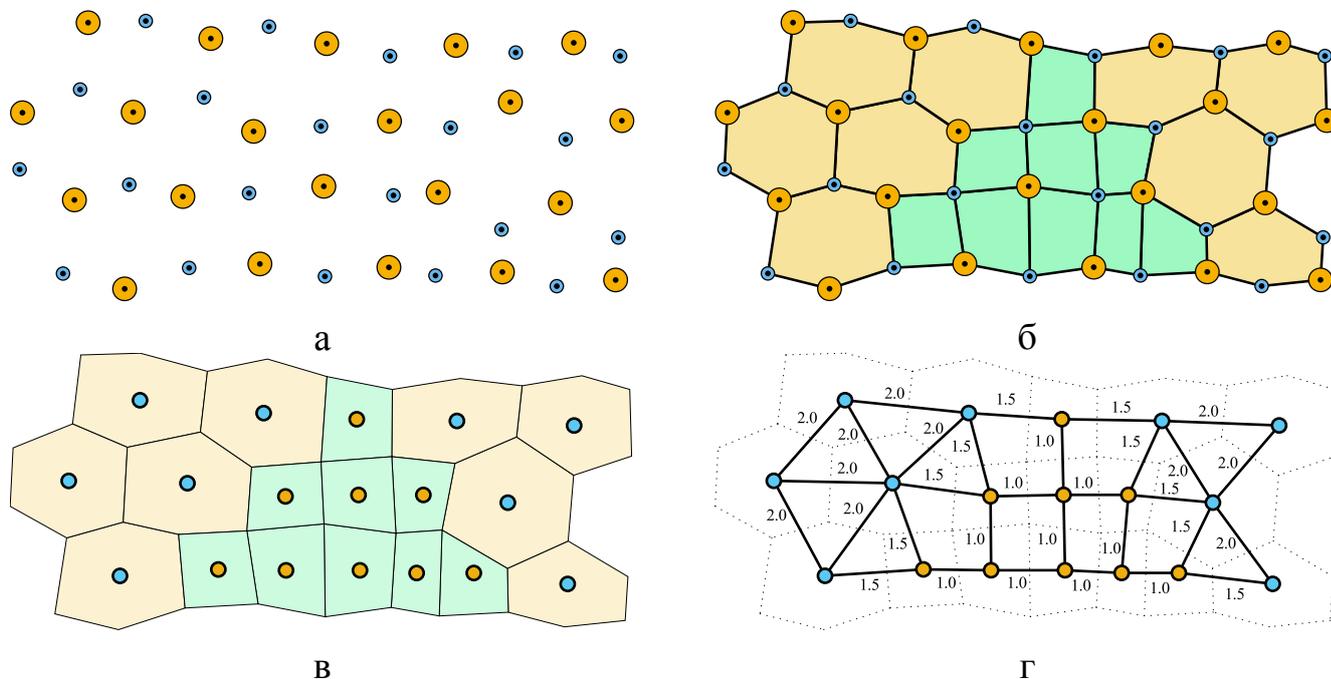


Рисунок 2.4 — Построение графа компьютерной модели: а – фрагмент компьютерной модели кластера; б – результат поиска структурных элементов; в – определение вершин графа; г – определение рёбер графа.

Предложенный метод состоит из нескольких этапов.

1-ый этап

С помощью разработанного алгоритма в рассматриваемом атомном кластере (рис.2.4а) производится поиск структурных элементов (единиц) по заданным шаблонам. Шаблон поиска выбирается, исходя из целей исследования, а также теоретических предположений о взаимном расположении атомов в области ближнего упорядочения. Например, в качестве такого шаблона может быть выбрано множество вершин координационного многогранника, соответствующего кристаллической фазе исследуемого материала, либо иные теоретически обоснованные атомные конфигурации. На рисунке 2.5 представлены различные шаблоны, используемые для поиска координационных многогранников (рис.2.5а-в) и различных поверхностных структур (рис.2.5г). Необходимо отметить, что поиск может производиться по нескольким шаблонам. В этом случае все найденные группы атомов разделяются по типам в зависимости от шаблона, по которому эта группа была найдена. Если при поиске использовался всего один шаблон, все найденные структурные единицы считаются однотипными. Результатом выполнения поиска является набор групп атомов, каждая из которых соответствует одному из шаблонов поиска (рис.2.4б).

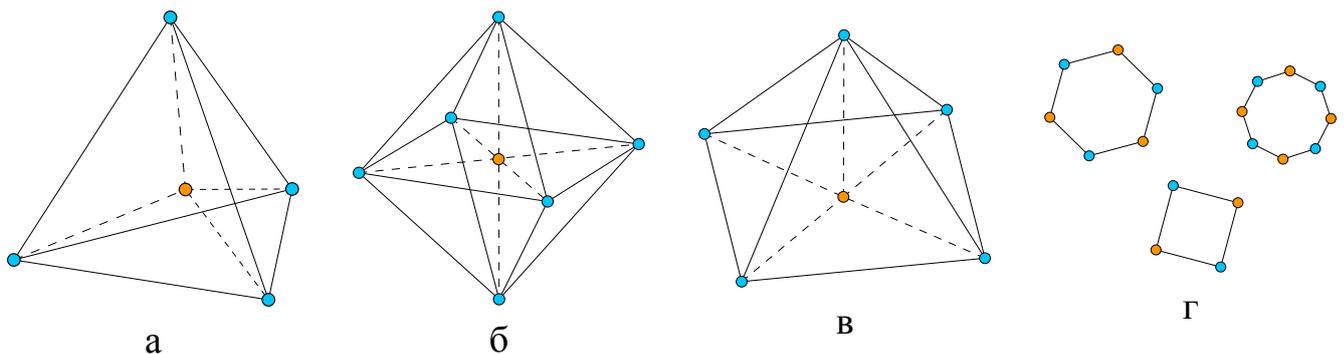


Рисунок 2.5 — Шаблоны поиска: а – тетраэдр; б – октаэдр; в – пирамида; г – различные кольца.

Далее необходимо проверить результаты поиска на корректность. Так как положения атомов в модели могут отличаться от равновесных из-за тепловых колебаний, поиск производится с учётом заранее заданного параметра $\varepsilon > 0$. Это позволяет находить конфигурации, отличающиеся от шаблонных, но, с другой стороны, может привести к появлению проблем, описанных в параграфе §2.1, – появлению перекрывающихся подмножеств.

Например, такая ситуация возможна во время поиска тетраэдрических конфигураций. В этом случае шаблон содержит четыре атома, лежащие на сфере заданного радиуса r . При введении положительного параметра ε поиск атомов производится уже не в сфере, а в сферическом слое с радиусами $r - \varepsilon$ и $r + \varepsilon$. Чем больше значение ε , тем больше вероятность попадания в сферический слой атомов, не принадлежащих искомой конфигурации (рис.2.6а). Следуя разработанному алгоритму, можно найти до C_m^4 различных тетраэдрических конфигураций, где m – количество атомов в сферическом слое. Для того, чтобы исключить некорректные результаты, необходимо ввести дополнительные ограничения, позволяющие выбрать из перекрывающихся точечных множеств одно, наиболее подходящее. В случае поиска тетраэдров таким условием может служить индекс тетраэдричности или модуль разности радиусов описанных сфер: $|R_i - R_{\text{шабл}}|$, где R_i – радиус сферы, на которой лежат точки i -го перекрывающегося множества, а $R_{\text{шабл}}$ – радиус описанной сферы шаблонного тетраэдра.

Аналогичная ситуация может возникнуть во время поиска по нескольким шаблонам, например, четырёх- и шестичленным кольцам (рис.2.6б). Так же как и ранее при использовании достаточно больших значений параметра ε в соответствии с алгоритмом одна и та же атомная конфигурация, состоящая из 6 атомов, может быть одновременно определена и как шестичленное кольцо и как пара четырёхчленных колец. В этом случае имеет смысл уменьшение значения параметра ε , либо исключение таких шестичленных колец из результатов поиска.

На рисунке 2.6 схематично изображены два возможных варианта перекрывающихся точечных множеств. В первом случае (рис.2.6а) две перекрывающиеся тетраэдрические конфигурации $ABCD$ и $ABCE$ имеют общее основание ABC , при этом все атомы лежат в одном сферическом слое. Во втором случае (рис.2.6, б) значение параметра ε позволяет одновременно определить конфигурацию $ABCDEF$ как деформированное шестичленное кольцо, и как два деформированных четырёхчленных кольца $ABCF$ и $CDEF$.

В случае отсутствия результатов поиска, необходимо пересмотреть значение константы отклонения расстояний ε , либо конфигурации атомов, взятые в качестве шаблонов поиска.



Рисунок 2.6 — Некорректные результаты поиска: а – перекрывающиеся тетраэдрические конфигурации; б – шестичленное кольцо, содержащее два четырёхчленных кольца

2-ой этап

Далее производится выявление «соседствующих» групп атомов (рис.2.4в). Под соседством понимается наличие общих атомов у двух найденных групп. В некоторых случаях оказывается полезной классификация найденных групп по количеству соседей. Например, при поиске $[SiO_4]$ -тетраэдров в силикатных структурах атомы кислорода, связанные с двумя атомами кремния, являются мостиковыми, с одним – немостиковыми. В зависимости от количества n мостиковых атомов $[SiO_4]$ -тетраэдры разделяют на 5 типов, являющихся основными структурными единицами силикатов и обозначаются Q_n [109].

Также каждая пара соседей характеризуется количеством общих атомов (тип соседства). Например, соседствующие координационные многогранники могут иметь 1, 2 или 3 общих атома, что соответствует их соединению через вершину, ребро или грань.

3-ий этап

На этом этапе выполняется построение графа (рис.2.4г), описывающего структуру кластера как совокупность связанных упорядоченных групп атомов (структурных единиц). Каждой найденной структурной единице ставится в соответствие вершина графа, при этом вершина помечается типом этой единицы. Ребро соединяет две вершины, если соответствующие этим вершинам группы

атомов являются «соседями». Построенный граф обозначим буквой G и для удобства пронумеруем все его вершины числами от 1 до n , где n – порядок графа G .

Также на этом этапе можно провести взвешивание графа G . Например, в качестве веса ребра можно выбрать количество общих атомов у соответствующих групп, это позволит получить данные о том, каким образом соединяются структурные единицы различных типов.

4-ый этап

На заключительном этапе производится расчёт топологических инвариантов графа G . Выбор конкретных инвариантов определяется, исходя из целей исследования. Например, для анализа структуры силикатных матриц в кремнезёмах подходят инварианты, характеризующие связность соответствующего графа, такие как количество компонент и их средний порядок, порядок максимальной компоненты, количество изолированных вершин. При исследовании многокомпонентных систем степень сгруппированности структурных элементов различных типов можно оценить, рассчитав индекс модулярности графа G , а распределение вершин по взвешенным степеням позволяет охарактеризовать ближайшее окружение этих элементов.

2.2.2 Расчёт топологических индексов

Наиболее распространены два способа построения топологических индексов [94]. Один из них основан непосредственно на матрице смежности, а другой – на матрице расстояний на графе. В матрице расстояний $D_G = (d_{ij})$ элементы d_{ij} равны расстоянию (на графе G) между i -й и j -й вершинами, то есть числу рёбер в кратчайшем пути, соединяющем вершины i и j . Диагональные элементы d_{ii} равны нулю. Элементы матрицы D_G являются целыми числами и могут быть легко определены по матрице смежности. Топологические индексы, которые носят

интегральный характер, можно разбить на две группы. К первой группе относят индексы, при построении которых учитываются локальные характеристики графа, например, сумма степеней вершин или сумма числа вторых соседей, которая распространена на все вершины. Ко второй группе относятся индексы, зависящие от структуры графа в целом.

Центральность

С помощью индикаторов центральности [96] можно определить, какие вершины графа являются наиболее важными в его структуре. Впервые концепции центральности были разработаны для анализа социальных сетей, но существует множество приложений в других областях. Многозначность определения «важности» приводит к различным определениям центральности.

Исторически первой и самой простой является *степенная центральность*. Степенная центральность вершины v графа G определяется как $C_D(v) = deg(v)$ (рис.2.7а). Это определение можно продолжить на весь граф, пользуясь общей формулой Фримана [110]

$$C_D = \frac{\sum_{i=1}^n [C_D(v^*) - C_D(v_i)]}{n^2 - 3n + 2}$$

где $C_D(v^*)$ – наибольшая центральность вершины, а n – порядок графа. Величина C_D называется *централизацией* графа.

Ещё одной мерой центральности является *центральность по промежуточности*. Интуитивно центральность вершины по промежуточности определяется как количество пар вершин, кратчайший путь между которыми проходит через данную вершину (рис.2.7б). Более строго промежуточность вершины v можно определяется как:

$$C_B(v) = \sum_{s \neq v \neq t} \frac{\sigma_{st}(v)}{\sigma},$$

где σ_{st} – общее количество кратчайших путей из вершины s в вершину t , а $\sigma_{st}(v)$ – количество кратчайших путей из вершины s в вершину t , проходящих через вершину v .

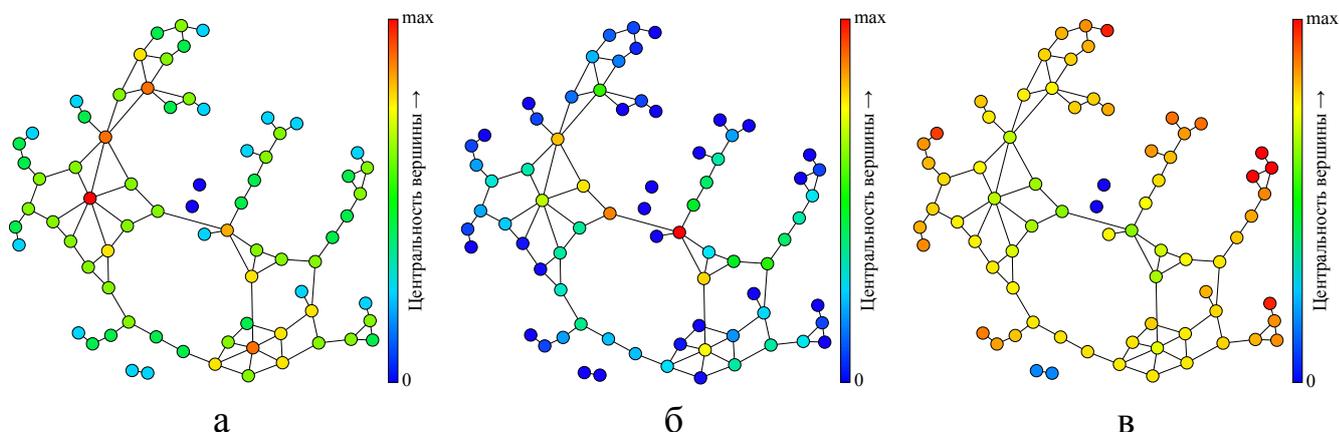


Рисунок 2.7 — Раскраска вершин графа в соответствии со значениями мер центральности: а – степеньная (degree), б – по промежуточности (betweenness), в – по близости (closeness).

Отдельно стоит мера *центральности по близости*, отражающая среднее расстояние от рассматриваемой вершины до остальных вершин графа (рис.2.7в). Пусть d_{vw} – длина кратчайшего пути из вершины v в вершину w , тогда средняя длина кратчайшего пути по всем вершинам графа равна:

$$l_i = \frac{1}{n-1} \sum_{w(\neq v)} d_{vw}.$$

Величина l_i , называемая удалённостью вершины v , не может использоваться в качестве меры центральности вершин, так как принимает более низкие значения для более «важных» вершин. Поэтому обычно используется величина обратная l_i – центральность по близости:

$$C_C(v) = \frac{1}{l_v} = \frac{n-1}{\sum_{w(\neq v)} d_{vw}}.$$

Граф G , построенный в соответствии с методикой изложенной выше, отражает взаимное расположение структурных единиц и позволяет количественно описать структуру исследуемого объекта. Однако, информацию о топологии соединения атомных подсистем можно связать с геометрическими, энергетическими и другими характеристиками этих подсистем. Для этого разобьём множество вершин графа на попарно дизъюнктные подмножества: $V = \bigcup V_i$. Если вершина

v принадлежит подмножеству V_i , будем говорить о том, что v является вершиной i -го типа. Способ разбиения множества вершин V на подмножества определяется теми данными, которые необходимо интегрировать в графовую модель. Например, вершины графа можно разбить на группы, соответствующие различным атомным конфигурациям. Так при компьютерном моделировании поверхностной атомной структуры, состоящей из атомов Co и O , было выявлено наличие двух устойчивых конфигураций, представляющих собой четырёх- и шестичленные кольца. При построении графа G тип вершины определялся типом соответствующего кольца. При исследовании структуры многокомпонентных систем типы вершин графа G определялись типами соответствующих координационных многогранников.

Число, поставленное в соответствие каждой вершине графа, называется её атрибутом. Кроме целочисленных атрибутов, позволяющих группировать вершины по различным признакам, вершинам графа G можно поставить в соответствие ряд вещественнозначных атрибутов, таких как: удалённость соответствующей структурной единицы от центра масс кластера, степень её искажённости или потенциальная энергия.

Такой подход предоставляет дополнительные возможности кластеризации рассматриваемых графов и поиска возможных корреляций в разбиениях множества вершин по различным атрибутам.

2.2.3 Выявление структуры сообществ

Множество современных исследований в различных областях науки было направлено на изучение и моделирование систем, часто описываемых с помощью графов, имеющих сложную структуру [111–114]. Одним из свойств, присущих большинству таких графов, является наличие в них сообществ [96; 115] – групп вершин, связанных большим количеством рёбер, при этом количество рёбер, соединяющих вершины из разных групп, значительно меньше. В качестве примера на рисунке 2.8 представлен небольшой граф, в котором с помощью специального алгоритма выявлено три сообщества A , B и C . Рёберная плотность [92] внутри

этих сообществ равна 0.27, 0.36 и 0.4 соответственно, при этом плотность внешних рёбер составляет всего лишь 0.01.

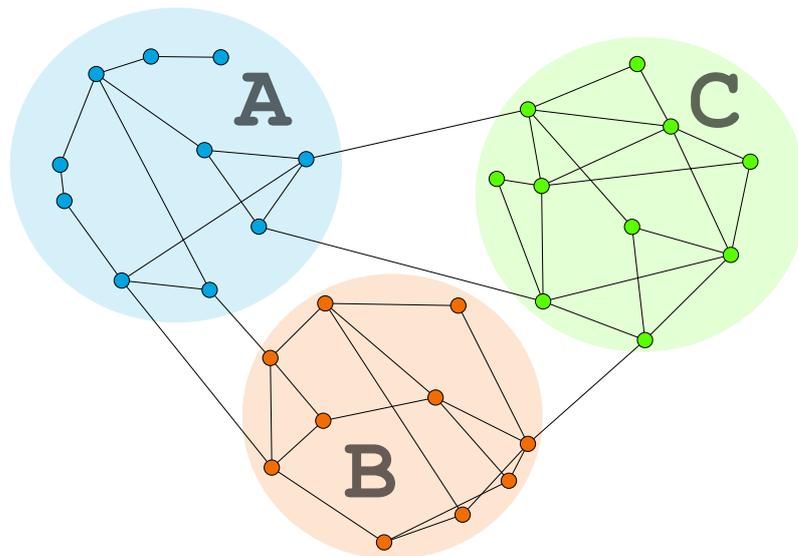


Рисунок 2.8 — Разбиение графа на три сообщества A, B и C, количество связей внутри сообществ значительно больше количества связей между ними.

Исследование сообществ вершин рассматриваемых графов позволяет получить важную информацию, необходимую для понимания структуры модельных кластеров. Такое разбиение графа позволяет выявить некоторые неоднородности в структуре соответствующих объектов, например, области кристаллизации.

Выявление сообществ в графах представляет собой сложную вычислительную задачу, тем не менее существует несколько достаточно быстрых алгоритмов для построения достаточно «качественных» разбиений. Можно выделить три основных типа алгоритмов: алгоритмы разделения [116–118] определяют и удаляют связи между сообществами; алгоритмы присоединения [119] рекурсивно объединяют схожие вершины и сообщества; оптимизационные алгоритмы [120–123], основанные на максимизации целевой функции. «Качество» полученного разбиения часто оценивается с помощью индекса модулярности. Под «качеством», подразумевается наличие большого количества связей в сообществах и малого количества связей между ними.

Модулярность графа была определена М. Ньюманом и коллегами в работах [117; 124]. Пусть A_{vw} — элемент матрицы смежности графа, а каждая вершина v принадлежит сообществу c_v , тогда модулярность определяется 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 $k_v = \sum_w A_{vw}$ есть степень вершины v , а функция $\delta = \delta(i, j)$ принимает значение 1, если $i = j$, и 0 в противном случае. Модулярность можно использовать как для оценки «качества» существующего разбиения графа, так и в качестве целевой функции для построения «хорошего» разбиения [121; 125].

В данной работе для выявления структуры сообществ использовалось два алгоритма. Суть первого алгоритма изложена в статье [126]. Он основан на максимизации модулярности и состоит из двух фаз, повторяющихся итеративно. Пусть граф содержит N вершин, каждая из которых принадлежит отдельному сообществу. Таким образом, начальное количество сообществ также равно N . Для каждой вершины v_i рассматривается множество её соседей $\{v_j\}$ и рассчитывается возможный прирост модулярности, который бы имел место при переносе вершины v_i из её сообщества в сообщество вершины v_j . Затем вершина v_i переносится в сообщество, для которого этот прирост максимален. В случае отсутствия положительного прироста модулярности i -ая вершина остаётся в исходном сообществе. Процесс повторяется для всех вершин до тех пор, пока локальный максимум модулярности не будет достигнут. Следующая фаза состоит в построении нового графа, вершинами которого являются полученные сообщества, при этом вес ребра, связывающего две вершины, определяется как сумма весов всех рёбер, соединяющих соответствующие сообщества в исходном графе. Далее процесс повторяется на новом графе. Комбинация двух фаз называется «проходом». С каждым новым проходом количество сообществ уменьшается, в конечном итоге процесс останавливается, когда дальнейший рост модулярности более невозможен.

Второй алгоритм, опубликованный в работе [116], состоит из нескольких шагов. Сначала для каждого ребра рассчитывается индекс центральности по промежуточности, являющийся естественным обобщением индекса центральности Фримана для вершин. Затем удаляется ребро с максимальным значением этого индекса. Далее значения центральности рёбер пересчитывается. Процесс повторяется до тех пор, пока не останется ни одного ребра. В результате работы алгоритма образуется иерархическое дерево отражающее полную структуру сообществ графа. На рисунке 2.9б представлен пример иерархического дерева класте-

ризации. Точки внизу соответствуют вершинам графа, представленного на рисунке 2.9а. Дерево отражает порядок, в котором они объединяются, формируя сообщества. Пунктиром показан уровень иерархии, соответствующий разбиению графа (рис.2.9а).

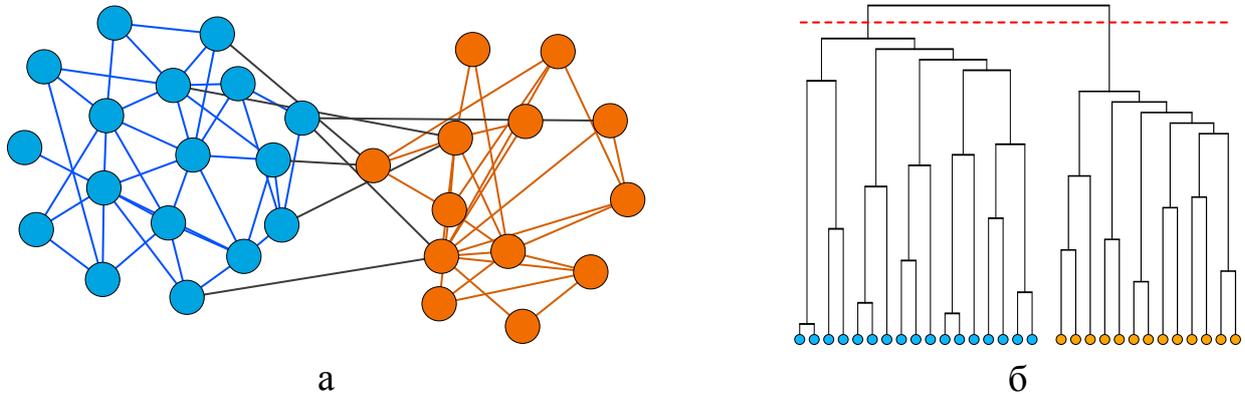


Рисунок 2.9 — Граф, содержащий два сообщества (а), и диаграмма полной структуры его сообществ (б): красным пунктиром обозначен соответствующий уровень разбиения.

Оба алгоритма позволяют выявить полную иерархию сообществ исследуемого графа, что даёт важную информацию о скрытой структуре описываемых с его помощью объектов. В главах 3 и 4 показано, что такой подход позволяет выделить в рассматриваемых кластерах кристаллические зародыши и сформировавшиеся кристаллиты, а также другие неоднородности структуры, концентрации и состава.

2.3 Параллельный алгоритм молекулярно-динамического расчёта для архитектуры NVIDIA CUDA

В рамках настоящего исследования было запланировано проведение большого количества молекулярно-динамических экспериментов, однако, производительность программного обеспечения, разработанного на кафедре физики твёрдого тела физико-технического факультета ПетрГУ, не позволяла собрать необходимое для решения поставленных задач количество экспериментальных данных. В связи с этим алгоритм исходной программы был проанализирован на предмет возможностей распараллеливания. Сначала были выявлены фрагменты, обладающие следующими свойствами: независимостью и однородностью обрабатываемых

мых данных, а также высоким отношением количества арифметических операций к количеству операций доступа к памяти. Затем эти фрагменты алгоритма были адаптированы для запуска на графических процессорах фирмы *NVIDIA* с учётом специфики архитектуры *CUDA*.

С целью минимизации операций доступа к медленной глобальной памяти вычислительного устройства весь цикл расчёта был перенесён на графический процессор вне зависимости от получаемого прироста быстродействия при распараллеливании его отдельных фрагментов. Таким образом, исчезает необходимость копирования обрабатываемых данных (координат, ускорений, типов частиц и так далее) на каждой итерации временного цикла, кроме случаев, когда необходимо записать эти данные во внешнюю память ЭВМ, что требуется относительно нечасто. Макроскопические параметры моделируемой системы рассчитываются с помощью алгоритма параллельной редукции [127].

Перед началом расчёта на графическом процессоре необходимо определить размер блока нитей. При этом существуют два аспекта, которые необходимо учесть. Первый – аппаратные ограничения на размер блока, приведённые в официальной документации. Второй – эмпирические данные о производительности программы для графических процессоров с различными ревизиями вычислительных возможностей¹. Наиболее общий подход состоит в подборе размера блока таким образом, чтобы утилизация мультипроцессоров была максимальна. Для этого используется специальное программное средство *CUDA GPU Occupancy Calculator* [128].

Параллельный алгоритм для МД-расчёта на процессорах *NVIDIA* состоит из нескольких шагов.

Шаг 1. Инициализация основного цикла.

Перед запуском основного цикла расчёта необходимо определить конфигурацию сетки нитей. В разработанном алгоритме использовалась линейная сетка,

¹Вычислительные возможности графического процессора определяются двумя номерами, разделяемыми точкой. Старший номер ревизии соответствует архитектуре процессора: 1 – *Tesla*, 2 – *Fermi*, 3 – *Kepler*; младший номер – изменениям в рамках архитектуры

схема которой приведена на рисунке 2.10. Блоки нитей также имеют линейную конфигурацию, их размер определяется в соответствии с рекомендациями, приведёнными выше. Количество блоков в сетке есть округлённое в большую сторону отношение количества частиц в моделируемой системе к размеру блока. Такая конфигурация сетки позволяет моделировать системы с произвольным количеством частиц без потери производительности, однако при этом количество нитей превосходит количество частиц, что необходимо учитывать при написании кода для графического процессора.

Также перед началом расчёта нужно выделить память на вычислительном устройстве для хранения начальных и промежуточных данных. Координаты и скорость каждой частицы, записываются в медленную глобальную память устройства, параметры потенциалов взаимодействия и типы частиц – в относительно быструю константную память, доступную только для чтения. При этом необходимо организовать хранение координат и скоростей таким образом, чтобы доступ к данным осуществлялся последовательно словами по 1, 2, 4, 8 или 16 байт – это необходимое условие для группирования запросов к глобальной памяти (*memory coalescing*).

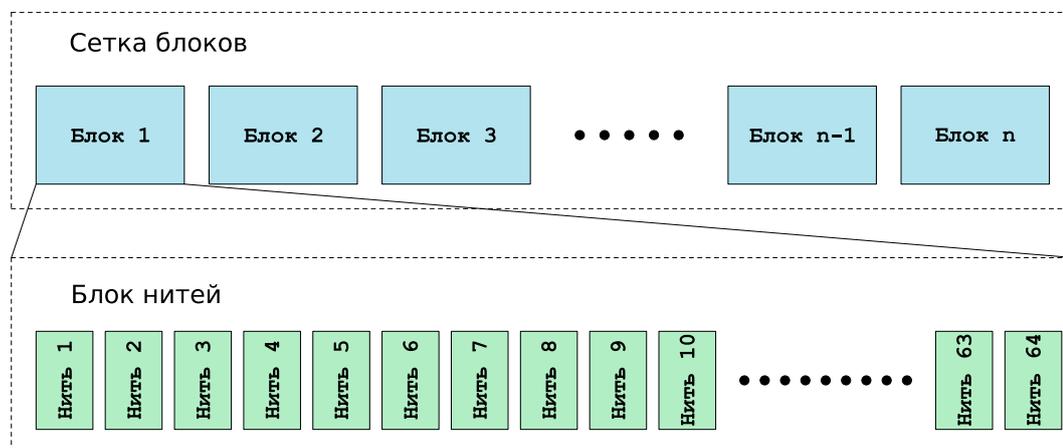
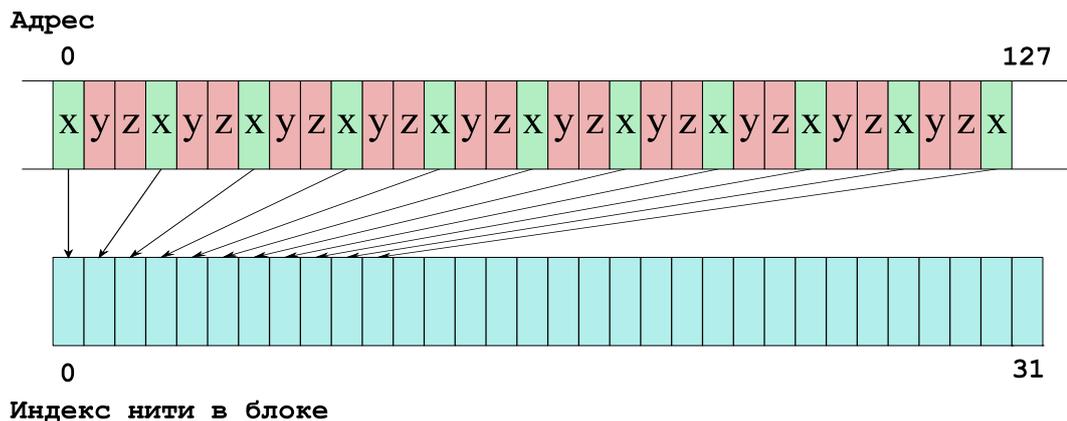


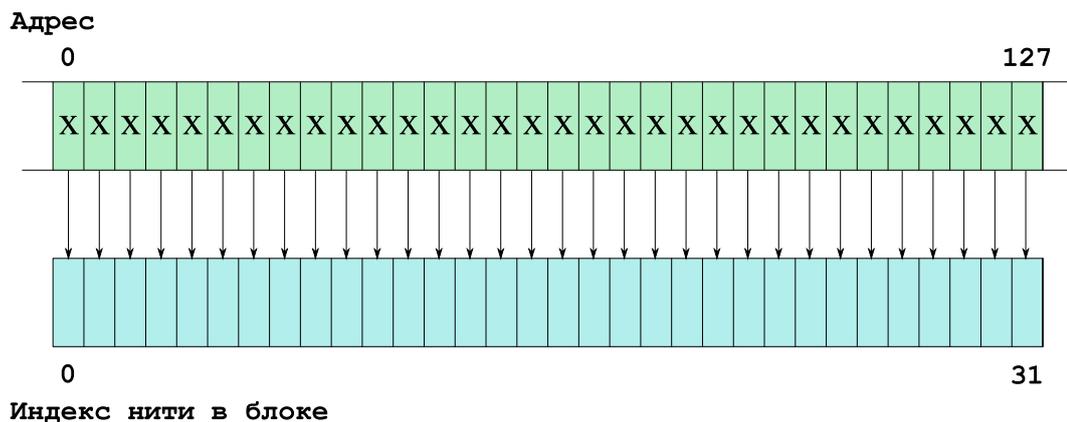
Рисунок 2.10 — Конфигурация сетки для параллельного расчёта

Например, в случае использования одинарной точности для хранения координат необходимо $3 \times 4 = 12$ байт памяти. Таким образом, для удовлетворения условия объединения запросов следует использовать 4-х байтные слова. При использовании двойной точности объём данных составляет 24 байта, что приводит к необходимости использования 8-ти байтных слов. С практической точки зрения это означает покомпонентное разбиение исходных массивов координат и скоростей: вместо одного массива трёхмерных данных будем использовать три

отдельных массива в глобальной памяти – X , Y и Z , по одному на каждую компоненту. На рисунке 2.11.а представлена схема доступа к массиву чисел одинарной точности, содержащему все три компоненты данных, очевидно, в этом случае последовательный доступ к памяти с допустимым размером слова невозможен. На рисунке 2.11.б доступ нитей к массиву, содержащему только одну компоненту X , выровнен, что позволяет объединять запросы в одну транзакцию.



а



б

Рисунок 2.11 — Доступ к массивам данных в глобальной памяти: а — без возможности объединения запросов; б — с возможностью объединения запросов

Шаг 2. Определение индекса нити в сетке.

Обозначим за i и $threadIndex$ глобальный индекс в сетке и локальный индекс нити соответственно. Тогда индекс i определяется следующим образом:

$$i = blockIndex \times blockSize + threadIndex,$$

где, *blockIndex* — индекс блока в сетке, а *blockSize* — его размер.

Шаг 3. Подготовка данных.

Каждая *i*-ая нить производит расчёт парных взаимодействий *i*-ой частицы со всеми остальными в цикле, следовательно, координаты этой частицы будут использоваться для расчёта расстояний на каждой итерации цикла. В этой связи, необходимо обеспечить доступ к этим данным, расположенным в глобальной памяти, с минимальными задержками. Для этого координаты *i*-ой частицы покомпонентно читаются из глобальной памяти в локальную переменную нити.

Для хранения вектора силы, действующей на *i*-ую частицу, инициализируется локальная переменная *F* с нулевым значением.

Также на этом шаге необходимо инициализировать два массива в разделяемой памяти. Первый массив *Coords*[*blockSize*] используется для временного хранения координат частиц, его размер равен размеру блока нитей, а тип элементов – трёхмерный вектор (*float3/double3*). В отличие от глобальной памяти, особая организация доступа к разделяемой памяти не требуется. Вторым массивом *Pot*[*blockSize*] нужен для временного хранения значений потенциала, его размер равен размеру блока нитей, а тип элементов – вещественный (*float/double*). Перед использованием этого массива его элементы следует обнулить, для этого каждая нить записывает ноль в соответствующий её локальному индексу элемент. После этого необходимо дождаться выполнения этой инструкции всеми нитями блока, выполнив специальную команду синхронизации.

Шаг 4. Цикл расчёта взаимодействий по всем частицам.

Расчёт парных взаимодействий *i*-ой частицы со всеми остальными разделяется на части, в каждой из которых обрабатывается определённое количество

взаимодействий, равное размеру блока нитей. Пусть k – номер обрабатываемой части, возьмем первую часть ($k = 1$):

- 4.1 Если значение $k \times blockSize$ превосходит количество частиц переходим к шагу 4.7, иначе выполняем покомпонентное чтение координат k -ой части обрабатываемых частиц и их запись во временный массив *Coords* в разделяемой памяти, после чего нити должны быть синхронизированы. В каждой нити с локальным индексом *threadIndex* производятся три последовательных запроса к глобальной памяти:

$$\begin{aligned} Coords[threadIndex].x &= X[k \times blockSize + threadIndex], \\ Coords[threadIndex].y &= Y[k \times blockSize + threadIndex], \\ Coords[threadIndex].z &= Z[k \times blockSize + threadIndex]. \end{aligned}$$

Каждый запрос будет объединён с запросами других нитей в одну транзакцию.

- 4.2 Обозначим за j индекс частицы, для которой будем рассчитывать взаимодействие с i -ой частицей, и возьмём первую частицу k -ой части:
 $j = (k - 1) \times blockSize + 1$;
- 4.3 Проверяем следующие условия: индекс j не должен быть равен индексу i , оба индекса должны быть меньше либо равны общему количеству частиц. Последнее условие вытекает из неравенства количества частиц и количества нитей. Если все условия выполнены переходим к шагу 4.4, в противном случае – к шагу 4.6;
- 4.4 Учёт периодических граничных условий и определение расстояния r_{ij} между i -ой и j -ой частицами с учётом граничных условий. Координаты j -ой частицы хранятся в элементе массива *Coords* с индексом $j - (k - 1) \times blockSize$. Если расстояние r_{ij} превышает значение радиуса обрезания, переходим к шагу 4.6;
- 4.5 Расчёт значения потенциала межчастичного взаимодействия. Параметры потенциала и типы частиц считываются из константной памяти. Половина значения потенциала добавляется к значению $Pot[threadIndex]$. Также на этом шаге рассчитывается вектор силы, действующей на i -ую частицу со стороны j -ой частицы, и складывается с вектором F ;

- 4.6 Значение индекса j увеличивается на единицу, если при этом новое значение j превосходит $k \times blockSize$ увеличиваем k на единицу и переходим к шагу 4.1, в противном случае переходим к шагу 4.3;
- 4.7 Дожидаемся синхронизации всех нитей блока;
- 4.8 Выполняем покомпонентную запись вектора F в ячейки массивов в глобальной памяти, соответствующие индексу i ;
- 4.9 Суммируем элементы массива Pot , для этого можно использовать алгоритм параллельной редукции, описанный в [127];
- 4.10 Выход из цикла

Шаг 5. Завершение итерации основного цикла.

- 5.1 Расчёт новых координат и скоростей частиц в соответствии с алгоритмом Верле, описанным в §1.2. Все необходимые данные содержатся в глобальной памяти устройства. Каждая нить рассчитывает координаты и скорости одной частицы. Доступ к трёхмерным данным, расположенным в глобальной памяти, как и прежде, осуществляется покомпонентно;
- 5.2 Получение макроскопических параметров системы. В случае необходимости, данные, необходимые для расчёта макроскопических параметров (например, кинетической энергии моделируемой системы), можно получить, считав их из памяти устройства в оперативную память ЭВМ. Также можно воспользоваться алгоритмом параллельной редукции для их суммирования на графическом процессоре;
- 5.3 Копирование координат и скоростей частиц из памяти графического процессора и их запись в файл;
- 5.4 Увеличение счётчика итераций основного цикла на единицу. Если значение счётчика не достигло заданного значения, запускаем следующую итерацию и переходим к шагу 2, в противном случае завершаем расчёт

Представленный алгоритм опубликован в работе [12] и реализован в виде программы для операционных систем семейства *Linux*. Программа написана на языке *C++* и для её запуска необходим графический процессор поддержива-

ющий технологию *CUDA*, а также установленный драйвер. Актуальный список поддерживаемых процессоров представлен в [129]. Результаты анализа производительности разработанной программы, а также описание её работы подробно изложены в приложении А.2. В приложении Б представлена копия свидетельства о государственной регистрации [22].

Глава 3. Структура нанокластеров на основе оксида магния

Оксид магния является соединением с ионным типом связи, экспериментальному и теоретическому исследованию которого посвящено множество работ [5; 130–132]. Опубликованные данные позволяют воспроизводить эксперименты по моделированию кристаллизации этого материала, а также оценить корректность полученных результатов. В связи с этим модели на основе оксида магния представляются удобными объектами для апробации разработанного метода анализа атомной структуры.

Моделирование процесса кристаллизации кластеров MgO проводилось методом молекулярной динамики. В расчётах использовался потенциал в форме Борна-Майера-Хиггинса:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.1)$$

В таблице 4 представлены значения параметров полуэмпирических потенциалов взаимодействия A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} , которые были использованы при проведении МД-экспериментов [133; 134].

Таблица 4 — Параметры потенциалов взаимодействия, использованные при моделировании кластеров на основе MgO , обсуждаемых в главе 3.

	A_{ij} , эВ	ρ_{ij} , Å	C_{ij} , эВ·Å	q_1	q_2
Mg-Mg	0.00	0.3344	0.00	+2	+2
Mg-O	2214.39	0.2756	4.45	+2	-2
O-O	22764.30	0.1490	22.88	-2	-2

3.1 Исследование процесса кристаллизации кластера на основе оксида магния

Для моделирования процесса кристаллизации было построено 250 стартовых конфигураций, состоящих из 500 атомов магния и 500 атомов кислорода, что соответствует составу MgO . Каждая стартовая конфигурация представляла собой

набор атомов, случайно распределённых в кубическом объёме со стороной 35\AA . Единственное ограничение, накладываемое на взаимное расположение частиц, заключается в том, что расстояние между двумя любыми атомами не должно быть меньше 1.5\AA .

Каждый 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 образом, поверхность кластера могла принимать энергетически наиболее выгодную форму. Во всех модельных экспериментах радиус обрезания потенциала был равен 70\AA , что позволило учесть взаимодействие каждого атома со всеми остальными атомами моделируемой системы. Один временной шаг соответствовал 10^{-15} с. модельного времени, всего было рассчитано 100 000 шагов. В ходе эксперимента происходило зарождение центров кристаллизации с дальнейшим ростом новой фазы по всему объёму кластера.

На рисунке 3.1 представлена стартовая конфигурация одного из модельных кластеров (а) и кристаллизовавшегося кластера (б), полученного в результате МД-эксперимента после 100 000 шагов.

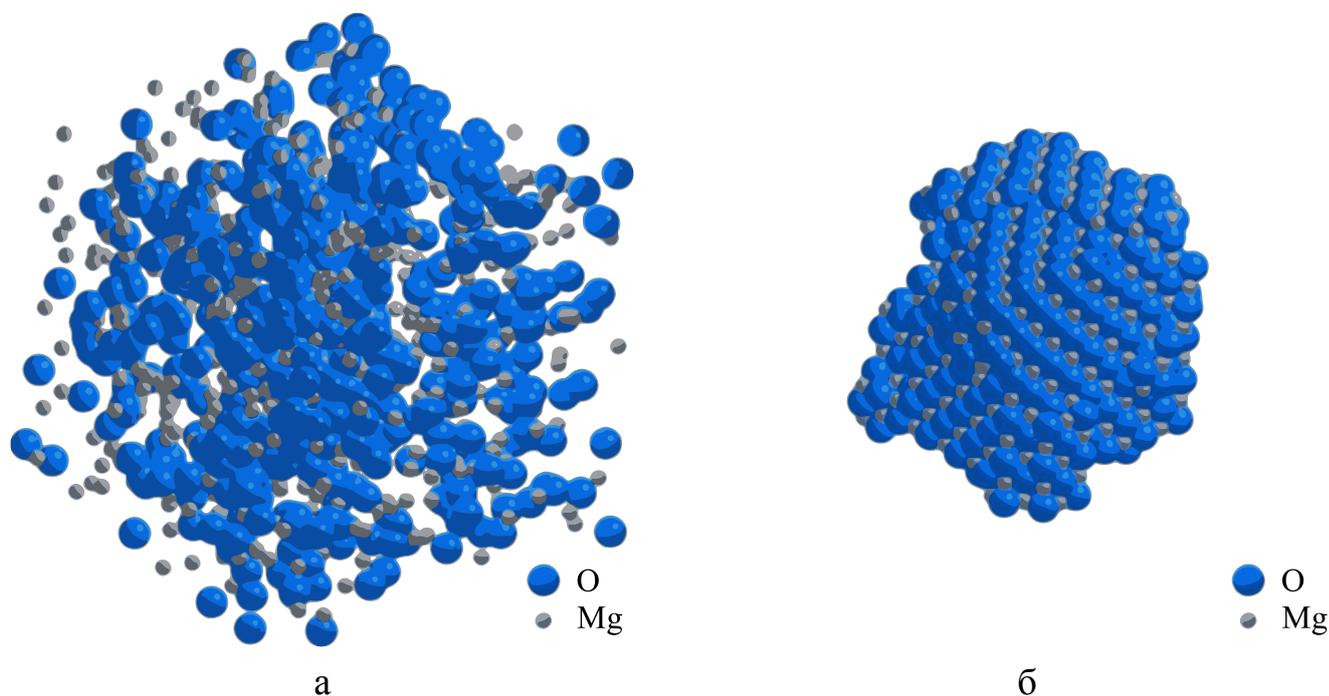


Рисунок 3.1 — Атомные конфигурации модельного кластера: а – исходное состояние; б – конечное состояние.

Через каждые 500 шагов МД-эксперимента производился поиск координационных многогранников атомов магния, строился граф, описывающий их взаимное расположение, и рассчитывались его топологические инварианты. В каче-

стве шаблона поиска был взят правильный октаэдр с длиной ребра равной 2.83\AA , в центре которого находится атом магния, а в вершинах – атомы кислорода. При этом параметр ε , определяющий максимальное отклонение расстояний, был принят равным 0.5\AA , что позволило учесть тепловые колебания атомов. Рёбра графа взвешивались в соответствии с количеством общих вершин у соединённых полиэдров: ребро с весом 1 соответствует соединению через общую вершину, ребро с весом 2 – соединению через общее ребро двух многогранников.

На рисунке 3.2 представлены результаты анализа атомной структуры одного из исследуемых кластеров, полученные с помощью разработанной методики (§2.2). Приведены зависимости значений топологических инвариантов графа в сравнении с кривой потенциальной энергии.

Графики средних степеней вершины графа по различным весам представлены на рисунке 3.2а. Средняя степень вершины по рёбрам с весом, равным 1, отражает количество соседних многогранников, имеющих только одну общую вершину. Средняя степень вершины по рёбрам с весом, равным 2, отражает количество соседей по общему ребру. Для кристаллизовавшегося кластера значения этих инвариантов равны 4 и 8.5 соответственно при максимально возможных – 6 и 12 (количество вершин и рёбер октаэдра). Эти топологические характеристики чувствительны к соотношению доли поверхностных октаэдров к доле объёмных, а также к степени упорядоченности ближнего окружения атомов, с чем связаны колебания в начале эксперимента. Однако, после 15 000 шагов наблюдается скачкообразный рост значений обоих индексов, останавливающийся, не доходя до 30 000 шагов. Темп падения потенциальной энергии системы на этом промежутке времени так же возрастает, что свидетельствует о существенных изменениях в структуре моделируемого объекта – кристаллизации.

Также на графике 3.2а можно видеть, что средняя степень вершины по весу 2 возрастает быстрее, чем средняя степень по весу 1, что свидетельствует о равномерном росте кристаллической фазы по направлениям кристаллографических осей.

На рисунке 3.2б в сравнении с кривой потенциальной энергии представлены кривые порядка максимальной компоненты графов, построенных для структурных элементов различных типов (рис. 3.4): координационных многогранников атомов *Mg* (октаэдров) и гексаэдрических конфигураций атомов *Mg* и *O* (гек-

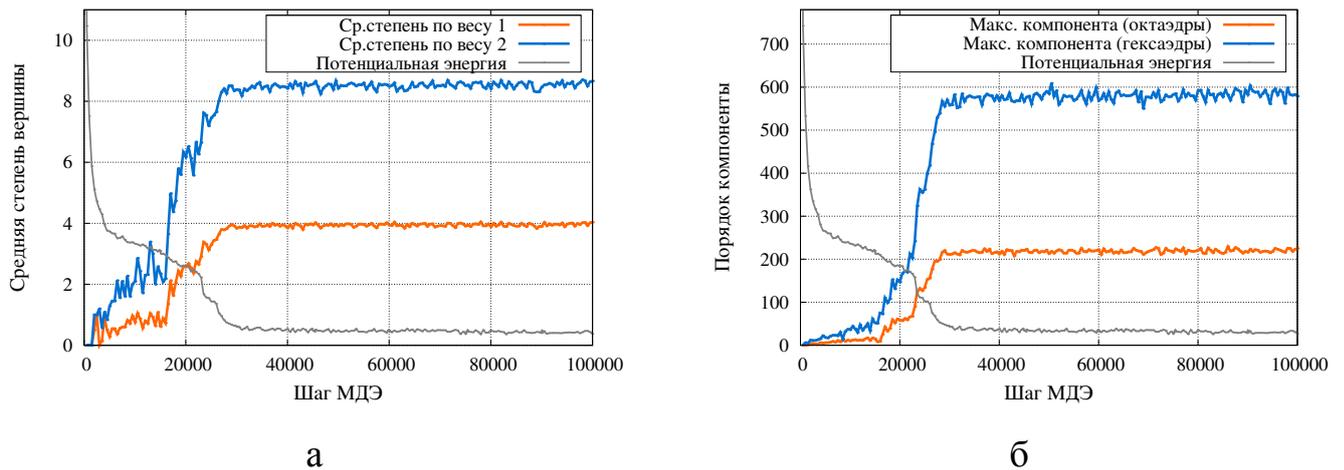


Рисунок 3.2 — Зависимость значений инвариантов от числа шагов МД-эксперимента: *а* – средняя степень вершины; *б* – порядок наибольшей компоненты графа

саэдров). Этот инвариант отражает количество координационных многогранников, связанных друг с другом в непрерывную сеть. На графике значительно чётче видны временные границы процесса кристаллизации. Более того, порядок максимальной компоненты графа коррелирует со значением потенциальной энергии системы, линейный коэффициент корреляции Пирсона для полученных наборов значений равен -0.94 , то есть, эти показатели линейно зависимы. На рисунке 3.3 представлена диаграмма рассеяния этих величин.

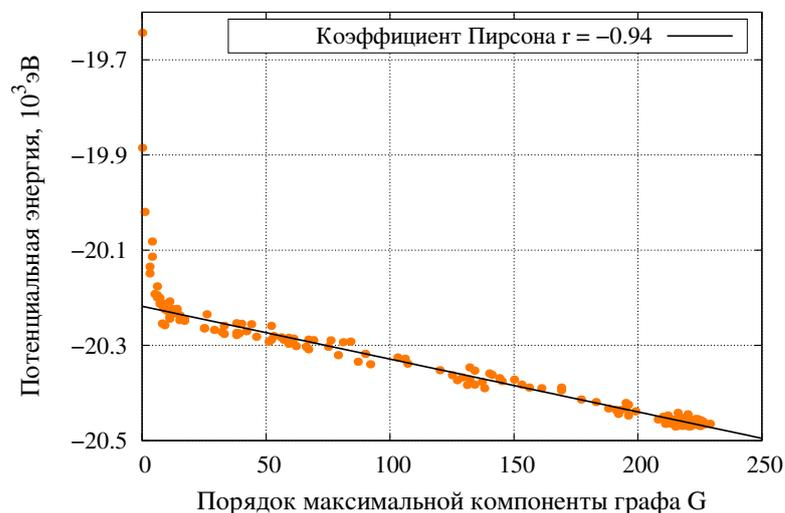


Рисунок 3.3 — Диаграмма рассеяния значений потенциальной энергии и порядка максимальной компоненты

В ходе каждого из 250 проведённых МД-экспериментов образовывался упорядоченный кластер, имеющий правильную решётку типа $NaCl$ – две ГЦК подрешётки из катионов и анионов, сдвинутых друг относительно друга на половину телесной диагонали элементарной ячейки. Из-за небольших размеров моделиру-

емых объектов рост кристалла всегда происходил из одного центра кристаллизации, а соответствующая ему компонента связности являлась максимальной и содержала не менее половины всех вершин графа.

Вместо исследования топологии соединения координационных многогранников магния, представляющих собой октаэдры, можно перейти к рассмотрению более компактных структурных элементов. В качестве такой конфигурации можно взять систему, состоящую из 4 атомов магния и 4 атомов кислорода, расположенных в вершинах куба (гексаэдра) таким образом, чтобы в смежных вершинах находились разнотипные атомы. При этом сторона куба равна межатомному расстоянию $Mg-O$ в равновесном кристалле — 2.1Å [132]. В отличие от октаэдров, соединяющихся через общее ребро с образованием тетраэдрических пустот, гексаэдрические конфигурации соединяются через общую грань, плотно заполняя пространство без образования пустот. На рис. 3.4 схематично изображены обе конфигурации.

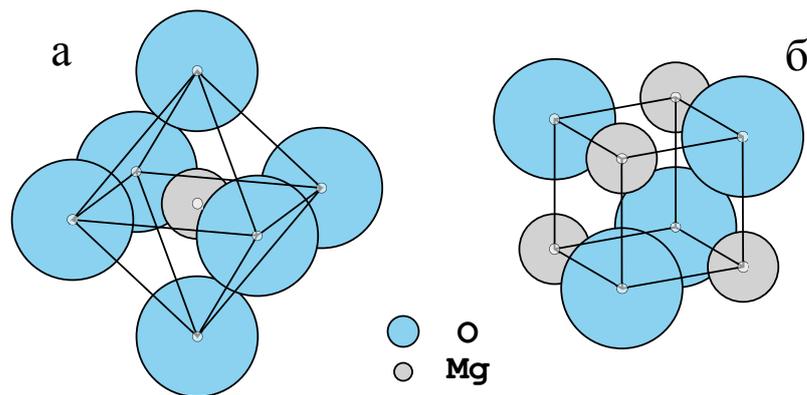


Рисунок 3.4 — Структурные элементы в кристаллических кластерах MgO : а – координационный многогранник атома Mg ; б – гексаэдрическая конфигурация атомов Mg и O

В среднем в кристаллизовавшихся кластерах количество гексаэдрических структурных элементов превосходило количество координационных многогранников атомов магния в 2.64 раза. Поэтому рассмотрение более компактных конфигураций атомов в качестве структурных элементов позволяет увеличить объём выборки и, как следствие, повысить точность статистической обработки полученных результатов. Например, в ходе исследования была обнаружена взаимосвязь между удалённостью структурного элемента от центра масс кластера и центральностью по близости соответствующей этому элементу вершины графа. При построении графа на основе информации о координационных многогранниках (октаэдрах) линейный коэффициент корреляции Пирсона для этих параметров соста-

вил -0.89 , а для графа, построенного на основе информации о кубических конфигурациях, достиг значения -0.98 .

Анализ графов, построенных для октаэдрических и гексаэдрических структурных элементов показал, что в целом поведение топологических инвариантов не зависит от выбора типа структурного элемента, о чём свидетельствуют кривые порядка максимальной компоненты на рисунке 3.2б. Однако, выбор гексаэдральных элементов является более предпочтительным при рассмотрении процесса кристаллизации MgO в силу того, что он позволяет собрать лучшую статистику на одних и тех же исходных данных.

Дополнительно было оценено количество структурных элементов различных типов, содержащихся в поверхностном слое толщиной 5Å , а также зависимость этого количества от размеров кластера после завершения процесса кристаллизации. Для этого был проведён ряд аналогичных МД-экспериментов, но с количеством частиц в стартовых конфигурациях варьировавшимся от 100 до 10 000. В каждом случае кристаллизовавшийся кластер также имел форму куба со стороной a от 6 до 45Å соответственно. При этом принадлежность элемента к поверхностному слою определялась по степени соответствующей вершины: если степень вершины меньше максимальной возможной, то структурный элемент считается находящимся в поверхностном слое. Однако такая оценка является достаточно грубой и не учитывает дефектов кристаллической структуры.

На рисунке 3.5 представлена зависимость доли поверхностных структурных элементов от длины стороны кубического кластера. Видно, что относительное количество поверхностных элементов убывает с увеличением стороны куба a в соответствии с гиперболическим законом, что, в общем, согласуется с изменением значения отношения площади поверхности идеального куба к его объёму, равного $6/a$. Таким образом, на основе информации о степенях вершин рассматриваемых графов получаем список атомов, лежащих на поверхности кристаллического кластера.

Результаты большей части проведённых экспериментов по кристаллизации кубических кластеров на основе MgO , содержащих от 100 до 10 000 атомов, качественно соответствуют результатам эксперимента, описанного выше. Исключения составляют случаи, когда в ходе МД-эксперимента формировалось несколько

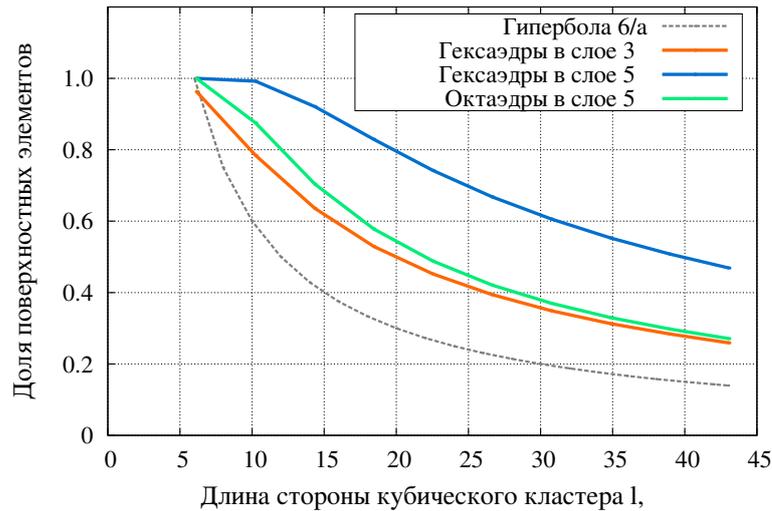


Рисунок 3.5 — Зависимость количества поверхностных структурных элементов от длины стороны кубического кластера MgO .

центров кристаллизации. Результаты исследования таких поликристаллических моделей представлены в разделе 3.2.

3.2 Исследование поликристаллических моделей кластеров на основе оксида магния

Более интересным представляется исследование структуры кластеров, содержащих несколько кристаллических областей, которые срастаются друг с другом под разными углами. Некоторое количество таких кластеров было получено в ходе МД-экспериментов, описанных в §3.1, когда рост кристаллической фазы происходил из двух центров кристаллизации. Однако доля кластеров, обладающих поликристаллической структурой, была относительно мала и составляла всего 3.5% от общего числа сформированных объектов. Кроме того, соотношение количеств атомов, принадлежащих различным кристаллитам, колебалось в широких пределах. Часто образовывались конфигурации, в которых до 90% атомов принадлежало одной кристаллической области, в то время, как оставшаяся часть атомов находилась в поверхностном слое.

3.2.1 Модели с двумя кристаллическими зародышами

Для получения большего количества кластеров с более равномерным распределением атомов по кристаллитам было сформировано 200 стартовых конфигураций. Каждая конфигурация представляла собой случайно распределённые в сферическом объёме с радиусом 20\AA атомы Mg и O в равном стехиометрическом соотношении, внутри которого были расположены два кристаллических зародыша MgO сферической формы с радиусом 8\AA . Минимальное допустимое расстояние между атомами полагалось равным 2\AA . Внедрение сферических зародышей производилось с предварительным удалением частиц из исходной системы таким образом, чтобы в формируемом кластере минимальное межатомное расстояние также было не меньше 2\AA . При этом общее количество частиц в системе в среднем составляло 4000. Нарушения электронейтральности совокупной системы атомов, вызываемые внедрением зародышей, компенсировались удалением ионов преобладающего типа из областей, прилегающих к границам зародышей. В силу равномерности случайного распределения атомов в исходной сферической конфигурации удаление избыточных зарядов носило единичный характер. Каждый кластер помещался в центр модельного объёма в виде куба со стороной 100\AA . Радиус обрезания потенциала был выбран равным 49\AA . Для каждого кластера было рассчитано 100 000 временных шагов.

В ходе каждого эксперимента образовывались две кристаллические области. При этом отношение объёма большей области к объёму меньшей не превосходило 1.62. Через каждые 500 шагов МД-эксперимента производился поиск октаэдрических и гексаэдрических структурных элементов с параметром ε , определяющим допустимое отклонение расстояний, равным 0.5\AA . Взаимное расположение найденных структурных элементов описывалось двумя графами: $G_{\text{окт}}$ - для координационных многогранников Mg (рис.3.4а) и $G_{\text{куб}}$ - для гексаэдрических конфигураций (рис.3.4б). Как и ранее вес ребра графа определялся количеством общих атомов у соответствующих структурных элементов. Затем из графа $G_{\text{куб}}$ были удалены рёбра с весами 1 и 2, соответствующие соединению гексаэдрических элементов через вершины и рёбра, а из графа $G_{\text{окт}}$ - с весом 1, что соответствовало соединению октаэдров через вершины. Эта информация не яв-

ляется критически важной для анализа структуры кристаллических областей, но требует дополнительного времени, необходимого для её обработки.

На рис.3.6 представлена одна из стартовых конфигураций (а) и соответствующие графы $G_{\text{куб}}$ (б) и $G_{\text{окт}}$ (в). Цветом обозначены кристаллические зародыши и соответствующие им компоненты связности построенных графов.

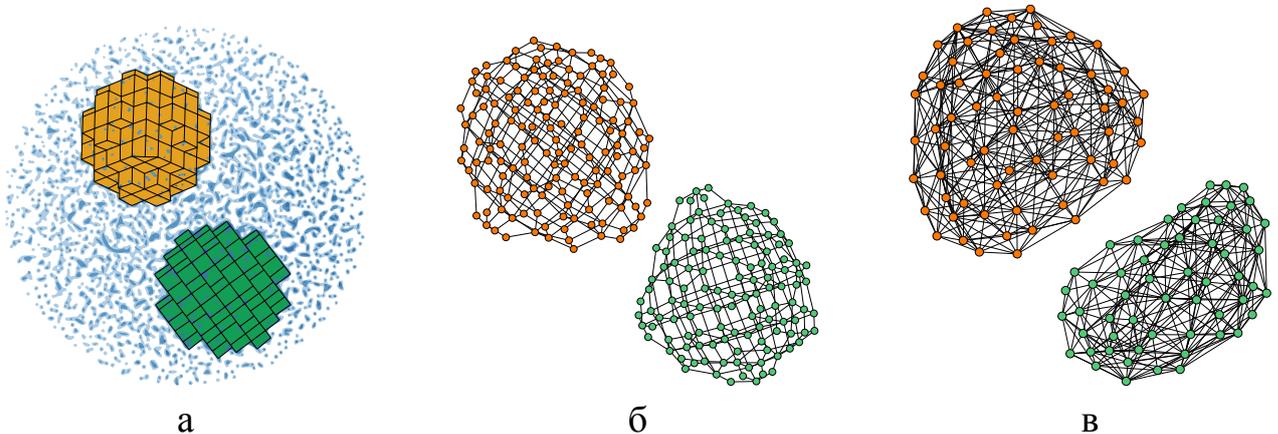


Рисунок 3.6 — Исходный кластер MgO (а) с двумя кристаллическими зародышами (выделены цветом) и соответствующие графы: $G_{\text{куб}}$ (б) и $G_{\text{окт}}$ (в), каждый из которых содержит две связанных компоненты.

До начала эксперимента каждый граф содержал ровно две связанные компоненты, каждая из которых соответствовала одному из кристаллических зародышей. Несмотря на это сходство графы $G_{\text{куб}}$ и $G_{\text{окт}}$ отличались не только по количеству вершин и рёбер, но и по структуре. В таблице 5 представлены средние значения некоторых топологических инвариантов этих графов по всем построенным стартовым конфигурациям. Видно, что граф $G_{\text{окт}}$ значительно плотнее графа $G_{\text{куб}}$, что могло бы свидетельствовать о большей чувствительности значений его топологических инвариантов к различным дефектам решётки, а также к форме поверхности кристаллических областей. Однако, меньшая плотность графа $G_{\text{куб}}$ компенсируется бóльшими абсолютными количествами вершин и рёбер. Например, при удалении из внутреннего объёма кристаллической области одного катиона Mg порядок графа $G_{\text{окт}}$ снижается на единицу, а его размер - на 12. При удалении аниона O порядок $G_{\text{окт}}$ снижается на 4, а размер - на 44. Вне зависимости от типа иона в аналогичной ситуации порядок $G_{\text{куб}}$ падает на 4, а размер - на 20, что с учётом равных количеств ионов обоих типов позволяет предполагать одинаковый характер поведения значений топологических инвариантов обоих графов.

Также для каждого структурного элемента была определена тройка векторов (u_i, v_i, w_i) (i - индекс элемента и соответствующей ему вершины графа), ха-

Таблица 5 — Значения некоторых топологических инвариантов графов $G_{\text{куб}}$ и $G_{\text{окт}}$, описывающих атомную структуру стартовой конфигурации

Название инварианта	$G_{\text{куб}}$	$G_{\text{окт}}$
Количество вершин (порядок)	272	125
Количество рёбер (размер)	610	497
Количество компонент	2	2
Рёберная плотность	0.017	0.064
Средняя степень вершины	4.485	7.952

рактически характеризующая его пространственную ориентацию. Для этого сначала был зафиксирован произвольный вектор d_0 . Для октаэдра вектор u_i выбирается из векторов, соединяющих его центр и одну из вершин, таким образом, чтобы угол между u_i и d_0 был минимален. Вектор v_i выбирается из перпендикуляров, опущенных из оставшихся вершин, как и ранее угол между u_i и d_0 должен быть минимален. Оставшийся вектор w_i есть одна из двух нормалей к плоскости, компланарной векторам u_i и v_i , а именно та, угол между которой и вектором d_0 минимален. Для гексаэдров векторы u_i , v_i и w_i определяются аналогично за исключением того, что вместо вершин многогранника используются центры его граней. Далее векторы u_i , v_i и w_i нормируются. Таким образом, каждому структурному элементу ставится в соответствие ортонормированная тройка векторов.

Относительная ориентация двух структурных элементов с ориентациями, заданными тройками (u_i, v_i, w_i) и (u_j, v_j, w_j) , описывается с помощью матрицы поворота:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix},$$

элементы которой, в свою очередь, определяются из уравнений:

$$u_j = A \cdot u_i, v_j = A \cdot v_i, w_j = A \cdot w_i.$$

Тогда величина угла поворота θ выражается через элементы матрицы A формулой [135]:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{a_{11} + a_{22} + a_{33}}{2} \right). \quad (3.2)$$

Для каждой кристаллической области можно определить её собственную пространственную ориентацию, характеризующуюся тройкой векторов

(u_{cp}, v_{cp}, w_{cp}) , каждый из которых соответственно равен среднему направлению векторов u_i , v_i и w_i по всем структурным элементам, принадлежащим этой области. Отклонения векторов u_i , v_i и w_i от средних направлений u_{cp} , v_{cp} и w_{cp} обусловлены тепловыми колебаниями атомов, а также дефектами кристаллической решётки.

На рисунке 3.7 схематически изображён результат одного из проведённых МД-экспериментов. Хорошо видны две области с различной ориентацией структурных элементов. Контуром выделена краевая дислокация, отклоняющая векторы u_i , v_i и w_i окружающих элементов.

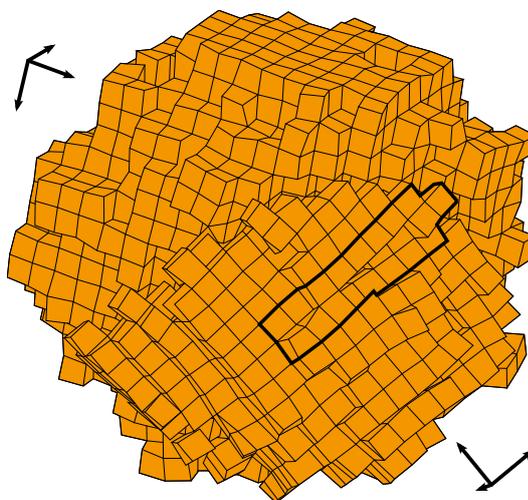
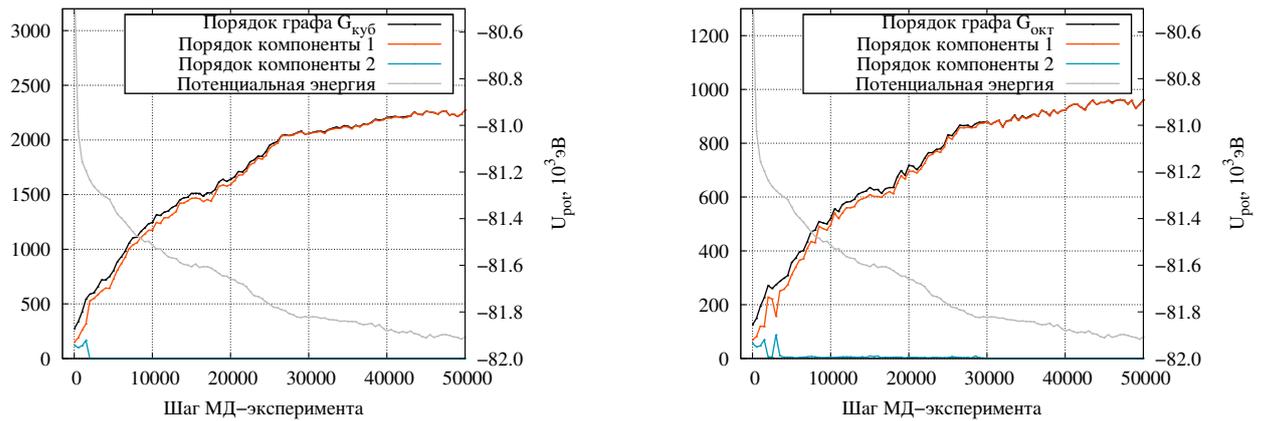


Рисунок 3.7 — Кристаллизовавшийся кластер MgO , стрелками показаны направления векторов u_{cp} , v_{cp} и w_{cp} двух кристаллических областей, контуром выделена краевая дислокация

Так как рост кристаллической фазы происходил из двух центров, структура каждого кластера представляет собой совокупность упорядоченных областей (кристаллитов) «сросшихся» под углом друг к другу. Внутри каждой области форма структурных элементов близка к форме правильного многогранника, а соответствующий ей подграф обладает свойством однородности, при этом степень каждой вершины этого подграфа максимальна и равна 6 для $G_{куб}$ и 12 для $G_{окт}$. На границе областей форма структурных элементов сильно искажена, что затрудняет их обнаружение, и количество рёбер, соединяющих подграфы этих областей, невелико. На рисунке 3.8 представлены графики роста порядков рассматриваемых графов, а также двух его компонент связности, соответствующих двум кристаллическим областям.

Видно, что в течение первых 3000 шагов МД-эксперимента в обоих графах компоненты связности, соответствующие двум кристаллическим зародышам, со-



а

б

Рисунок 3.8 — Графики изменения порядков графов, отражающие ход процесса кристаллизации: (а) - $G_{\text{куб}}$; (б) - $G_{\text{окт}}$. Также приведены кривые для двух наибольших компонент, соответствующих кристаллическим зёрнам

единяются в одну гигантскую компоненту. После 30 000 шагов оба графа становятся связными, что видно по равенству порядков графа и компоненты 1. Также видно, что поведение соответствующих друг другу кривых в целом совпадает. Пик в районе 3000 шагов МД-эксперимента на кривых порядков компонент графа $G_{\text{окт}}$ (рис. 3.8б) обусловлен выбором значения параметра ε . В результате тепловых колебаний один из октаэдров, лежащих на границе двух кристаллических областей, был настолько деформирован, что его обнаружение стало невозможным с текущим значением ε , равным 0.5\AA . При этом вершина графа $G_{\text{окт}}$, соответствовавшая этому октаэдру, являлась шарниром, то есть её удаление привело к разделению компонент связности графа, чем и был вызван этот пик.

Исследование k -ядер¹ рассматриваемых графов также даёт лишь грубую оценку формы кристаллитов. Это связано с тем, что значительная часть многогранников находится на поверхности кристаллитов, а соответствующие им вершины имеют высокие степени. Например, средние степени вершин, соответствующих поверхностным элементам, равны 4.15 и 8.19 по всем построенным графам $G_{\text{куб}}$ и $G_{\text{окт}}$ соответственно. Поэтому при $k < \max(\deg(v))$ каждый из рассматриваемых графов имеет лишь одно k -ядро, то есть выделить подграфы, соответствующие кристаллитам, можно, положив $k = \max(\deg(v))$. Однако, при этом теряется информация о поверхностных структурных элементах.

¹ k -ядро – максимальный подграф, степени вершин которого не меньше k

Таким образом, дальнейшее, более детальное, исследование процесса кристаллизации рассматриваемых кластеров и их структуры посредством анализа компонент связности и k -ядер графов $G_{\text{куб}}$ и $G_{\text{окт}}$ не представляется возможным. В связи с этим, была предпринята попытка исследования структуры этих кластеров посредством анализа сообществ вершин рассматриваемых графов.

Выявление сообществ производилось с помощью алгоритма [116; 117], описанного в п.2.2.3. Алгоритм основан на удалении рёбер с максимальным значением индекса центральности, а результатом его работы является иерархия разбиений, отражающая полную структуру сообществ графа. Для выбора адекватного разбиения графов на сообщества, соответствующие кристаллитам, вводится дополнительное условие: процесс удаления рёбер останавливается, если следующее удаляемое ребро инцидентно вершинам с максимальными возможными степенями, равными 6 и 12 для графов $G_{\text{куб}}$ и $G_{\text{окт}}$ соответственно. Такая ситуация возникает в случае, если эти вершины соответствуют структурным элементам одного кристаллита, и дальнейшее разбиение на более мелкие сообщества не требуется.

В итоге, каждое сообщество вершин графа соответствовало одной из областей модельного кластера (кристаллиту) с единой пространственной ориентацией элементов, характеризующейся векторами $u_{\text{ср}}$, $v_{\text{ср}}$ и $w_{\text{ср}}$ равными средним направлениям векторов u_i , v_i и w_i по всем элементам соответствующей области. Таким образом, пользуясь формулой (3.2), для каждого элемента в пределах одной области можно рассчитать угол его разориентировки θ_i . Случай, когда угол разориентировки θ_i некоторого элемента, отнесённого к одной кристаллической области, превосходит угол разориентировки $\tilde{\theta}_i$ этого элемента относительно другой кристаллической области, считается ошибкой разбиения, а соответствующая вершина помечается. Таким образом, «качество» разбиений определялось отношением количества помеченных вершин к порядку графа.

За счёт деформированности структурных элементов, степень которой оценивалась с помощью индекса $I_{\text{деф}}$ по формуле (2.1), максимальные значения θ_i достигали $10\text{--}12^\circ$. Элементы со значениями индекса $I_{\text{деф}}$, превосходящими $0.5 \cdot I_{\text{деф}}^{\text{max}}$, где $I_{\text{деф}}^{\text{max}}$ - максимальное значение индекса деформированности по всем элементам кластера, при оценке результатов разбиения не учитывались, так как определение их пространственной ориентации описанным способом затруднительно, а их количество в рассматриваемых кластерах не превосходило 3%. Таким образом,

максимальное значение угла θ_i без учёта сильно деформированных структурных элементов по всем построенным кластером составило $2 - 3^\circ$.

На рисунке 3.9 представлены результаты выявления сообществ вершин в графах $G_{\text{куб}}$ и $G_{\text{окт}}$, построенных для одного из кристаллизовавшихся кластеров. Слева изображены построенные графы, а справа – структура исследуемого кластера в виде совокупностей структурных элементов обоих типов. Цветом обозначены сообщества вершин и соответствующие им кристаллические области. Очевидно, вершины, инцидентные рёбрам между сообществами, соответствуют многогранникам, находящимся в непосредственной близости к границе между кристаллитами. Таким образом, множество всех атомов моделируемой системы можно разбить в соответствии с их принадлежностью к структурным элементам на три группы. К первым двум группам будут относиться частицы, принадлежащие многогранникам, соответствующим вершинам одного сообщества, а к третьей группе – атомы, принадлежащие структурным элементам, соответствующие вершинам из различных сообществ. Получение списка атомов третьей группы позволяет исследовать границу между кристаллизовавшимися областями, в частности, можно рассчитать свободную энергию границы, оценить её форму и подвижность (на основе результатов МД-эксперимента).

Дополнительно было произведено выявление сообществ с помощью алгоритма, основанного на оптимизации модулярности [126]. На диаграмме (рис.3.10) сведены результаты оценки «качества» разбиений всех графов, построенных для 200 модельных кластеров. Высота столбца отражает долю кластеров, для которых при выявлении сообществ было обнаружено соответствующее количество ошибок. В среднем при использовании алгоритма, основанного на оптимизации модулярности, 1.5% вершин в полученном разбиении соответствуют элементам с неправильной ориентацией. В то же время алгоритм, основанный на удалении центральных рёбер, называемый также алгоритмом деления, позволяет разбить граф на сообщества, содержащие в среднем 0.6% таких вершин, и в данном случае оказывается более предпочтительным.

Результаты исследования чувствительности обоих алгоритмов к величине угла разориентировки θ в зависимости от параметра ε , варьируемого в пределах от 0 до $R_{Mg-O}/2 \approx 1.05\text{\AA}$, представлены в виде графика на рисунке 3.11. Для любого значения ε , меньшего $\varepsilon_{\text{крит}}$, алгоритмы позволяют получить разбиения графа,

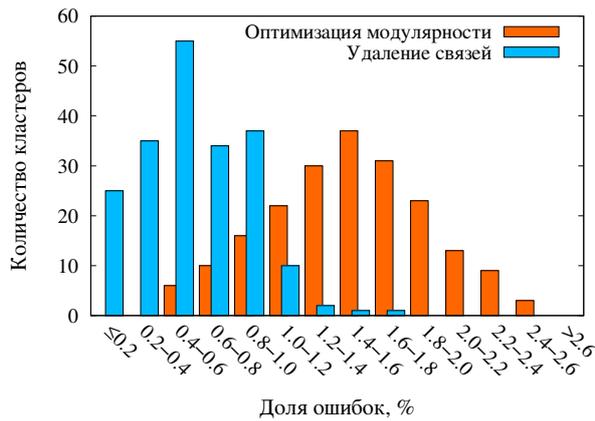


Рисунок 3.10 — Гистограммы частот появления ошибок при использовании различных алгоритмов выявления сообществ в графах.

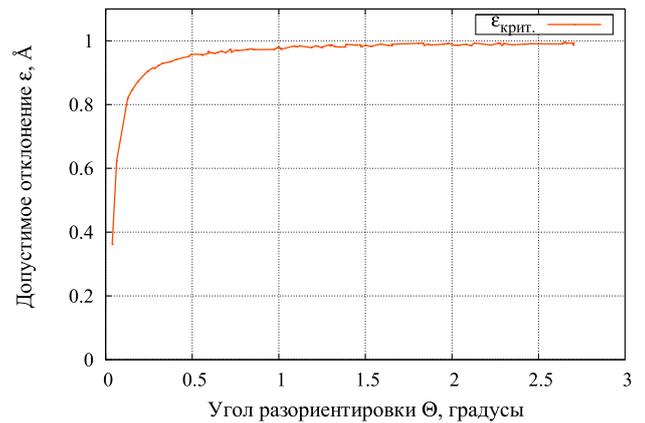


Рисунок 3.11 — Зависимость критического значения параметра ε от величины угла разориентировки θ : при $\varepsilon > \varepsilon_{\text{крит}}$ разбиение графа на сообщества теряет физический смысл.

В первом случае (рис.3.12а) точки пространства, лежащие на поверхности среза, окрашены в соответствии со значением индекса $I_{\text{деф}}$ ближайшего структурного элемента: жёлтый цвет соответствует минимальным значениям $I_{\text{деф}}$, синий - максимальным. Контуры кристаллитов (красные области) – нечёткие, как и граница между ними. Минимально искажённые элементы располагаются внутри кристаллических областей, а максимально искажённые - на поверхности.

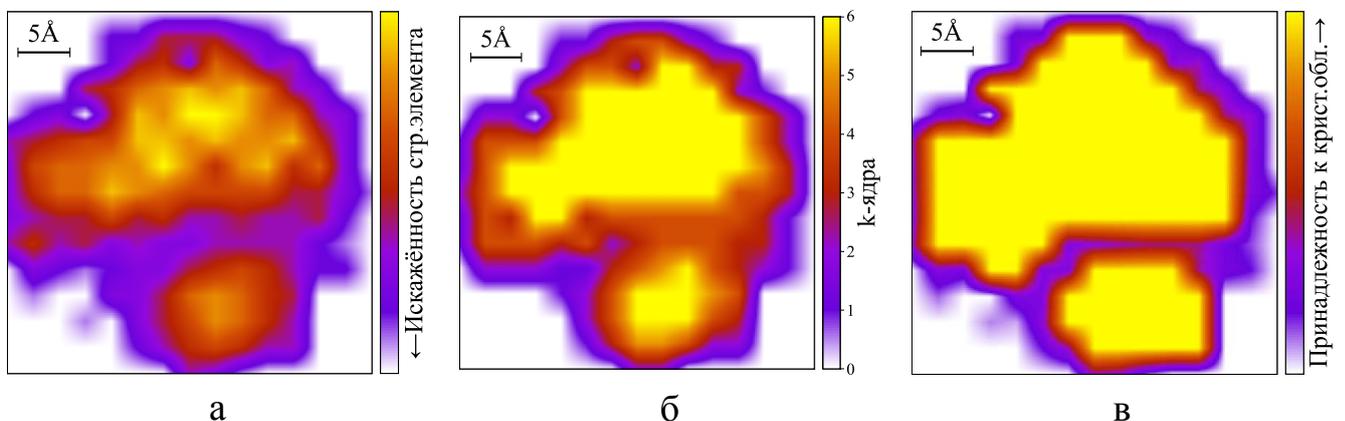


Рисунок 3.12 — Диаграммы поперечного сечения кристаллизовавшегося кластера, окрашенные в соответствии с: а - искажёчностью структурных элементов; б - принадлежностью вершин к k -ядрам; в - разбиением графа на сообщества.

Во втором случае (рис.3.12б) точки поверхности среза, принадлежащие структурному элементу, окрашиваются в соответствии с принадлежностью вершины, отнесённой к этому элементу, к определённому k -ядру графа. Очевидно, k -ядра вкладываются друг в друга с увеличением k . Жёлтым обозначены области, структура которых близка к идеальной кристаллической: каждый структурный элемент со всех сторон окружён другими элементами. Другие цвета соответств-

ют элементам, в различной степени близким к поверхности. Хорошо видны недостатки использования k -ядер для исследования кристаллитов: при уменьшении k подграфы, соответствующие кристаллическим областям, быстро соединяются, и разделение областей становится невозможным.

В третьем случае (рис.3.12в) жёлтым цветом обозначены области пространства, принадлежащие двум кристаллитам, а красным - их поверхность. Это разбиение построено на основе информации о структуре сообществ вершин рассматриваемого графа. Чёткие контуры кристаллитов позволяют точно оценить их объём и площадь поверхности. Например, для кластера, представленного на диаграммах, объёмы и площади поверхности кристаллитов равны $17\,243\text{Å}^3$, $6\,729\text{Å}^2$ и $5\,065\text{Å}^3$, $3\,554\text{Å}^2$ соответственно.

Таким образом, анализ сообществ графов, описывающих топологию соединения гексаэдрических и октаэдрических структурных элементов в модельных поликристаллических нанокластерах, позволяет достаточно точно выявлять кристаллические области вне зависимости от величины угла разориентировки. Анализируя полученные в результате разбиения подграфы, можно рассчитать площадь поверхности и объём соответствующих кристаллитов, а также получить список частиц, лежащих на границе между ними. Знание их координат даёт принципиальную возможность анализа свойств и характеристик межзёренных границ материалов на атомном уровне.

3.2.2 Поликристаллические модели

В более сложном случае рост кристаллических областей может происходить из большего количества центров кристаллизации. Для исследования структуры таких кластеров было построено 100 стартовых конфигураций, каждая из которых представляла собой случайно распределённые в сферическом объёме с радиусом 30Å 2500 атомов кислорода и 2500 атомов магния. Затем во внутреннем объёме каждого кластера было размещено от 3 до 8 случайно ориентированных кристаллических зародыша кубической формы с размерами в 4 элементарные ячейки по каждой оси. Зародыши располагались таким образом, чтобы

расстояние между центрами каждой пары было не меньше 18\AA , что гарантировало отсутствие их пересечения. Как и ранее минимальное допустимое расстояние между атомами полагалось равным 2\AA , а нарушения электронейтральности совокупной системы атомов, вызванные внедрением зародышей, компенсировались удалением ионов преобладающего типа из областей, прилегающих к границам зародышей. В итоге каждый стартовый кластер содержал в среднем 5000 атомов.

Каждый кластер помещался в центр модельного объёма в виде куба со стороной 140\AA . Радиус обрезания потенциала был выбран равным 69\AA . Для каждого кластера было рассчитано 100 000 временных шагов.

В ходе каждого эксперимента образовывалось несколько кристаллических областей различной формы и объёма. Для анализа этих областей через каждые 500 шагов МД-эксперимента производился поиск гексаэдрических структурных элементов (рис.3.4б) с параметром ε , равным 0.5\AA . Взаимное расположение найденных элементов описывалось графом G в соответствии с методикой, использовавшейся в п.3.2.1.

На рисунке 3.13 представлена одна из стартовых конфигураций (а), содержащая 5 кристаллических зародышей, а также соответствующий ей кристаллизовавшийся после 100 000 шагов МД-эксперимента кластер (б). Цветом обозначены кристаллические области, идентифицированные с помощью результатов анализа структуры сообществ графа G . Также видно наличие в кристаллизовавшемся кластере ещё одной области (рис.3.13б, окрашена сиреневым), спонтанно образовавшейся в ходе МД-эксперимента. Вероятно, её появление обусловлено взаимной ориентацией соседних кристаллитов.

На рисунке 3.14,а приведена зависимость порядков подграфов, соответствующих выявленным сообществам, от числа шагов МДЭ. Кривые отражают динамику роста внедрённых кристаллических зародышей A , B , C , D , и E , а также самопроизвольно образовавшейся области F . На графике видно, что на разных временных интервалах кривые ведут себя по-разному. Особенно хорошо это наблюдается для кривых A и B . Остановка роста значений кривой B после 20 000 шагов модельного времени связана со «столкновением» соответствующего кристаллита с кристаллитами C и E , что также подтверждается увеличением количества рёбер, связывающих вершины этих сообществ. Дальнейший рост значений этой кривой (после 36 000 шагов) обусловлен ростом кристаллической области в

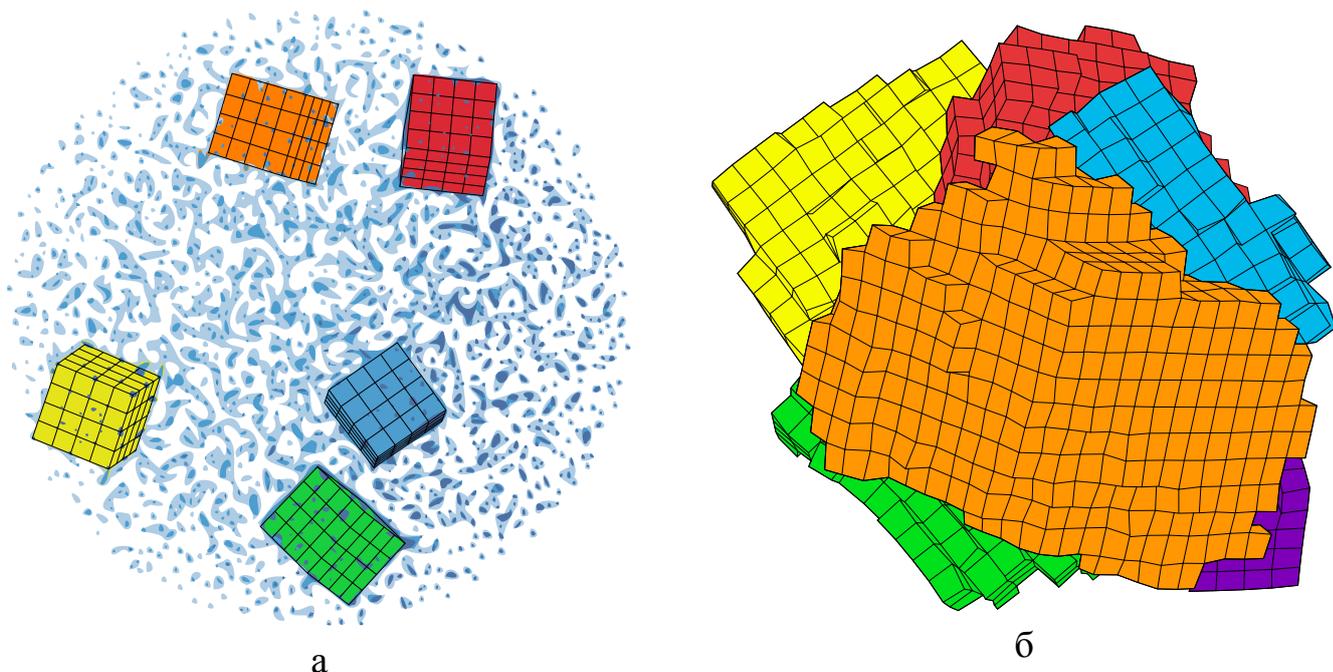


Рисунок 3.13 — Исходный (а) и кристаллизовавшийся (б) после 100 000 шагов МДЭ кластеры: цветом обозначены кристаллические области с различной пространственной ориентацией.

направлении, «свободном» от других кристаллитов. Аналогичным образом ведёт себя кривая *A*, однако, интервал замедления роста, вызванный «столкновением» с кристаллитом *E*, значительно короче: с 21 000 до 27 000 шагов. Кривые *C*, *D* и *E* растут более плавно. Это вызвано тем, что соответствующие кристаллические области быстро оказываются окружёнными кристаллитами *A* и *B*, и для дальнейшего роста этих областей остаётся значительно меньшая часть кластера. Область *F* формируется на окраине кластера, колебания соответствующей кривой на интервале с 15 000 до 30 000 шагов вызваны «столкновением» с растущими кристаллитами *B*, *C* и *D*. Взаимная ориентация этих областей и механические напряжения на их границе не позволяют структурным элементам области *F* присоединиться к одному из этих кристаллитов.

После 60 000 шагов МД-эксперимента рост значений всех кривых замедляется, это связано с расширением границ областей кристаллизации до поверхности кластера. Дальнейший медленный рост порядка компонент связан со встраиванием в кристаллическую решётку оставшихся поверхностных атомов. После 85 000 шагов эксперимента кристаллиты заполняют весь объём модельного кластера, а дальнейшие колебания значений кривых обусловлены тепловыми колебаниями атомов и их перемещениями на границе между кристаллическими областями.

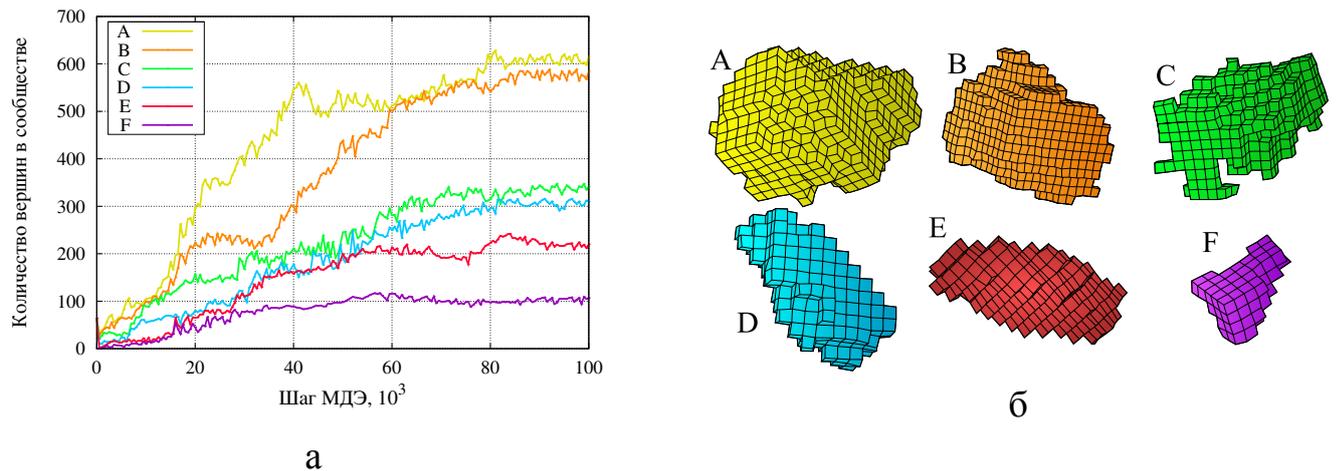


Рисунок 3.14 — Динамика порядков подграфов, соответствующих выявленным сообществам (а), и сформировавшиеся в результате эксперимента кристаллиты (б).

На рисунке 3.14б по отдельности представлены сформировавшиеся в ходе эксперимента кристаллические области, а их некоторые метрические характеристики приведены в таблице 6. В ходе МД-эксперимента пространственная ориентация кристаллических областей, как и ранее определяемая тройкой векторов (u, v, w) может меняться. При этом поворот, переводящий тройку векторов кристаллического зародыша в тройку векторов сформировавшегося кристаллита, определяется углами Эйлера α , β и γ , представленными в таблице. Видно, что ориентация кристаллитов *A* и *E* значительно отличается от ориентации соответствующих кристаллических зародышей. Это вызвано релаксацией механических напряжений, появившихся вследствие внедрения этих кристаллитов в объём кластера. Окружение кристаллитов *B*, *C* и *D* в данном случае оказалось менее напряжённым, и их углы ориентации изменились незначительно. Размер и форма всех кристаллитов сильно различаются.

Таблица 6 — Параметры кристаллических областей кластера представленного на рис. 3.13б

Кристаллит	Количество гексаэдров	Объём, Å ³	Площадь поверхности, Å ²	α , градусы	β , градусы	γ , градусы
A	604	5 736	3 140	8.6	24.1	151.8
B	591	5 332	3 034	5.0	-8.9	2.2
C	357	3 271	2 998	-2.1	8.6	12.5
D	306	2 794	2 311	-0.8	0.6	1.7
E	231	2 250	1 693	-30.7	7.4	85.7
F	102	920	811	—	—	—

Результаты анализа структуры рассматриваемого кластера могут быть наглядно представлены графом G_{com} , изображённым на рисунке 3.15 и описывающим структуру сообществ графа G . Каждая вершина этого графа соответствует одному сообществу графа G , а вес каждого ребра равен количеству рёбер G , соединяющих соответствующие сообщества. Вершины G_{com} помечены порядками подграфов A, B, C, D, E и F . Для наглядности на рисунке 3.15 также приведены относительные углы разориентировки для каждой пары соседних кристаллитов.

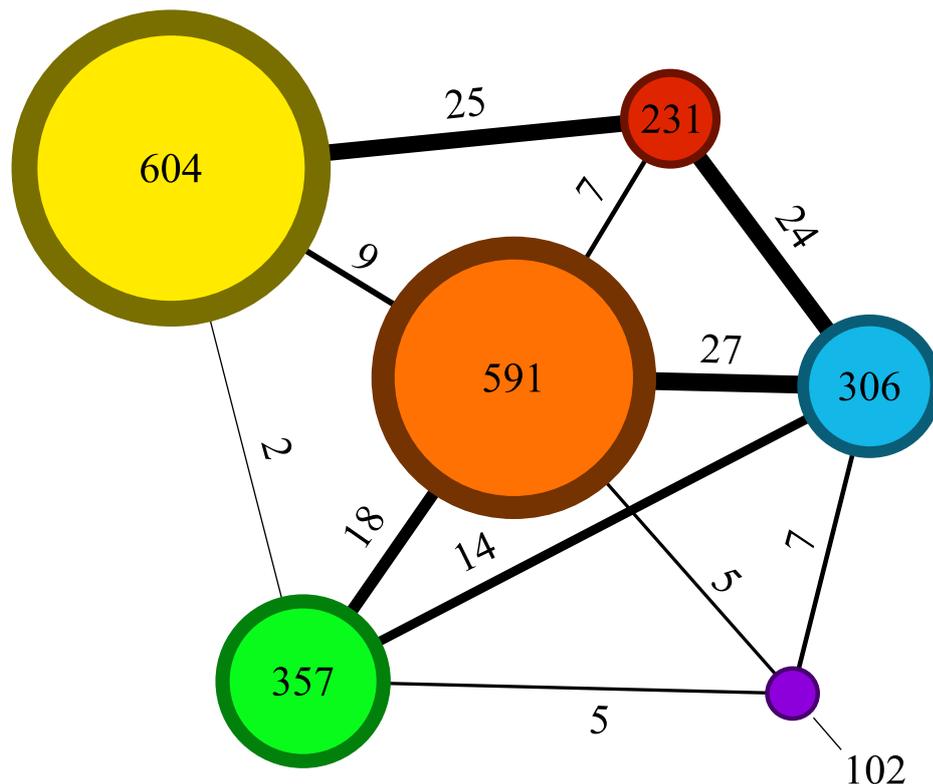


Рисунок 3.15 — Граф G_{com} , описывающий надатомную структуру поликристаллического кластера MgO: вершины соответствуют кристаллитам, а вес рёбер пропорционален количеству атомов, лежащих на границе между ними; также указаны углы разориентировки.

Анализ структуры графов G и G_{com} , построенных с использованием результатов 100 проведённых экспериментов, показал, что форма и размеры кристаллитов зависят от расположения и ориентации кристаллических зародышей в стартовой конфигурации. В большинстве случаев наибольших размеров достигают зародыши, находящиеся на максимальном возможном расстоянии от остальных зародышей и ориентированные таким образом, чтобы вектора u , v и w были коллинеарны направлениям возможного роста. Однако в нескольких экспериментах наблюдался разворот «выгодно» ориентированных кристаллических зародышей, вызванный механическими напряжениями на границах, после которого рост кристаллических областей происходил во встречных направлениях. Во всех экспери-

ментах, в ходе которых происходило самопроизвольное формирование кристаллитов, степени соответствующих вершин графа G_{com} всегда были равны 3, что позволяет сделать вывод об условиях их формирования. Такие кристаллические области образуются вблизи границы трёх кристаллитов с достаточно близкими значениями углов разориентировки относительно каждого из них.

Таким образом, исследование графов G и G_{com} , на разных уровнях описывающих структуру модельных поликристаллических кластеров MgO , позволяет получить детальную информацию о каждом кристаллите и границах между ними. Граф G позволяет рассчитать метрические характеристики кристаллических областей, такие как объём и площадь поверхности. Учитывая соответствие сообществ вершин графа G кристаллическим областям, граф G_{com} в полной мере отражает надатомную структуру рассматриваемых поликристаллических кластеров. При этом порядок G_{com} существенно меньше порядка G , что значительно упрощает его исследование.

3.3 Влияние точности арифметических расчётов на результаты МД-эксперимента

При использовании одинарной точности в некоторых молекулярно-динамических экспериментах по кристаллизации кластеров на основе оксида магния, проведённых с использованием графического процессора, наблюдались изменения структуры моделируемых объектов, отсутствующие в аналогичных экспериментах, проведенных с двойной точностью. Для оценки степени влияния точности вычислений на результаты молекулярно-динамического расчёта был проведён ряд экспериментов с различными условиями и стартовыми конфигурациями. Объектами исследований являлись наноразмерные кластеры, состоящие из: оксида кремния в аморфном и кристаллическом состоянии; оксида магния; оксида кобальта; а также легированные кобальтом стекла на основе оксида кремния.

Наилучшим образом такие изменения видны в экспериментах, моделирующих процесс кристаллизации рассматриваемых кластеров. При моделировании неупорядоченных структур влияние точности вычислений на поведение струк-

туры атомных кластеров не выявлено из-за сложностей численного описания таких структур. Наблюдаемое в экспериментах появление структурных различий связано с ошибками округления [77; 136], являющимися общей проблемой расчётов с плавающей запятой, не связанной с конкретным типом вычислительных устройств [137].

Влияние точности расчётов на результаты моделирования продемонстрировано на примере наиболее показательного эксперимента, в ходе которого происходит кристаллизация модельного кластера состава MgO . Результаты экспериментов, полученные с разной точностью, сравнивались с помощью методики, описанной в §2.2 и опубликованной в [13]. Также приводятся соответствующие кривые потенциальной энергии, отражающие изменения в структуре моделируемого объекта.

Стартовая конфигурация представляла собой кластер, имеющий форму куба со стороной 35\AA и состоящий из 1 000 случайно распределённых по объёму атомов кислорода и магния в равном стехиометрическом соотношении. Единственное ограничение, накладываемое на взаимное расположение частиц, заключается в том, что расстояние между двумя атомами не должно быть меньше 1.5\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 образом, поверхность кластера могла принимать энергетически наиболее выгодную форму. Во всех модельных экспериментах радиус обрезания потенциалов был равен 70\AA , что позволило учесть взаимодействие каждого атома со всеми остальными атомами моделируемой системы. В ходе эксперимента происходило зарождение центров кристаллизации с дальнейшим ростом новой фазы по всему объёму кластера. Один временной шаг соответствовал 10^{-15} секунды модельного времени, всего было рассчитано 100 000 шагов.

Моделирование проводилось с использованием описанной выше параллельной реализации метода молекулярной динамики для графического процессора *NVIDIA* [12] с одинарной и с двойной точностью на следующей программно-аппаратной конфигурации:

1. Процессор Intel Core i7-3770L @3500 МГц
2. ОЗУ 8096 ГБ DDR3-2133
3. Видеокарта 2048МБ GeForce GTX 660, compute capability 3.0

4. Компиляторы: g++ 4.6.3, nvcc 5.0

5. Библиотеки: cuda runtime, libquadmath, igraph с library 0.7.1

Полученные результаты были проверены с помощью реализации МД для процессора с архитектурой x86 с четверной точностью (библиотека gcc libquadmath) при прочих равных условиях.

В ходе МД-эксперимента, проведённого с двойной точностью, образуется упорядоченный кластер, имеющий правильную решётку типа $NaCl$ (две ГЦК подрешетки из катионов и анионов, сдвинутых друг относительно друга на половину телесной диагонали элементарной ячейки) (Рис.3.16а). При проведении расчётов с одинарной точностью полученный в результате эксперимента кластер представляет собой агрегат из мелких кристаллитов, сросшихся друг с другом под разными углами (Рис.3.16б). В данном случае более низкая точность расчёта влечет за собой потерю вклада удалённых частиц при расчёте сил взаимодействия, что негативно сказывается на общей упорядоченности структуры модельного кластера.

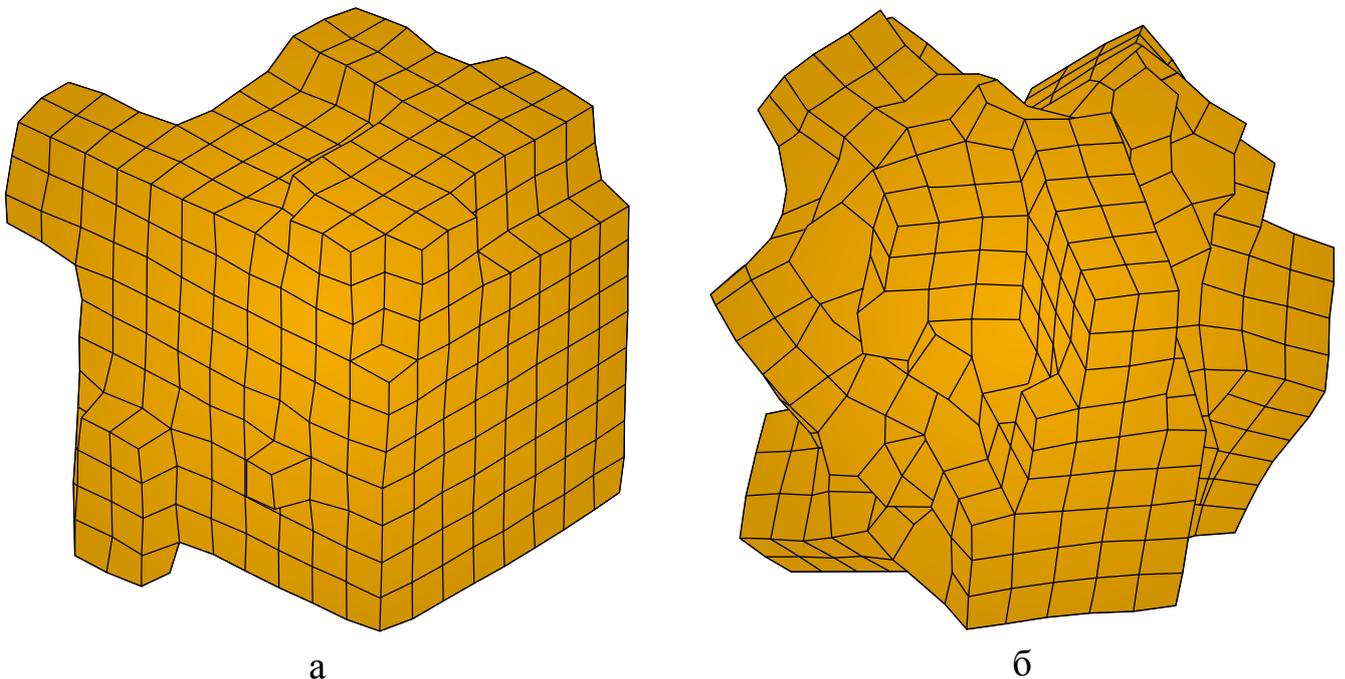


Рисунок 3.16 — Схематичное изображение структуры модельного кластера, полученного при расчётах с двойной (а) и одинарной (б) точностью.

На рисунке 3.17 представлен график изменения потенциальной энергии модельного кластера в ходе экспериментов с одинарной и двойной точностью. Первые 3 000 шагов модельного времени кривые полностью совпадают. В момент времени $t = 3\,000$ на графике заметно незначительное расхождение кривых, по-

сле которого они снова практически совпадают. Значительное расхождение кривых начинается после 20 000 шагов МД-эксперимента. Величина потенциальной энергии при моделировании с одинарной точностью продолжает равномерно убывать вплоть до окончания эксперимента, а более резкое снижение значений этого параметра при расчёте с двойной точностью свидетельствует о существенных изменениях в структуре моделируемого объекта — кристаллизации.

К моменту времени $t = 20\,000$ структуры кластеров, полученных с различной точностью, практически неразличимы – оба кластера содержат некоторое количество упорядоченных областей (зародыши кристаллизации). Далее, при использовании двойной точности вычислений один из зародышей становится центром кристаллизации. Атомы окружающие эту область, начинают упорядочиваться и вырастает монокристалл.

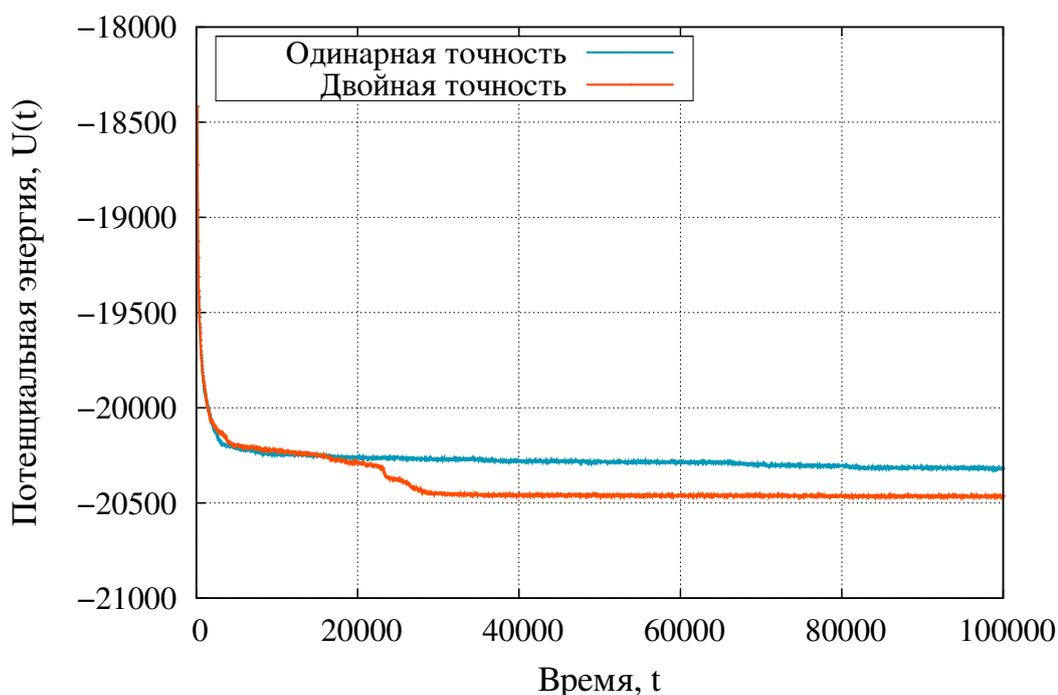


Рисунок 3.17 — Графики изменения потенциальной энергии при расчётах с разной точностью

Так как в расчете сил учитываются взаимодействия каждой частицы со всеми остальными, суммарный вклад удаленных частиц является значимой величиной. Поэтому зародыши, не ставшие центром кристаллизации, под действием силы со стороны уже упорядоченных атомов естественным образом встраиваются в растущую структуру. При использовании одинарной точности вклад одной частицы, расположенной на достаточном расстоянии, может оказаться настолько малым, что будет потерян при округлении. Таким образом, частицы расположен-

ные на противоположных концах кластера практически не взаимодействуют друг с другом. В этом случае начиная с момента времени $t = 20\ 000$ каждый зародыш начинает формировать собственный центр кристаллизации. Близкие центры, взаимодействующие друг с другом, срастаются под правильными углами, более дальние – срастаются неправильно.

Графики на рисунке 3.17 отражают качественные различия в течение процесса моделирования, обусловленные исключительно различной точностью выполнения расчётов.

Для более детального анализа этих различий было проведено исследование структурных изменений моделируемого кластера в соответствии с методикой, изложенной в §2.2. На каждом шаге МД-эксперимента был построен граф G , описывающий структуру модельного кластера. Вершинам графа G соответствуют найденные в кластере магний-кислородные октаэдры, ребро соединяет две вершины, если соответствующие им многогранники имеют общее ребро. Затем с помощью библиотеки *igraph* был рассчитан порядок гигантской компоненты связности этого графа — инвариант, чувствительный к процессам изменения структуры кластера, происходящим при кристаллизации.

Результаты расчётов инвариантов графа G для одинарной и двойной точности приведены на рисунке 3.18. При расчёте с двойной точностью кривые порядка графа G и порядка его максимальной компоненты практически совпадают. Это говорит о том, что в большинстве случаев каждая новая вершина графа G присоединяется к максимальной компоненте. На кривых хорошо виден резкий подъём, соответствующий процессу фазового перехода. Рост кристалла в этом случае происходит из одного центра кристаллизации. При расчёте с одинарной точностью порядок графа G растёт без значительных скачков, при этом порядок максимальной компоненты этого графа осциллирует около некоторого постоянного значения вплоть до момента времени $t = 60\ 000$. Таким образом, максимальная компонента в этом случае не формируется. За 80 000 шагов модельного времени образуется около десятка связных компонент, имеющих порядок от 1 до 10 вершин, которые за последние 20 000 шагов эксперимента срастаются в две. Рост кристалла происходит из нескольких центров кристаллизации. Образовавшиеся кристаллиты срастаются под различными углами.

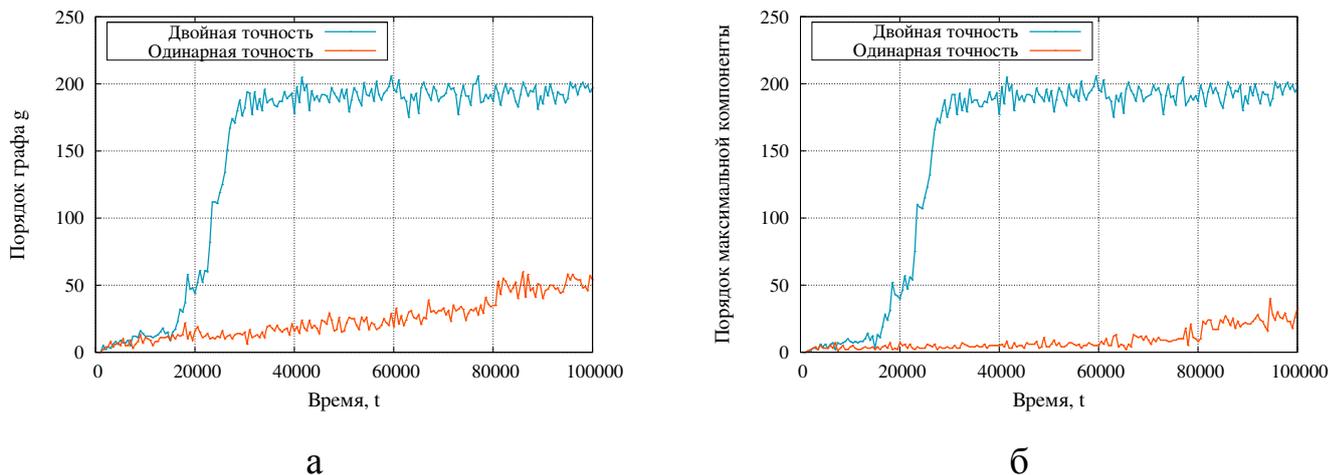


Рисунок 3.18 — Графики изменения порядка графа G (а) и его максимальной компоненты (б)

По графикам потенциальной энергии, представленным на рисунке 3.17, можно было бы сделать вывод об адекватности данных, полученных с одинарной точностью за первые 15 000 – 20 000 шагов модельного времени. Однако графики на рисунке 3.18 свидетельствуют о накоплении заметной ошибки уже за первые 10 000 – 15 000 шагов.

Было проведено более 500 молекулярно-динамических экспериментов с одинарной и двойной точностью арифметических расчётов для наноразмерных кластеров на основе оксида магния. Результаты большинства проведенных вычислительных экспериментов качественно соответствуют результатам эксперимента, описанного в настоящем разделе. Собранные данные свидетельствуют о критическом влиянии точности выполнения расчётов на конечную структуру моделируемых атомных кластеров.

На примере кристаллизации кластера на основе оксида магния показано, что использование одинарной точности в молекулярно-динамических расчётах приводит к потере вклада удаленных частиц при расчете сил межатомного взаимодействия, что выражается в снижении степени упорядоченности структуры моделируемого объекта. При моделировании неупорядоченных кластеров выявить различия в ходе экспериментов, проводимых с различной точностью, не удалось в силу сложности численного сравнения структуры этих кластеров.

Результаты всех вычислительных экспериментов, проведённых с двойной точностью, соответствуют результатам аналогичных экспериментов, проведённых с четверной точностью с использованием библиотеки *gcc libquadmath*. Следовательно, двойную точность для данной задачи и схемы интегрирования

можно считать достаточной. Использование одинарной точности расчета может качественно изменить ход вычислительного эксперимента, и не может быть оправдано приростом производительности, получаемом на таких вычислительных устройствах, как графические процессоры.

3.4 Выводы

Результаты компьютерных экспериментов по кристаллизации кластеров на основе MgO находятся в хорошем соответствии с данными, приведёнными в работах [5; 131; 132], что свидетельствует об адекватности полученных моделей. В частности, метод выявления области нуклеации, предложенный в работе [5], описывает динамику изменения структуры наночастиц MgO в аналогичном эксперименте качественно схожим образом.

На рисунке 3.19 представлен график роста порядка графа $G_{\text{куб}}$ в ходе одного из МД-экспериментов, описанных в §3.1, в сравнении с графиком роста количества ионов, имеющих кристаллическое окружение, представленным в работе Untsuno F. и Yasui I. [5]. Несмотря на различия в способах построения стартовых конфигураций и используемых потенциалах взаимодействия, результаты, полученные двумя разными способами, согласуются друг с другом.

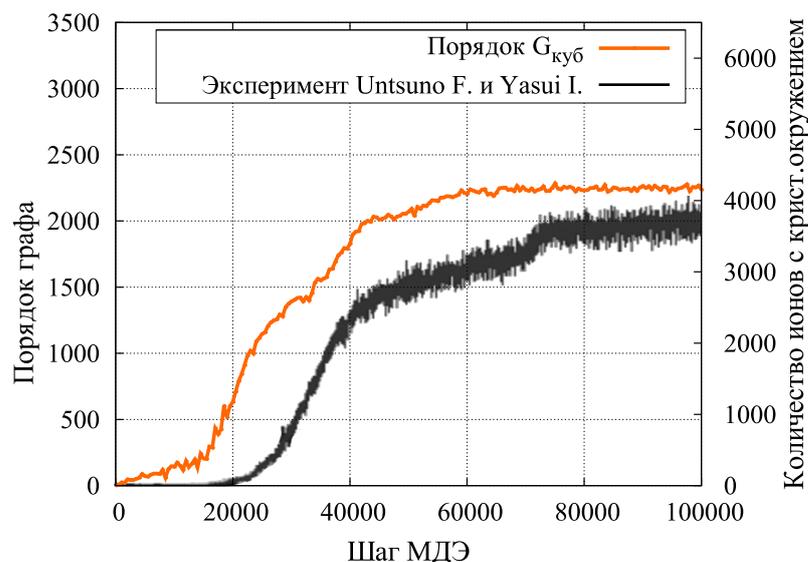


Рисунок 3.19 — Зависимость порядка графа $G_{\text{куб}}$ от количества шагов одного из МД-экспериментов, описанных в §3.1 в сравнении с графиком изменения количества ионов с кристаллическим окружением, представленным в работе [5].

При этом метод, основанный на применении теории графов обладает преимуществом, а именно, позволяет исследовать сросшиеся кристаллические области независимо друг от друга. Неоднородная рёберная плотность графов, описывающих поликристаллические кластеры, позволяет выявлять в их структуре сообщества вершин, которые, как было показано выше, соответствуют кристаллитам.

Анализ отличия формы выявленных гексаэдрических конфигураций атомов от формы идеального куба со стороной 2.1Å показал, что в среднем в монокристаллическом кластере MgO более 60% гексаэдров имеют низкие значения индекса $I_{\text{деф}}$, не превышающие 0.002. Остальные гексаэдры, преимущественно расположенные на поверхности кластера, имеют более искажённую форму со значениями $I_{\text{деф}} \leq 0.005$. На рисунке 3.20 представлены графики распределения гексаэдров по значениям индекса $I_{\text{деф}}$, построенные для различных моделей. Видно, что с ростом количества кристаллитов увеличивается доля более деформированных структурных элементов. Очевидно также, что с ростом температуры это распре-

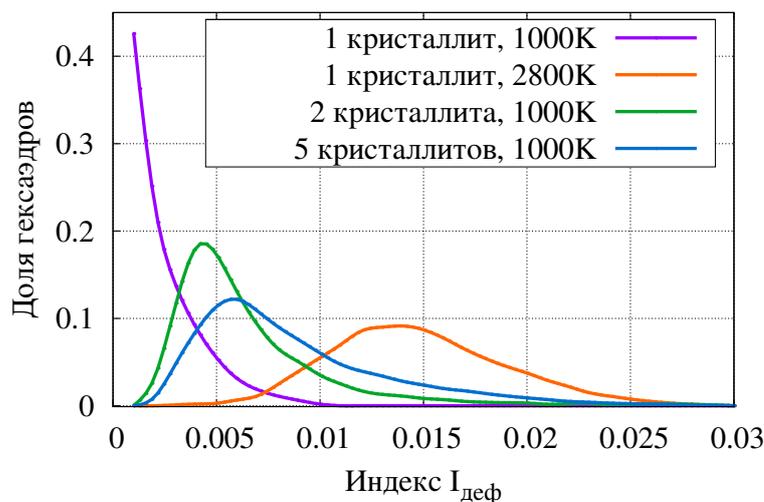


Рисунок 3.20 — Распределение гексаэдрических конфигураций атомов по значениям индекса $I_{\text{деф}}$ в кластерах с различным количеством кристаллитов.

деление будет сдвигаться вправо. Для сравнения на рисунке 3.20 изображена кривая для кристаллического кластера вблизи точки плавления: структурные элементы в этой системе сильно деформированы, однако, топологический порядок всё ещё присутствует. Полученные распределения также согласуются с результатами анализа SP -циклов в графах межатомных связей кристаллического и аморфного кремния, приведёнными в работе [107].

Таким образом, исследование структуры и процесса формирования модельных кластеров на основе оксида магния показало высокую чувствительность инвариантов графов $G_{\text{окт}}$ и $G_{\text{куб}}$, описывающих взаимное расположение октаэдрических и гексаэдрических конфигураций атомов, к структурному состоянию рассматриваемых объектов. При этом результаты, полученные посредством анализа различных структурных элементов, качественно совпадают. Это позволяет сделать вывод об универсальности разработанного метода и возможности его применения для исследования широкого класса объектов.

Глава 4. Структура нанокластеров на основе жидкого стекла

Использование методики, изложенной в §2.2, позволило детально изучить структуру и процесс формирования простых кристаллических нанокластеров на основе MgO . Однако, в настоящее время актуальной задачей является исследование более сложных многокомпонентных систем с неупорядоченной структурой. В связи с этим в настоящей главе обсуждаются результаты применения разработанного подхода для анализа кластеров на основе жидкого стекла состава $Na_2O \times nSiO_2$, представляющих особый интерес с практической точки зрения. Свойства высокодисперсного аморфного кремнезёма позволяют использовать его в качестве наполнителей для полимерных и смазочных материалов, а также в биотехнологии, медицине и фармацевтике [1; 2; 138].

Традиционно жидкими стёклами называют водные щелочные растворы силикатов натрия $Na_2O \times nSiO_2$ и калия $K_2O \times nSiO_2$. Число n , характеризующее химический состав жидкого стекла, называется силикатным модулем [139]. Модуль показывает отношение содержащегося в жидком стекле оксида кремния к оксиду натрия или калия.

В соответствии с моделью Гривза [140] основной особенностью структуры силикатных стёкол считается наличие прочного каркаса, образованного кремнекислородными тетраэдрами, и катионов-модификаторов. Такой каркас естественным образом описывается с помощью графа, вершинам которого сопоставлены координационные многогранники кремния, а рёбрам – мостиковые атомы кислорода [109].

Построение моделей кластеров, обсуждаемых в этой главе, как и ранее производилось с помощью метода молекулярной динамики. В расчётах использовался потенциал взаимодействия в форме Борна-Майера-Хиггинса с параметрами, представленными в таблице 7, рассчитываемый по формуле 3.1. При этом взаимодействие катионов друг с другом считалось чисто кулоновским по причине отсутствия непосредственного контакта их электронных оболочек. Остальные параметры проведённых МД-экспериментов аналогичны, описанным в главе 3.

Таблица 7 — Параметры потенциалов взаимодействия, использованные для моделирования наночастиц, обсуждаемых в главе 4 [133; 141; 142]

	A_{ij} , эВ	ρ_{ij} , Å	C_{ij} , эВ·Å	q_1	q_2
Na–O	5 836.85	0.2387	0.00	+1	-2
Si–O	998.98	0.3455	0.00	+4	-2
O–O	22 764.30	0.1490	22.88	-2	-2
Co–O	684.90	0.3372	0.0	+2	-2

4.1 Модель наночастицы с химическим составом $Na_2O \times nSiO_2$

Компьютерные модели наночастиц $Na_2O \times nSiO_2$ с различными значениями n были построены с помощью случайного распределения атомов Na , Si и O в сферическом объёме с радиусом 16Å . Атомы располагались таким образом, чтобы расстояние между ними было не менее 2Å . Для каждой модели генерировалась равномерно распределённая на отрезке $[0, 1]$ случайная величина μ , определяющая химический состав моделируемой системы, а именно долю содержащегося в кластере оксида натрия Na_2O в соответствии с формулой $\mu Na_2O \times SiO_2$. Фактически μ есть обратная величина к значению силикатного модуля ($\mu = 1/n$), использование которой в данном случае обусловлено соображениями удобства. С учётом химического состава каждый модельный кластер в среднем содержал 1 200 атомов. Далее полученные атомные конфигурации были отрелаксированы методом молекулярной динамики в течение 500 000 временных шагов (1 шаг = 10^{-15} с). Всего было построено 500 таких кластеров.

В результате каждого эксперимента формировалась равновесная конфигурация атомов, характеризующаяся наличием тетраэдрической координации атомов кремния. Окружение атомов натрия постоянной конфигурации не имеет вследствие относительно слабого взаимодействия с атомами кислорода.

Для каждого модельного кластера был произведён поиск кремнекислородных тетраэдров с длиной ребра (расстояние $O-O$), равной 2.64Å , при этом радиус описанной сферы (расстояние $Si-O$) был равен 1.62Å [143]. Такие межатомные расстояния характерны для кристаллических силикатов, однако, в неупорядоченной структуре рассматриваемых объектов длины связей могут значительно отличаться от приведённых значений. В частности, атомы

натрия, находящиеся в непосредственной близости к атому кислорода, участвующему в связи $Si-O$, также его притягивают, что вызывает ослабление этой связи, а соответствующее изменение валентных углов $O-Si-O$ вызывает удлинение связи $O-O$. В связи с этим значение параметра ε , определяющего допустимое отклонение расстояний, было положено равным 0.5\AA , что позволило выявлять в структуре модели деформированные SiO -тетраэдры. На основе результатов поиска построен граф G_{SiO} , описывающий кремне-кислородный каркас модели, и рассчитаны значения инвариантов, характеризующих его связность.

На рисунке 4.1 представлена диаграмма зависимости распределения вершин графа по степеням от обратного значения силикатного модуля $\mu = 1/n$. Очевидно, степень вершины графа G_{SiO} тождественна типу Q_n соответствующего SiO -тетраэдра, определяемому как количество мостиковых атомов кислорода. Видно, что с ростом доли Na_2O в составе кластера это распределение существенным образом меняется. Внутренний объём кластеров при $\mu < 0.15$ заполняют тетраэдры типов Q_3 и Q_4 , в поверхностном слое формируются типы Q_1 , Q_2 и частично Q_3 . При этом тетраэдры Q_0 , не имеющие мостиковых атомов кислорода отсутствуют. Такое распределение по типам характерно для структуры, близкой к аморфному оксиду кремния SiO_2 и представляющей собой непрерывную сетку SiO -тетраэдров (рис.4.3, $\mu = 0.15$), более 90% которых имеют не менее 2 мостиковых атомов кислорода.

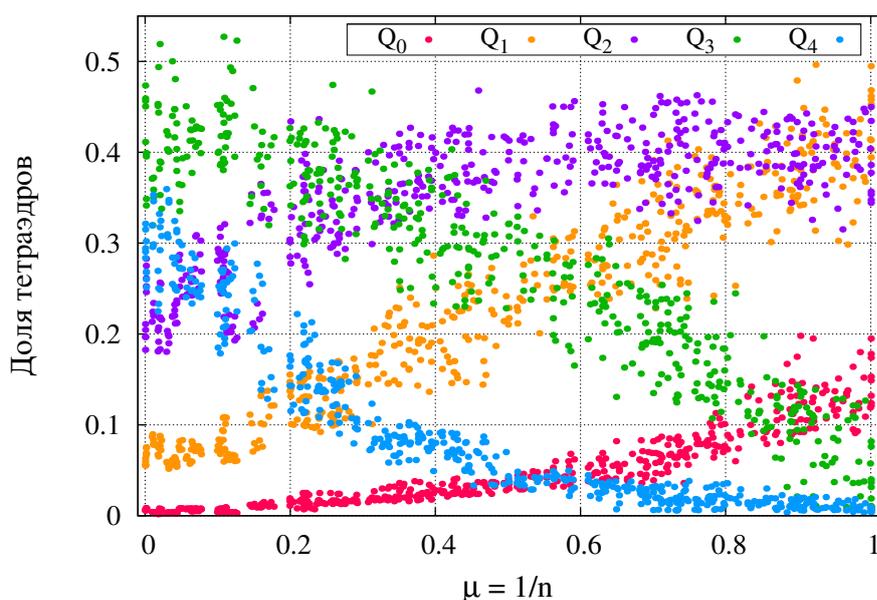


Рисунок 4.1 — Зависимость распределения SiO -тетраэдров по типам Q_n от обратного значения силикатного модуля μ .

Разрыв одной связи $Si-O-Si$, происходящий при встраивании иона Na в кремне-кислородный каркас кластера, приводит к понижению индекса типа тетраэдра на единицу. Таким образом, с ростом значений μ на от 0.0 до 1.0 уменьшается совокупная доля тетраэдров Q_3 и Q_4 , что приводит к росту количества тетраэдров Q_0-Q_1 . При $\mu = 0.5$ состав кластеров соответствует формуле $Na_2O \times Si_2O_4$. Кремне-кислородный каркас представляет собой протяжённую разветвлённую цепь, содержащую циклы и пронизывающую весь объём кластера (рис.4.3, $\mu = 0.5$). Однако, в среднем лишь 65% всех тетраэдров объединены в непрерывную сеть, остальные тетраэдры формируют несколько цепочек значительно меньших по размеру. На рисунке 4.2 представлены зависимости количества компонент графа G_{SiO} и порядка его максимальной компоненты от значения μ .

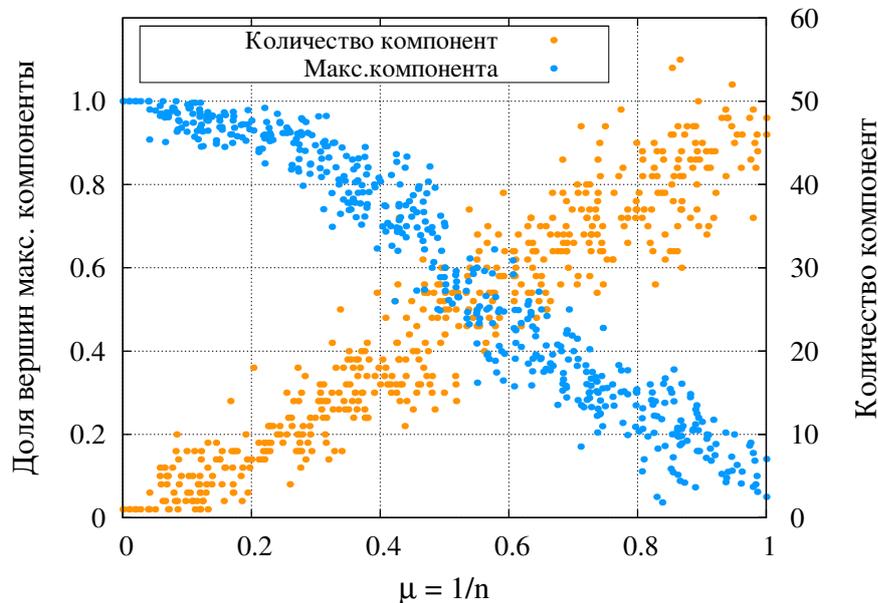


Рисунок 4.2 — Зависимость значений инвариантов графа G_{SiO} , характеризующих его связность, от обратного значения силикатного модуля μ .

Видно, что при $\mu = 0.5$ граф G_{SiO} содержит уже порядка 20 компонент, кроме того, для такой структуры характерно большое количество тетраэдров Q_2 — в среднем около 40% от общего количества. Совокупная доля тетраэдров Q_0 и Q_4 не превосходит 10%. SiO -каркасы таких кластеров уже достаточно далеки от структуры аморфного SiO .

При увеличении значений μ на интервале от 0.5 до 0.75 происходит разделение цепочки тетраэдров на более мелкие фрагменты. Снижение количества циклов в структуре графа G_{SiO} , а также противоположные направления изменений количества тетраэдров Q_1 и Q_3 свидетельствуют о том, что наиболее вероятными

местами разрывов каркаса являются тетраэдры Q_3 . Также на рисунке 1 видно, что при $\mu \approx 0.75$ имеется максимум количества тетраэдров Q_2 , при этом максимальная компонента графа G_{SiO} (рис.4.2) в среднем содержит лишь 25% всех сформировавшихся тетраэдров. Это подтверждает наличие в SiO -каркасе относительно коротких цепей тетраэдров, содержащих небольшое количество разветвлений и циклов. (рис.4.3, $\mu = 0.75$).

Дальнейший рост концентрации Na_2O ($\mu > 0.75$) вызывает значительную фрагментацию кремне-кислородного каркаса. В среднем кластеры с таким составом содержат около 50 фрагментов, представляющих собой линейные цепочки, самые длинные из которых содержат лишь 10% от общего числа тетраэдров (рис.4.3, $\mu = 1.0$).

На рисунке 4.3 представлены графы G_{SiO} , описывающие структуру кремне-кислородного каркаса, характерную для кластеров с химическим составом, соответствующим формуле $\mu Na_2O \times SiO_2$ при μ , равном 0.15, 0.50, 0.75 и 1.00.

Видно, что структура графа G_{SiO} , а следовательно и значения его инвариантов, крайне чувствительны к количеству оксида натрия в соответствующем кластере. С ростом значения μ количество компонент связности графа G_{SiO} линейно возрастает, а порядок максимальной компоненты и средняя степень вершины падают. При $\mu < 0.25$ максимальная компонента графа содержит не менее 90% всех вершин, при $\mu < 0.5$ – не менее 50%.

Анализ подсистемы Na_2O представляет собой более сложную задачу, так как в анализируемых кластерах окружение атомов натрия не имеет жёсткой конфигурации, а координационное число варьируется в широких пределах. В связи с этим список ближайших соседей для каждого атома натрия определялся с помощью метода Вороного-Делоне [4]. Как и ранее для каждого кластера был построен граф G_{NaO} , вершины которого соответствовали координационным многогранникам атомов натрия, присутствующим в модельном кластере. Между двумя вершинами проводилось ребро в случае, если соответствующие атомы натрия имели в ближайшем окружении хотя бы один общий атом кислорода. Количество общих атомов кислорода определяло вес соответствующего ребра. Распределение рёбер по весам позволяет судить о доминирующем типе соединения координационных многогранников (через вершину, ребро или грань), а распределение вершин по степеням – в какой-то степени об их форме.

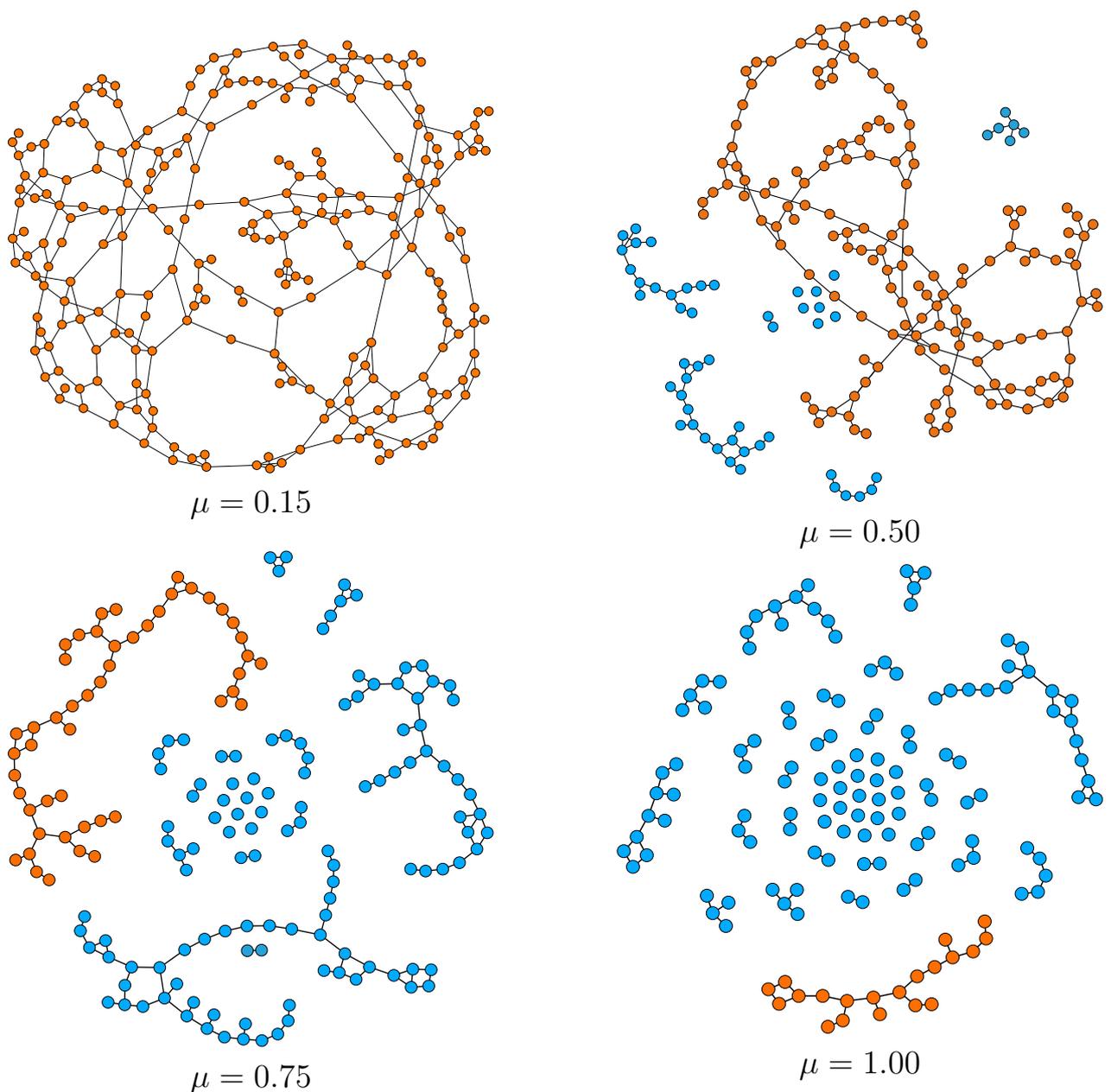


Рисунок 4.3 — Граф G_{SiO} для кластеров $\mu Na_2O \times SiO_2$ с различными значениями μ : оранжевым выделена компонента связности, имеющая максимальный порядок.

Для значений $\mu < 0.1$ от 80% до 100% вершин графа G_{NaO} являются изолированными. В этом случае атомы натрия распределены по объёму кластера равномерно и не имеют общих атомов кислорода. На рисунке 4.4а представлена зависимость инвариантов графа G_{NaO} , характеризующих его связность, от значения μ . Видно, что при малых значениях μ количество компонент связности графа растёт достаточно быстро, при этом максимальная компонента содержит менее 10 вершин. Дальнейший рост μ до значения 0.2 сопровождается замедлением темпа роста количества связных компонент, так как размещение изолированных атомов натрия в объёме кластера становится невозможным. Атомы натрия группируются

по два, соединяясь друг с другом через пару атомов кислорода, вызывая при этом разрыв связей $Si-O-Si$. Таким конфигурациям соответствуют связанные компоненты графа G_{NaO} порядка 2. На рисунке 4.4б представлены зависимости распределения вершин графа G_{NaO} по степеням для различных значений μ . Уже при $\mu = 0.15$ 25% вершин имеют степень, равную 1, а при $\mu = 0.25$ их количество возрастает до 40%. Что при малой доле вершин более высоких степеней свидетельствует о наличии значимого количества двузвенных цепей.

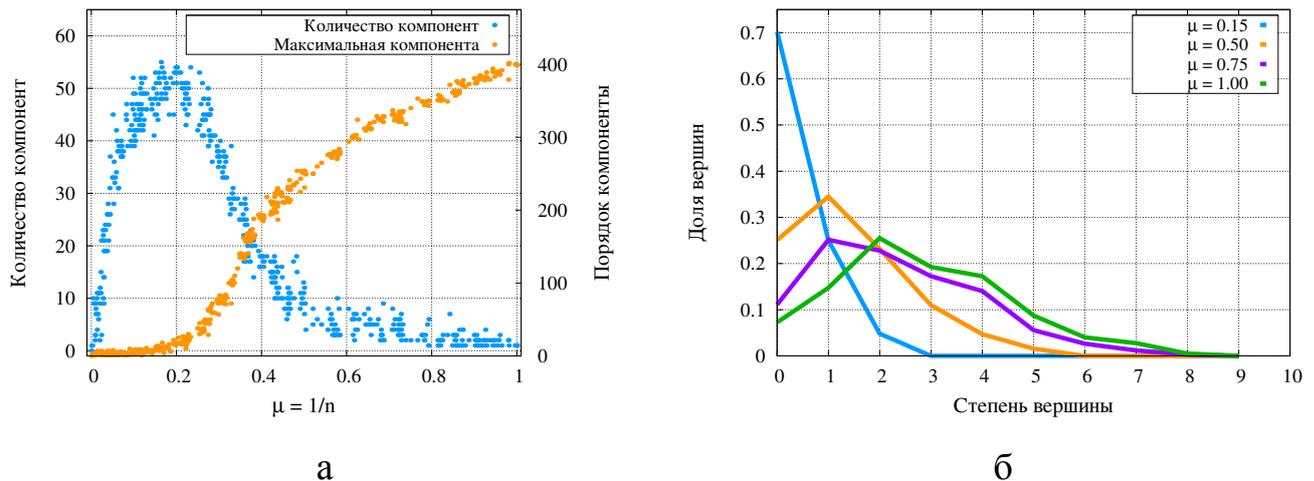


Рисунок 4.4 — Зависимость значений инвариантов графа G_{NaO} от обратного значения силикатного модуля μ : а – параметры, характеризующие связность; б – распределение вершин по степеням.

Далее с ростом значений μ количество связанных компонент снижается, а порядок максимальной компоненты продолжает расти. При $\mu = 0.5$ (рис.4.4б) совокупная доля вершин со степенями, превосходящими 2, составляет 40%, что говорит о формировании из атомов натрия протяжённых разветвлённых структур. При этом доля изолированных атомов Na всё ещё достаточно высока и составляет 25% от общего их количества. При значениях μ , равных 0.60-0.75 формируется связанная компонента, содержащая не менее 80% всех вершин, а количество изолированных вершин падает до 10%. Необходимо отметить, что при этих же значениях μ наблюдается фрагментация SiO -каркаса (рис.4.3, $\mu 0.75$).

При $\mu > 0.8$ граф G_{NaO} содержит в среднем менее 3 связанные компоненты, максимальная из которых содержит от 90% вершин графа и более вплоть до формирования односвязного графа. Средняя степень вершины равна 3, однако, пик на кривой распределения (рис.4.4б, $\mu = 1$) приходится на степень, равную 2. Таким образом, подавляющее большинство атомов натрия (более 90%) в модельных кластерах с составом $Na_2O \times SiO_2$ образует непрерывную сеть. В отличие от

кремне-кислородного каркаса, образующегося при $\mu \leq 0.5$, эта сеть характеризуется наличием большого количества линейных фрагментов, представляющих собой цепочки атомов натрия, соединяющихся друг с другом через 1 или 2 атома кислорода.

Таким образом, анализ графов G_{SiO} и G_{NaO} , построенных для модельных нанокластеров с составом $\mu Na_2O \times SiO_2$, показал высокую чувствительность их структуры к доле содержащегося оксида натрия μ и, следовательно, к значению силикатного модуля n . Значения инвариантов обоих графов позволяют выявить и количественно описать неоднородности состава и структуры рассматриваемых объектов. Показано, 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 натрия, представляющих собой деформированные тетраэдры, соединяющиеся друг с другом через общее ребро. Дальнейший рост концентрации Na_2O в сопровождается объединением этих цепочек в единую сетки, а также обуславливает сдвиг максимума в распределении вершин графа G_{NaO} (рис.4.4б) в сторону степени, равной 6, характерной для кристаллической фазы Na_2O .

4.2 Модели двух частиц $Na_2O \times 3SiO_2$

Предварительно было проведено исследование систем, состоящих из сферических частиц состава SiO_2 . В ходе процесса релаксации, проводимого с помощью метода молекулярной динамики, две частицы «срастались» друг с другом, образуя единый кремне-кислородный каркас. При этом обе частицы сохраняли форму, близкую к сферичной, таким образом, их визуальная идентификация оставалась возможной. Тем не менее, для того чтобы исследовать структуру одной частицы независимо от другой, например, с помощью методики, описанной в предыдущем параграфе, необходимо определить список атомов, относящихся к этой частице. Для решения этой задачи был использован подход, основанный на анализе структуры сообществ графа G_{SiO} , описывающего взаимное расположение кремне-кислородных тетраэдров в исследуемой системе. Анализ резуль-

татов показал точное соответствие каждого выявленного сообщества графа G_{SiO} одной из сферических частиц, а именно содержащейся в ней совокупности SiO -тетраэдров. В связи с этим было сделано предположение о применимости такого подхода для анализа аналогичных систем, имеющих более сложный химический состав.

Исследование систем, состоящих из нескольких сферических частиц, описанных в предыдущем параграфе, было начато с рассмотрения простейшей системы двух частиц, состав которых соответствовал формуле $Na_2O \times 3SiO_2$ (модель А). Также были исследованы кластеры, состоящие из двух частиц, легированных кобальтом, состав которых соответствовал формуле $Na_2O \times 3SiO_2 \times CoO$ (модель Б). В работе [144] показано, что в моделях кластеров на основе жидкого стекла, модифицированного кобальтом присутствуют структурные и концентрационные неоднородности. В связи с этим исследование этих объектов с помощью разработанного подхода представляет особый 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 . Всего для модели А было построено 200 стартовых конфигураций, которые затем были отрелаксированы методом молекулярной динамики в течение 500 000 временных шагов. При этом используемые параметры МД-эксперимента были аналогичны описанным в предыдущем параграфе.

Во втором случае (модель Б) стартовая конфигурация каждого модельного кластера так же представляла собой систему из двух частиц. Каждая частица представляла собой сферу состава $Na_2O \times 3SiO_2$ с радиусом 16Å , формируемую описанным выше способом. Затем вокруг сферы был сформирован слой толщиной 2Å , в котором случайным образом были размещены 100 атомов Co и 100 атомов O . Две частицы были расположены друг относительно друга таким образом, чтобы минимальное расстояние между их поверхностями составляло 2Å . Всего для модели Б было построено 200 стартовых конфигураций, которые также были отрелаксированы методом молекулярной динамики в течение 500 000 временных шагов.

На рисунках 4.5а и 4.5б соответственно представлены стартовая и конечная (после 500 000 шагов МДЭ) атомные конфигурации одного из кластеров модели А. Видно, что в ходе МД-эксперимента форма частиц меняется, кроме того наблюдается сближение частиц и формирование слоя атомов, лежащих на границе между ними. Для кластеров модели Б характерно значительно меньшее изменение формы сферических частиц. Стартовая и конечная атомные конфигурации одного из таких кластеров представлены на рисунках 4.5в и 4.5г соответственно. В этом случае также наблюдается формирование границы между двумя частицами.

Для каждого построенного кластера моделей А и Б, был построен граф G_{SiO} , описывающий структуру кремне-кислородного каркаса, и исследовано разбиение его вершин на сообщества. Для каждого сообщества был рассчитан центр тяжести соответствующей группы SiO -тетраэдров. При этом ошибкой в разбиении считался случай, когда центр тяжести тетраэдра, принадлежащего одной группе, находился ближе к центру тяжести другой группы. Соответствующая такому тетраэдру вершина графа G_{SiO} специальным образом помечалась. «Качество» разбиений оценивалось отношением количества помеченных вершин к порядку графа.

Анализ структуры сообществ в построенных графах G_{SiO} выявил значительную долю ошибок: в среднем около 15% всех SiO -тетраэдров было отнесено не к той сферической частице, ближе к центру тяжести которой они находились. Как было показано в предыдущем параграфе, более 85% SiO -тетраэдров в частицах с составом $Na_2O \times 3SiO_2$ имеют типы Q_1 - Q_3 , при этом количество рёбер графа G_{SiO} превосходит его порядок менее, чем на треть. Это свидетельствует об относительно высокой разреженности рассматриваемых графов по сравнению с графами, описывающими структуру частиц, состоящих из чистого SiO_2 . Для решения этой проблемы в построенные графы были введены дополнительные вершины, соответствующие координационным многогранникам атомов Na , выявленным с помощью метода Вороного-Делоне. При этом количество вершин возрастает более, чем в 1.5 раза, а их средняя степень достигает значения 5.5. Полученный граф обозначим как G . Такой подход позволяет значительно сократить количество ошибок. В среднем в разбиениях, построенных с учётом координаци-

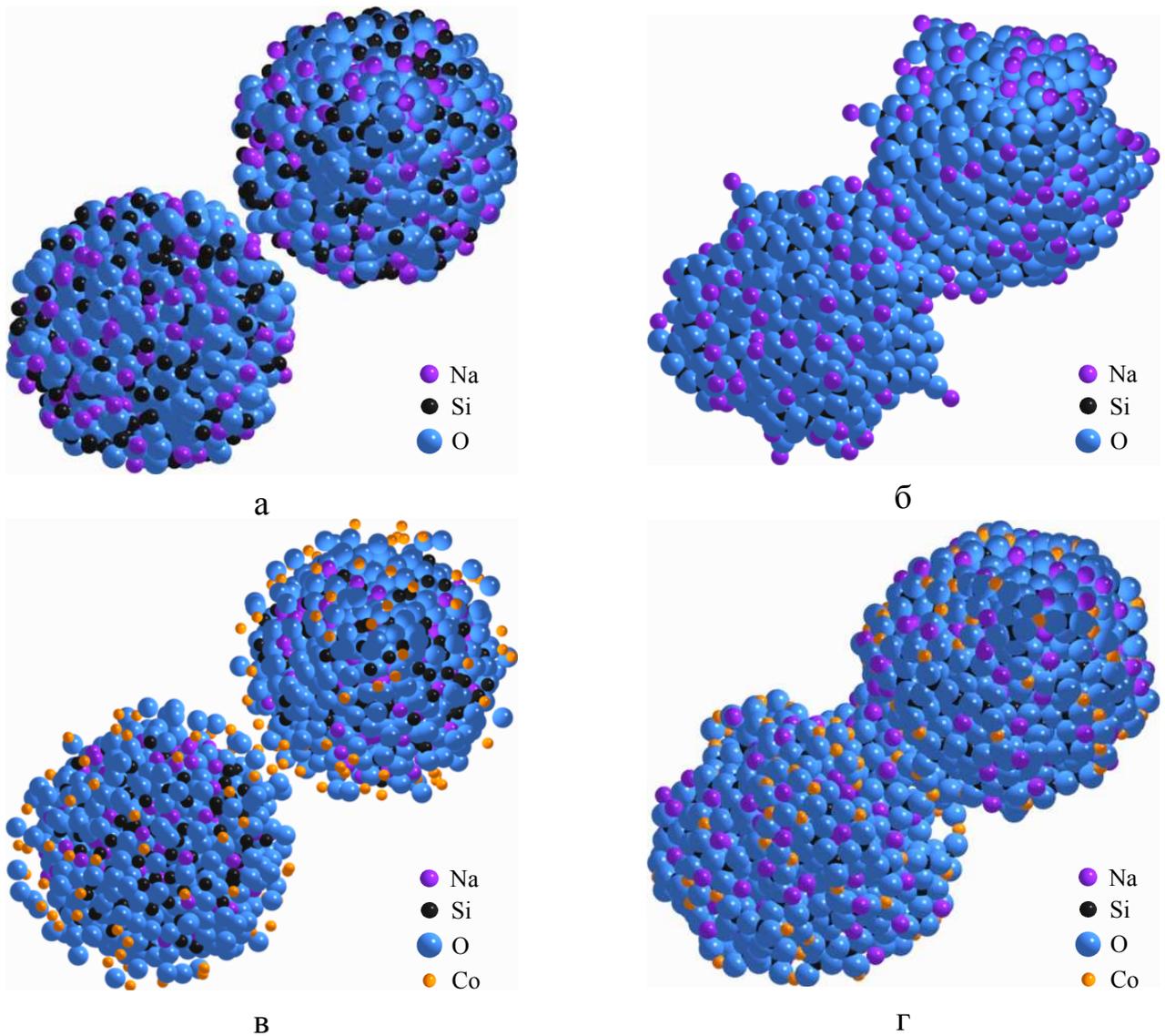


Рисунок 4.5 — Атомные конфигурации исходных и релаксированных кластеров после 500 000 шагов МДЭ. Модель А: а – исходное, б – конечное; модель Б: в – исходное, г – конечное.

онных многогранников атомов-модификаторов, менее 1.5% структурных элементов идентифицированы неверно.

Атомная структура одного из кластеров модели А (рис.4.5б) схематически изображена на рисунке 4.6а в виде совокупности координационных многогранников атомов кремния и натрия. Для простоты многогранники NaO представлены только центральными атомами. С помощью алгоритма [116] вершины графа G , изображённого на рисунке 4.6а, разбиты на два сообщества. Видно, что плотность рёбер, соединяющих вершины разных сообществ, достаточно высока, тем не менее используемый алгоритм позволяет получать разбиения с долей ошибок, не превышающей указанного значения.

Так как каждая вершина графа G соответствует определённому набору атомов, каждый атом этого набора можно отнести к одной из сферических частиц в соответствии с принадлежностью этой вершины к тому или иному сообществу. Исключение составляют «недостроенные» кремне-кислородные тетраэдры, находящиеся на поверхности частиц, а также атомы кислорода, лежащие на границе между сферическими частицами. В первом случае принадлежность атомов к той или иной частице определяется принадлежностью ближайших соседей. Во втором случае атомы кислорода соответствуют рёбрам графа G , соединяющим вершины разных сообществ. Таким образом, множество атомов каждого из рассматриваемых модельных кластеров можно однозначным образом разбить на три группы, первые две из которых соответствуют двум сферическим частицам, а третья – границе между ними.

На рисунке 4.6в представлено разбиение рассматриваемого кластера, соответствующее структуре сообществ графа G . Оранжевым обозначены граничные атомы O , а также атомы Na и Si , расположенные в их ближайшем окружении. Видно, что описанный метод позволяет точно идентифицировать атомы, принадлежащие различным частям кластера модели А. Получение соответствующих списков атомов позволяет независимо исследовать фрагменты рассматриваемой системы, а также границы между ними. Результаты исследования всех построенных кластеров модели А качественно соответствуют описанному выше. Однако, в связи со случайным характером распределения атомов по объёму кластеров модели А конфигурации границ между сферическими частицами значительно различались.

Наиболее простым количественным способом описания взаимодействия рассматриваемых частиц представляется построение графа G_{com} , описывающего структуру сообществ графа G . Каждая вершина G_{com} соответствует одному сообществу графа G , и помечается количеством его вершин. Вес ребра G_{com} полагается равным количеству рёбер, соединяющих два сообщества. На рисунке 4.6г представлен граф G_{com} , отражающий структуру сообществ графа G (4.6б), построенного для рассмотренного кластера. Физический смысл графа G_{com} состоит в следующем: вершины графа соответствуют сферическим частицам, а их метки (405 и 409) – совокупному количеству атомов Si и Na в каждой из них. При этом вес ребра характеризует границу между частицами, которая в данном случае

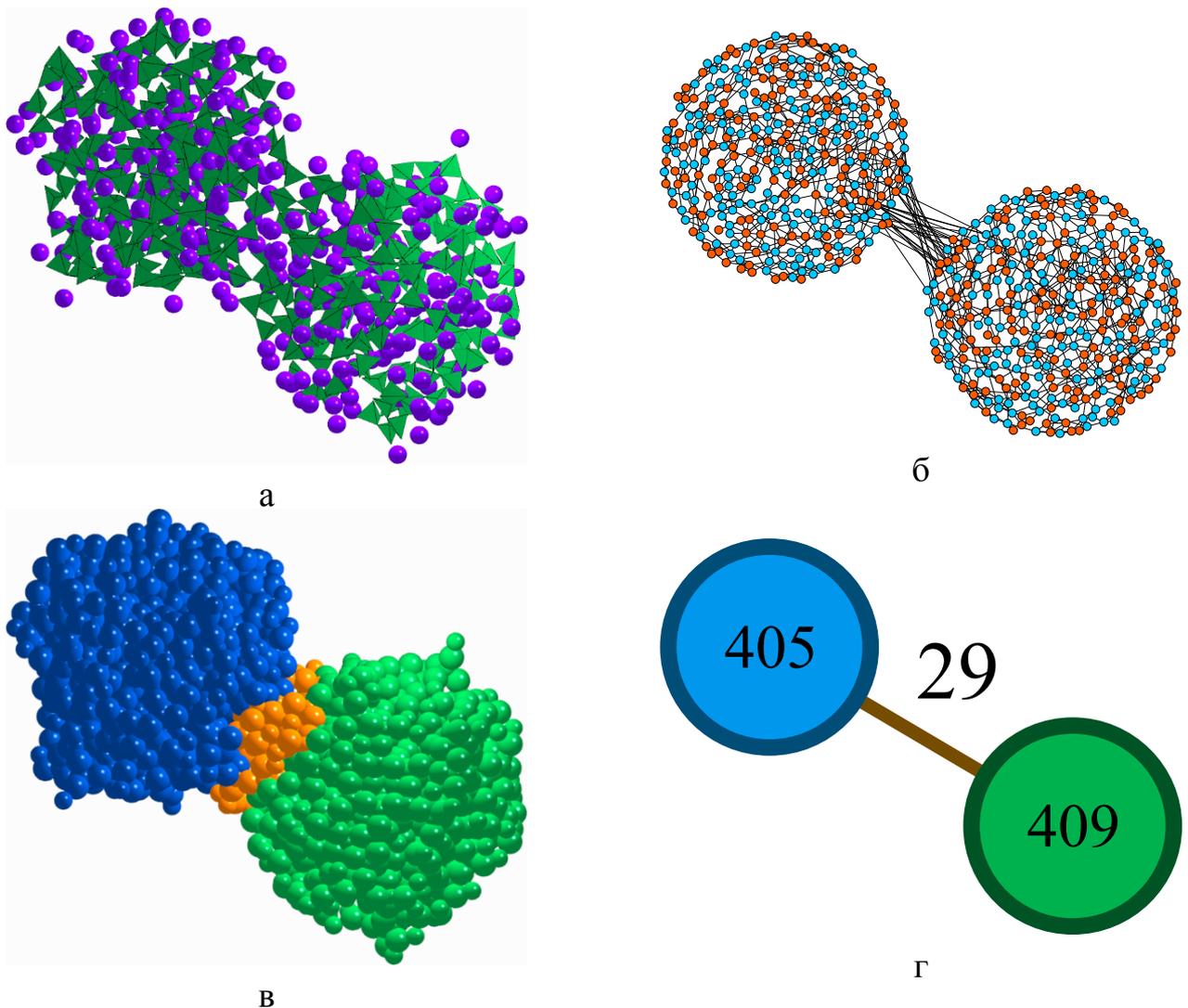


Рисунок 4.6 — Выявление структуры сообществ графа G для кластера модели А: а – атомная структура кластера; б – граф G , вершины каждого сообщества сгруппированы; в – разбиение кластера в соответствии с выявленными сообществами графа G ; г – граф G_{com} , описывающий структуру сообществ графа G .

сформирована из 58 координационных многогранников катионов (по 29 с каждой стороны).

Анализ графов G_{com} , построенных для 200 кластеров модели А, показал, что вес единственного ребра графа G_{com} коррелирует с локальным химическим составом в области границы между частицами (4.6в, обозначена оранжевым). Чем ниже степень срастания двух частиц и, как следствие, меньше вес ребра графа G_{com} , тем ниже концентрация атомов натрия в этой области. Вместе с тем здесь преобладают SiO -тетраэды с типами Q_3 и Q_4 . Количества атомов в каждой частице практически совпадают с таковыми в соответствующей стартовой конфигурации, что свидетельствует об отсутствии перемещения атомов через границу. Наоборот, чем выше степень срастания двух частиц, тем выше локальная концен-

трация атомов натрия в области их соприкосновения и больше вес ребра G_{com} . В этом случае первоначально равномерное распределение атомов по частицам может смещаться в сторону одной из них, при этом наблюдается движение ионов натрия из одной части кластера в другую.

При исследовании 200 кластеров модели Б, граф G каждого из них содержал три пографа: G_{SiO} , G_{NaO} и G_{CoO} , описывающие различные подсистемы координационных многогранников. В данном случае наиболее интересен граф G_{CoO} , а именно его подграф G_{CoO}^* , содержащий вершины, инцидентные рёбрам между сообществами. Фактически граф G_{CoO}^* описывает структуру границы между двумя сферическими частицами модели Б и может быть легко построен на основе разбиения вершин графа G на сообщества.

В процессе релаксации на поверхности обеих сферических частиц наблюдалось формирование структур аналогичных, описанным в работе [144] и представляющих собой четырёх- и шестичленные кольца, а также линейные цепочки, состоящие из чередующихся атомов кислорода и кобальта. При этом формирующаяся CoO -оболочка покрывала сферическую частицу нерегулярно. Как и в случае с моделью А вес ребра графа G_{com} коррелировал с локальным химическим составом в области соприкосновения сферических частиц. В случае, когда бóльшая часть координационных многогранников CoO , расположенных в данной области, изолированы друг от друга, то есть средняя степень вершины $\deg(G_{CoO}^*)$ близка к нулю, результат формирования границы полностью соответствует описанному для модели А. Такая ситуация наблюдалась в 10% рассмотренных кластеров.

С ростом локальной концентрации атомов Co в области соприкосновения значение $\deg(G_{CoO}^*)$ возрастает, при этом вес единственного ребра графа G_{com} пропорционален порядку G_{CoO}^* . В 78% построенных кластеров значение $\deg(G_{CoO}^*)$ не превосходило 3.5, при этом формировалась чёткая граница, состоящая из чётных CoO -колец, соединяющихся друг с другом через общее звено. На рисунке 4.7а представлен фрагмент такой структуры, также характерной для поверхностной CoO -оболочки рассматриваемых сферических частиц. Координационные многогранники атомов Co в данном случае имеют форму тетраэдров и четырёхугольных пирамид, и соединяются вершинами или рёбрами.

Дальнейшее увеличение локальной концентрации атомов кобальта в области на границе между сферическими вершинами обуславливает появление вер-

шин графа G_{CoO}^* с высоким значением степени (до 12). При этом формируются сложные структуры с различной степенью упорядоченности. Для исследования этих структур для каждого кластера модели Б был произведён поиск четырёх- и шестичленных CoO -колец на границе между сферическими частицами. На рисунках 4.7б-г представлены фрагменты структур, выявленных на границе между сферическими частицами в 12% кластеров модели Б. В этих кластерах обнаруживаются области 4.7б, структура которых схожа со структурой кристаллической фазы CoO (тип $NaCl$), однако, межатомные расстояния, определённые в различных направлениях, отличаются друг от друга. Так в направлении оси, соединяющей центры сферических частиц, среднее межатомное расстояние составляет 2.15\AA и определяет размер области упорядочения в данном направлении, а в направлениях, перпендикулярных этой оси — всего 1.93\AA , что свидетельствует о наличии механических напряжений. По мере удаления от оси, соединяющей центры ча-

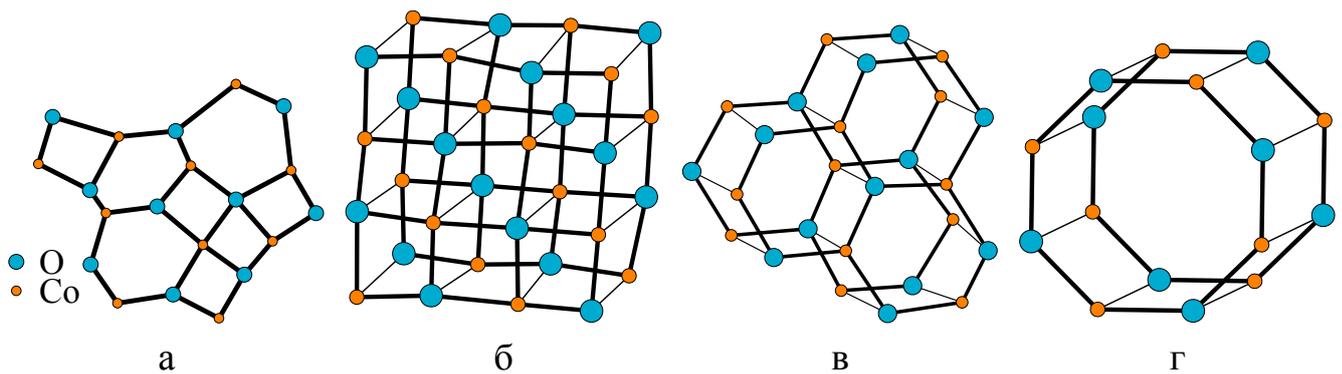
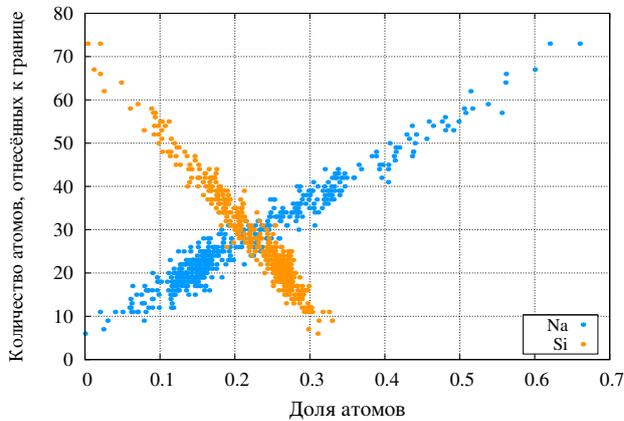


Рисунок 4.7 — Структуры, формирующиеся из атомов Co и O , в кластерах модели Б на границах между сферическими частицами: а — на поверхности; б — на границе между.

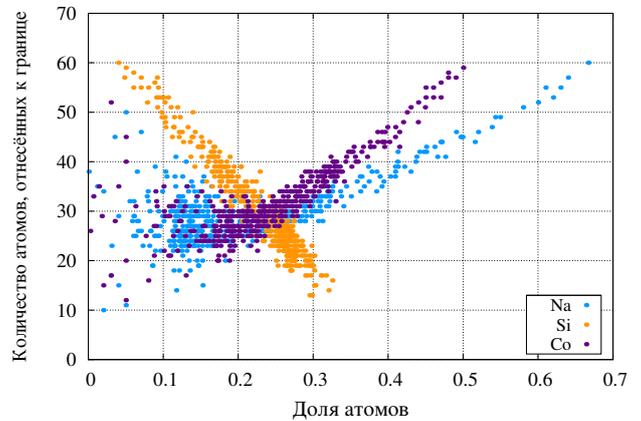
стиц, в перпендикулярном к ней направлении атомная плотность снижается, в месте с тем увеличивается вероятность обнаружения структур, представляющих всевозможные комбинации деформированных в различной степени фрагментов, изображенных на рисунках 4.7в и 4.7г. Более высокая рёберная плотность графа G_{CoO}^* , имеющая место в данном случае, значительно увеличивает вес ребра графа G_{com} , что свидетельствует о более высокой степени срастания двух сферических частиц по сравнению с кластерами, частицы в которых разделены сеткой CoO -колец.

На рисунке 4.8 представлены зависимости количества атомов отнесённых к границе между сферическими частицами (вес ребра графа G_{com}), от локального химического состава этой области для кластеров моделей А и Б. 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.



Модель А



Модель Б

Рисунок 4.8 — Зависимость количества атомов, отнесённых к области на границе между сферическими частицами, от локального химического состава для кластеров моделей А и Б.

Напротив, более подвижные атомы Na и Co быстро заполняют пространство между частицами. На рисунке 4.8б видно, что при низких локальных концентрациях (менее 20%) этих атомов корреляция нарушается, что свидетельствует об их качественно однообразном поведении. Лишь при выделении одного доминирующего сорта атомов (более 20%) зависимость приобретает чёткий характер.

Граница между сферическими частицами, характеризующаяся значительной долей атомов кобальта (по результатам анализа построенных кластеров от 30% и более), обуславливает формирование сложных структур, состоящих из упорядоченных конфигураций атомов Co и O . Такая ситуация наблюдалась, в случае, если обе сферические частицы имели регулярную структуру CoO -оболочек в области их соприкосновения. При этом образующаяся граница препятствовала перемещению атомов из одной части кластера в другую.

Для обсуждаемых в данном параграфе моделей А и Б граф G_{com} , описывающий структуру сообществ вершин графа G , состоит всего из двух вершин и позволяет количественно охарактеризовать степень срастания соответствующих частиц. Однако при рассмотрении более сложных систем, состоящих из многих частиц, с его помощью можно описать их структуру на более высоком уровне, не вникая во внутреннюю структуру каждой составляющей частицы.

Для демонстрации этого утверждения дополнительно в рамках модели А было построено ещё 100 кластеров. Каждая стартовая конфигурация состояла из 13 сферических частиц состава $Na_2O \times 3SiO_2$ с радиусом 16Å , построенных тем же способом, который был использован при построении кластеров модели А. Одна из частиц была расположена в центре модельного объёма, остальные 12 частиц окружали центральную в соответствии с принципом плотнейшей ГЦК упаковки. Построенные кластеры, содержащие в общей сложности 15 600 атомов, были отрелаксированы методом молекулярной динамики в течение 500 000 временных шагов с параметрами, аналогичными описанным выше.

На рисунке 4.9а представлена отрелаксированная конфигурация одного из построенных кластеров. Для каждого кластера был построен граф G , описывающий взаимное расположение координационных многогранников атомов Na и Si . Затем для каждого графа G был произведён поиск сообществ, результаты которого представлены в виде графа G_{com} , изображённого на рисунке 4.9б. Каждая вершина G_{com} соответствует сообществу вершин G , а вес ребра – количеству рёбер G между двумя сообществами. Так как порядок графа G достаточно высок и превосходит 5 000, для наглядности на рисунке 4.9в представлен лишь его подграф, соответствующий выделенному подграфу G_{com} , при этом вершины сгруппированы в соответствии с принадлежностью к сообществам. Веса рёбер G_{com} могут значительно отличаться друг от друга, что свидетельствует о различной степени срастания различных пар частиц, обусловленной неоднородностями химического состава в областях соприкосновения частиц. Различные «размеры» вершин¹ на иллюстрации графа G_{com} свидетельствуют о переходе атомов с одной частицы на другую в ходе процесса релаксации.

Как и в случае рассмотрения систем двух частиц, разбиение графа G на сообщества также позволило выделить в структуре рассматриваемых кластеров сросшиеся сферические частицы. На рисунке 4.9г изображён фрагмент кластера (рис. 4.9а), состоящий из четырёх сферических частиц, окрашенных в разные цвета. Знание списков атомов, принадлежащих к различным частицам, позволяет провести исследование каждой частицы независимо от остальных.

В таблице 8 представлены обобщённые характеристики графов G_{com} , построенных для исследуемого набора кластеров. Веса рёбер графов G_{com} изменя-

¹Масштаб искажён для наглядности

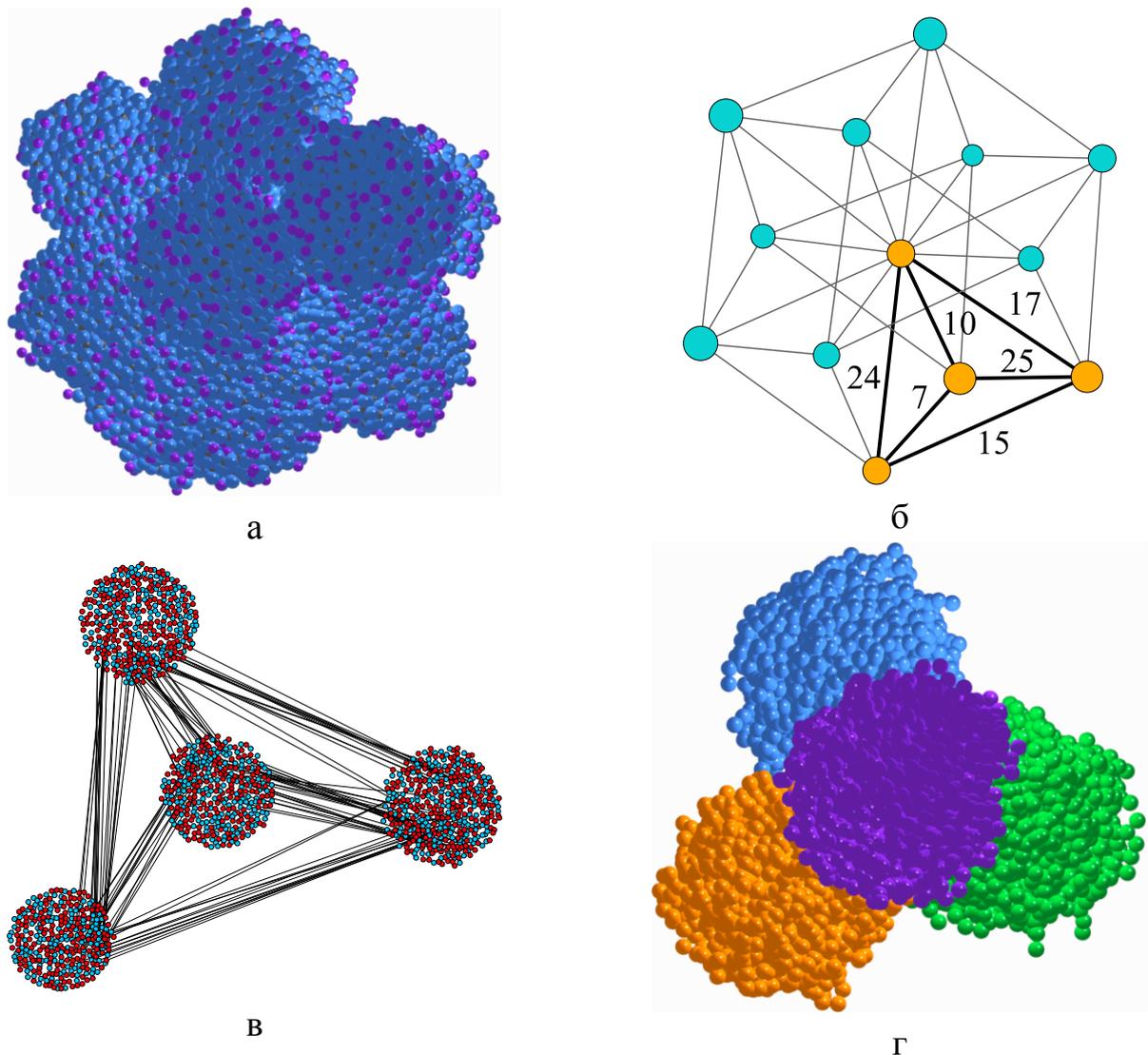


Рисунок 4.9 — Выявление сферических частиц в структуре модельного кластера: а – отрелаксированный кластер, состоящий из 13 сферических частиц; б – структура сообществ графа G , представленная в виде графа G_{com} ; в – подграф G , соответствующий 4 соприкасающимся частицам; г – фрагмент рассматриваемого кластера, цветом обозначены выявленные частицы.

ются в широких пределах, это говорит о различной степени «слипания» сферических частиц друг с другом. Минимальный обнаруженный вес ребра равен 1, что соответствует соединению двух сферических частиц через линейную цепочку чередующихся атомов Na и O . Присутствие атомов Si в таких цепочках среди рассмотренных кластеров не обнаружено. Максимальный вес ребра по всем графам G_{com} равен 64, при этом область пространства между соответствующими частицами характеризовалась высокой концентрацией атомов $Na \approx 51\%$. Без учёта весов рёбер большинство графов G_{com} являлись изоморфными графу, представленному на рисунке 4.9б, что обусловлено единым принципом построения всех стартовых конфигураций. Степень вершины G_{com} , соответствующей центральной частице

кластера, имела степень 12, а окружающие её равнозначные вершины – 5. Лишь в 7% случаев наблюдалось смещение одной из периферийных частиц, в следствии которого разрывалось одно ребро и образовывалось другое. При этом граф G_{com} содержал вершины со степенями 4 и 6.

Таблица 8 — Значения инвариантов графов G_{com} , построенных для исследуемых кластеров.

Инвариант	Значение
Минимальный вес ребра	1
Максимальный вес ребра	64
Степень центральной вершины	12
Степени периферийных вершин	4, 5, 6
Минимальный порядок сообщества	382
Максимальный порядок сообщества	413

В среднем каждое выявленное сообщество G_{com} содержало 397 вершин. Отклонения от этого значения, составившие не более 4%, обусловлены перемещением подвижных ионов Na между частицами, а также погрешностью используемой методики, которая была оценена выше в 1.5%.

Таким образом, анализ сообществ графа G позволил выявить во всех построенных кластерах области, соответствующие сферическим частицам, а также провести анализ структуры границы между ними. Показано, что локальные неоднородности химического состава в области соприкосновения двух частиц влияют на степень их срастания. При этом граф G_{com} , описывающий сообщества графа G , позволяет исследовать структуру рассматриваемых многокомпонентных систем на надатомном уровне.

4.3 Поверхностные структуры CoO

Как было показано в параграфе §4.2, при взаимодействии двух сферических частиц с химическим составом, соответствующим формуле $Na_2O \times 3SiO_2 \times CoO$, атомы соприкасающихся CoO -оболочек этих частиц могут образовывать сложные устойчивые структуры, состоящие из кристаллических фрагментов и чётных

колец (рис.4.7). Большинство таких колец состоит из 4 или 6 атомов (по 2 или 3 атома каждого сорта), также встречаются и энергетически менее выгодные циклы, состоящие из 8-12 атомов. Однако, доля экспериментов, в которых наблюдалось взаимодействие CoO -оболочек двух частиц, была относительно мала. В связи с этим для исследования структур, формирование которых гипотетически возможно на границе между двумя сферическими частицами модели Б, было проведено две серии дополнительных МД-экспериментов.

В экспериментах первой серии модель Б (см. §4.2) была изменена следующим образом: количество атомов Co и O , составляющих оболочку каждой сферической частицы, было увеличено в 2.5 раза, при этом остальные параметры эксперимента остались без изменений. На рисунке 4.10 представлена CoO -оболочка одного из 100 построенных кластеров модифицированной модели Б, отрелаксированного в течение 500 000 шагов модельного времени. Видно, что на поверхности

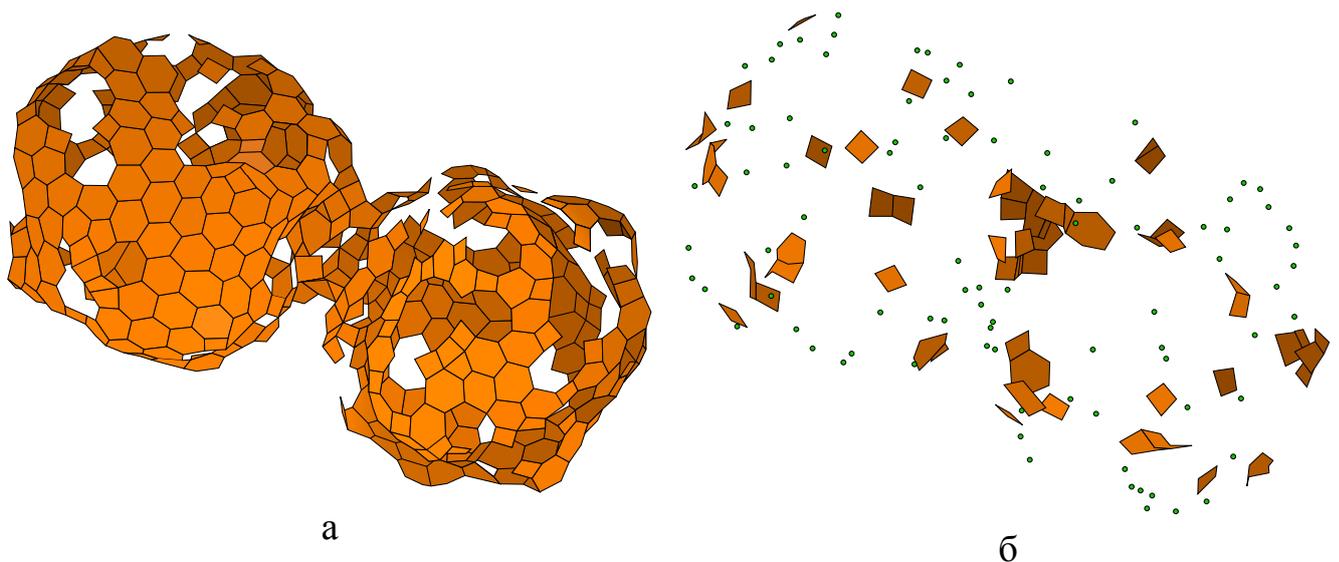


Рисунок 4.10 — Оболочка одного из кластеров модифицированной модели Б (а), состоящая из атомов Co и O , в сравнении с оболочкой кластера исходной модели Б (б): точками обозначены «изолированные» атомы Co ; многоугольниками – 4- и 6-кольца.

кластера исходной модели Б имеется множество атомов Co , не образующих колец, в то время, как CoO -оболочка кластера модифицированной модели Б почти полностью покрывает сферические частицы. При этом в 94% случаев на границе между частицами формировались сложные структуры, состоящие из атомов Co и O , что позволило провести их детальный анализ.

Через каждые 500 шагов МДЭ для каждого кластера был определён список атомов, принадлежащих границе между сферическими частицами. Затем был построен граф G , описывающий взаимное расположение четырёх- и шестичленных

колец, обнаруженных в этой области. Таким образом, каждая вершина графа G соответствовала одному из найденных CoO -колец и помечалась в соответствии с типом кольца: вершины первого типа соответствовали четырёхчленным кольцам, а вершины второго типа – шестичленным. Рёбра графа G соответствовали соединению двух колец через общее звено.

Вершины построенных графов характеризовались более высокими степенями (до 18) по сравнению со степенями (до 6) вершинам графов, описывающих CoO -оболочки вне области их соединения. Это свидетельствует о наличии объёмных структур, образованных атомами Co и O . Однако, кристаллические конфигурации этих атомов наблюдались относительно редко, лишь в 28% проведённых экспериментов. Являясь при этом относительно менее стабильными, эти конфигурации в большинстве случаев распадались, образуя полые структуры, сохраняющие порядок в расположении атомов.

В результате большинства проведённых экспериментов граница между двумя сферическими частицами представляла собой совокупность полостей различного размера, ограниченных системой CoO -колец. В центре исследуемой области формировались многогранники различной формы с четырёх- и шестиугольными гранями, в ряде случаев было обнаружено наличие конфигураций, образованных гексаэдрами, и соответствующих кристаллической фазе CoO . На периферии области наблюдалось объединение нескольких полостей и формирование из них «каналов».

В качестве стартовой конфигурации второй серии экспериментов была выбрана конфигурация атомов Co и O , (рис.4.7б) обнаруженная в структуре одного из кластеров модели Б, описанной в параграфе §4.2. Эта система атомов имеет форму параллелепипеда и структуру кристалла CoO (тип $NaCl$). Размеры этой системы можно записать в виде $2 \times 2 \times 1$, где числа означают соответствующие количества трансляций вдоль осей x , y и z . При этом межатомные расстояния $Co-O$ были положены равными среднему расстоянию $Co-O$, определённому в компьютерных экспериментах с кластерами модели Б и составляющему 1.91 \AA . Также были рассмотрены кластеры представляющие собой аналогичные параллелепипеды, но с размерами $m \times n \times 1$, где m и n варьировались от 2 до 10 независимо друг от друга. Каждый кластер был отрелаксирован методом МД в течение 20 000 временных шагов.

На рисунке 10 схематично изображена структура двух кластеров с размерами $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 5 \times 1$ до (рис.4.11а,в) и после (рис.4.11б,г) релаксации. Конфигурации атомов, идентичные изображённым на рисунке 4.11г, были обнаружены в 63% кластеров модифицированной модели Б. Подграфы, соответствующие этим конфигурациям, имеют специфическую структуру (каждая вершина окружена ровно тремя вершинами противоположного типа) и могут быть относительно просто выделены из структуры графа G .

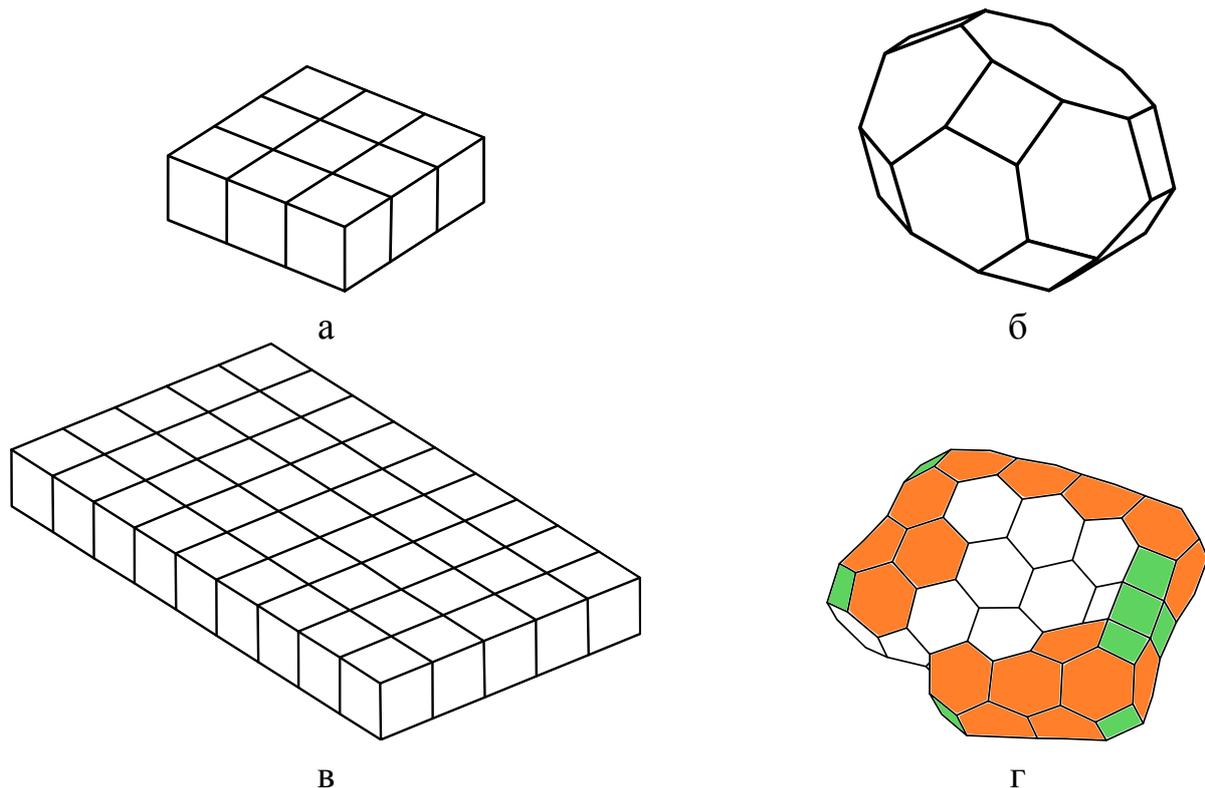


Рисунок 4.11 — Конфигурации исходных и релаксированных кластеров (20 000 шагов): кластер $2 \times 2 \times 1$ (а – стартовая, б – конечная) и кластер $3 \times 5 \times 1$ (в – стартовая, г – конечная); цветом выделены кольца, лежащие на поверхности «канала».

Увеличение размеров стартовых конфигураций вида $m \times n \times 1$ приводит к формированию структур, представляющих собой соединяющиеся друг с другом полости, ограниченные CoO -оболочкой. На рисунке 4.11г представлена одна из таких конфигураций, сформированная из исходного кристаллического кластера с размерами $3 \times 5 \times 1$. Аналогичные структуры были обнаружены в большинстве кластеров модифицированной модели Б, а также в некоторых кластерах исходной модели Б. Анализ k -ядер соответствующих графов позволил выявить в рассматриваемых кластерах «каналы» – протяжённые полости с диаметром около 7 \AA . В частности, максимальные подграфы, состоящие из вершин первого типа со степенью 4 соответствовали фрагментам «каналов», состоящим из четырёхчленных

колец (рис.4.11г, помечены зелёным). Группы вершин второго типа со степенями, равными 6, соответствуют группам шестичленных колец, лежащих на поверхности каналов (рис.4.11г, помечены оранжевым). Описанный подход позволил выявить в кластерах модифицированной модели Б фрагменты каналов, поверхность которых целиком состояла из упорядоченных колец одного типа, при этом их длина достигала 12\AA .

Аналогичные структуры формировались в экспериментах, стартовые конфигурации которых представляли собой кристаллические кластеры с размерами $n \times 2 \times 1$ при n равном от 3 до 80. На рисунке 4.12 схематично изображено изменение структуры кластера в ходе одного из таких экспериментов. Видно, что сначала разрываются поперечные связи (вдоль оси z), кластер приобретает форму трубки (рис.4.12б). Атомы сгруппированы в четырёхчленные кольца, при этом среднее значение координационного числа равно 4. Далее атомы начинают перегруппировываться (рис.4.12в) в более энергетически выгодные шестичленные кольца. Процесс завершается формированием трубки, почти полностью состоящей из шестичленных колец. Среднее значение координационного числа близко к 3.

В ходе компьютерных экспериментов структура модельных кластеров значительным образом изменялась. Эти изменения также отразились на значениях инвариантов соответствующих графов G , описывающих взаимное расположение колец 1-го и 2-го типов.

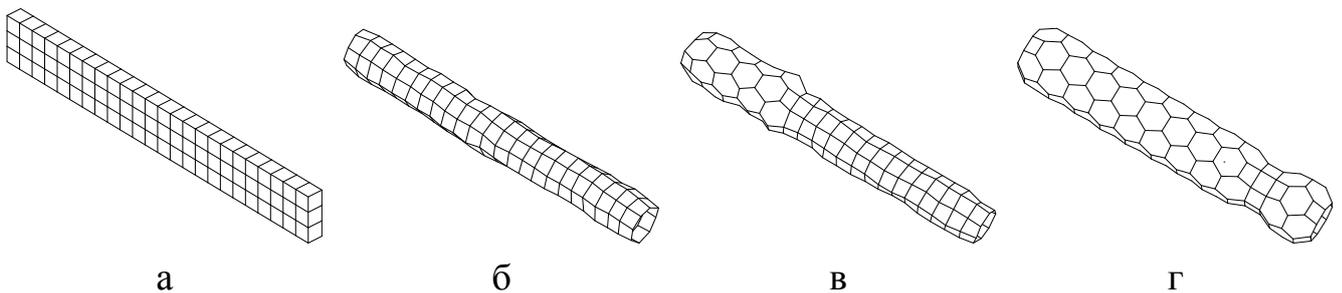


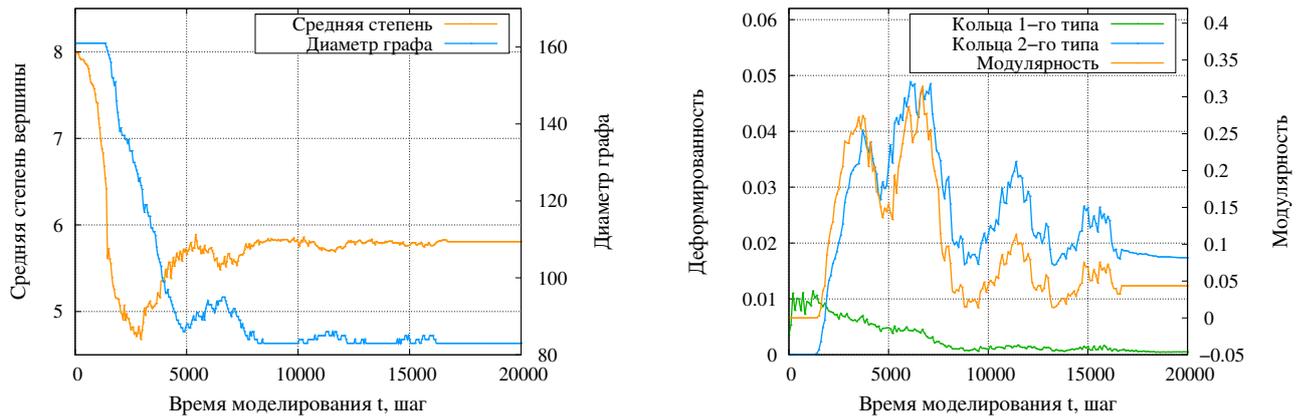
Рисунок 4.12 — Формирование CoO -трубки из кристаллического кластера: а – стартовая конфигурация; б – трубка из колец первого 1-го типа; в – формирование колец 2-го типа; г – трубка из колец 2-го типа.

На рисунке 4.13 представлены графики зависимостей значений инвариантов графа G от числа шагов МДЭ, построенный для одного из кластеров с размерами $80 \times 2 \times 1$. В начальный момент времени рассматриваемый кластер содержит только кольца 1-го типа (четырёхчленные). В среднем каждая пара атомов

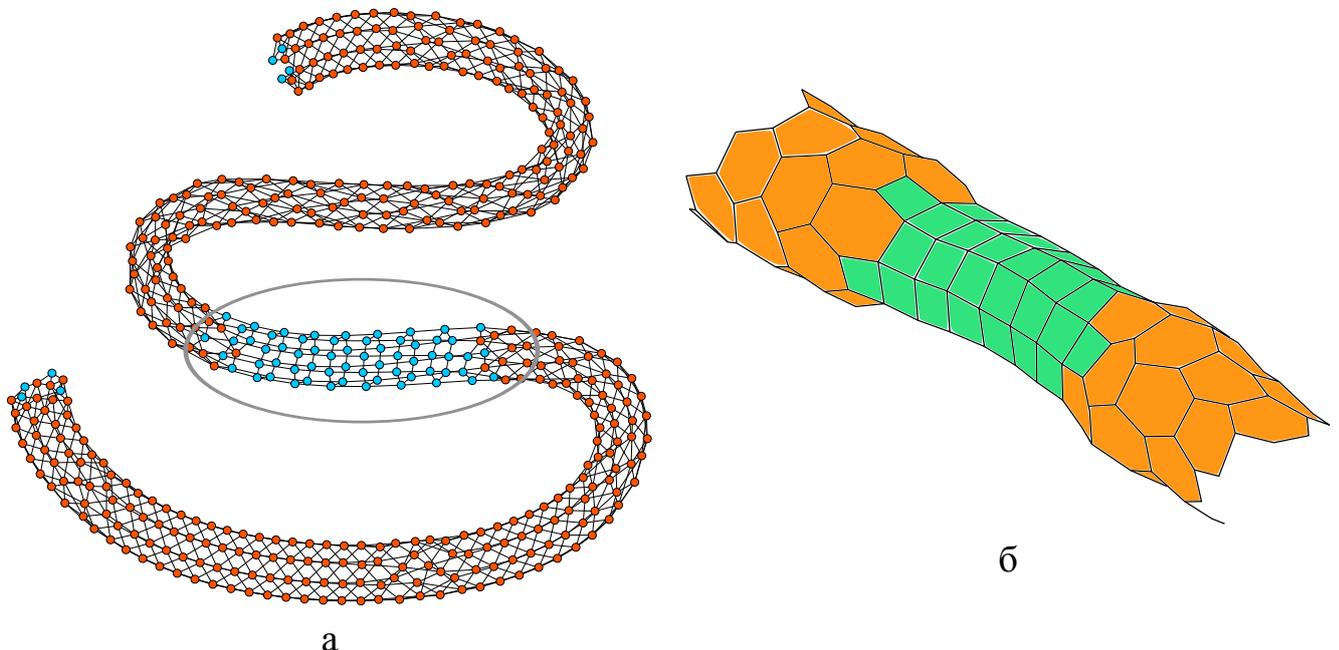
принадлежит трём таким кольцам, поэтому у каждого кольца есть по два соседа на каждое звено. При этом средняя степень вершины (рис.4.13,а) в начале эксперимента равна 8. В течение первых 1 500 шагов эксперимента наблюдается снижение этого значения, это связано с разрывом поперечных связей и формированием трубки, поверхность которой состоит из колец 1-го типа (рис.4.12,б). Значение диаметра графа на этом промежутке не изменяется, так как кратчайшие пути, соединяющие две вершины могут проходить по рёбрам графа, соответствующим соединению колец вдоль оси кластера. Резкое снижение диаметра (после $t = 1300$) связано с появлением колец 2-го типа (шестичленных), образующихся из двух колец 1-го типа, при этом общее количество вершин графа снижается, как следствие снижается и диаметр графа. При $t = 3000$ на графике средней степени вершины наблюдается минимум, к этому моменту более 90% поперечных связей уже разорвалось. Дальнейший рост этого значения обусловлен увеличивающейся долей колец 2-го типа, который завершается к моменту времени $t = 5500$. При этом модельный кластер на 71% состоит из колец 2-го типа, а средняя степень вершины достигает значения, равного 5.9, что соответствует максимальной возможной (для поверхностной структуры) степени вершины 2-го типа – 6. Первый локальный минимум на графике диаметра, располагающийся вблизи точки $t = 5000$, обусловлен появлением цепочки из колец 2-го типа, проходящей вдоль всей поверхности кластера. Локальные максимумы значений диаметра, а также соответствующие им локальные минимумы средней степени вершины, расположенные вблизи точек $t = 6500$, $t = 11500$ и $t = 16000$ обусловлены появлением горловин, состоящих из колец 1-го типа (рис.4.14б)

На рисунке 4.14а представлен граф G , построенный для CoO -трубки с горловиной из колец 1-го типа. Соответствующий фрагмент структуры этой трубки представлен на рисунке 4.14б. Нарушение регулярной структуры графа G , вызванное появлением группы связанных однотипных вершин, влияет не только на значения инвариантов, основанных на вычислении кратчайших путей, но и на структуру сообществ этого графа.

Чувствительным к появлению таких горловин также является значение модулярности графа G , характеризующей в данном случае степень сгруппированности однотипных колец друг с другом. На рисунке 4.13а представлена зависимость значений этого инварианта от числа шагов МДЭ в сравнении со средними значе-



а **б**
Рисунок 4.13 — Графики изменения значений инвариантов графа G в ходе эксперимента: средняя степень вершины и диаметр (а); модулярность (б).



а **б**
Рисунок 4.14 — Граф G CoO-трубки (свёрнут для компактности) с горловиной (выделена контуром) из колец 1-го типа (а) и фрагмент её структуры (б)

ниями деформированности колец различных типов, определяемыми с помощью индекса, рассмотренного в §2.2 по формуле (2.1). Видна хорошая корреляция значений модулярности, являющейся характеристикой графа G , со средними значениями деформированности колец 2-го типа, характеризующими локальные конфигурации атомов. В точках $t = 5\,000$, $t = 9\,000$, $t = 14\,000$ и $t = 16\,000$ кривая модулярности имеет локальные минимумы, при этом моделируемый кластер представляет собой почти идеальную трубку из колец 2-го типа, аналогичную представленной на рисунке 4.12г. Деформированность этих колец в этих точках

значительно меньше по сравнению с точками локальных максимумов модулярности, соответствующих появлению широких горловин из колец 1-го типа.

Стоит также отметить, что даже в трубке с идеальной структурой деформированность шестичленных колец достаточно высока. Это связано с тем, что шаблон, используемый для выявления таких конфигураций, представлял собой идеальный шестиугольник, в то же время кольца, формирующие поверхность полученных трубок, вытянуты вдоль их осей. Кольца 1-го типа также вытянуты вдоль оси трубки, однако, они менее подвержены деформациям, что отражается меньшими средними значениями соответствующего индекса.

Таким образом, показано, что плотные кристаллические конфигурации, состоящие из атомов Co и O , на границе между сферическими частицами жидкого стекла являются нестабильными даже при высоких концентрациях атомов этих сортов. Вместо этого наблюдается формирование поверхностных структур, представляющих собой изогнутые каналы, атомы на поверхности которых образуют циклические структуры. При этом наиболее выгодной является локальная конфигурация, в которой атом одного сорта окружён тремя атомами другого сорта. В результате компьютерного моделирования нанокластеров на основе CoO получены трубчатые структуры, организованные аналогичным образом. Установленная зависимость между значениями инвариантов рассмотренных графов и структурой соответствующих кластеров свидетельствует о потенциальной возможности применения разработанной методики для анализа процессов формирования моделей нанотрубок. Дальнейшее изучение полученных в компьютерных экспериментах трубок на основе CoO требует проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

4.4 Модели с неоднородным составом

При построении стартовых конфигураций в описанных выше экспериментах использовалось равномерное распределение атомов Na , Si и O по объему моделируемых частиц. Возникающие неоднородности химического состава критическим образом влияли на структуру модельных кластеров и, как следствие, на

структуру рассматриваемых графов. В частности, было проанализировано влияние распределения атомов различных сортов на границе между сферическими частицами состава $Na_2O \times 3SiO_2$ на степень их срастания. При этом выявление в графе G , описывающем систему координационных многогранников атомов Na и Si , сообществ, соответствующих этим частицам, было возможно, благодаря неоднородности рёберной плотности графа G , обусловленной более низкой концентрацией атомов в области между сферическими частицами.

Для исследования влияния неоднородностей химического состава на структуру графа G в условиях равномерной концентрации атомов были рассмотрены три модели. Каждая модель представляла собой куб со стороной 45 \AA , в котором было размещено 2000 атомов Na , 1000 атомов Si и 3000 атомов O , что соответствовало составу $Na_2O \times SiO_2$.

В модели А объем куба был разделён плоскостью $x = 15$ модельной системы координат на две части в соотношении 1:2. Меньшая часть куба ($x < 15$) была заполнена равномерно распределёнными по её объёму 1000 атомов Si и 2000 атомов O . Большая часть куба ($x > 15$) была заполнена 2000 атомов Na и 1000 атомов O .

В модели 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. Таким образом, вероятность нахождения атома Na вблизи грани куба $x = 0$: $p_{Na}(0) = 0$, а вблизи грани $x = 45$: $p_{Na}(45) = 1$. Параметры распределения были выбраны таким образом, чтобы в рассматриваемом объёме можно было разместить указанное количество атомов, не нарушая химический состав.

В модели В атомы каждого сорта были распределены равномерно по объёму куба, при этом области с локальными отклонениями состава возникали случайно, а их размер был относительно мал.

На рисунке 4.15 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 рисунках 4.16а-в изображены стартовые конфигурации, соответствующие моделям А, Б и В, для наглядности атомы кислорода не показаны. Каждый модельный кластер был отрелаксирован методом МД в течение 500 000 времен-

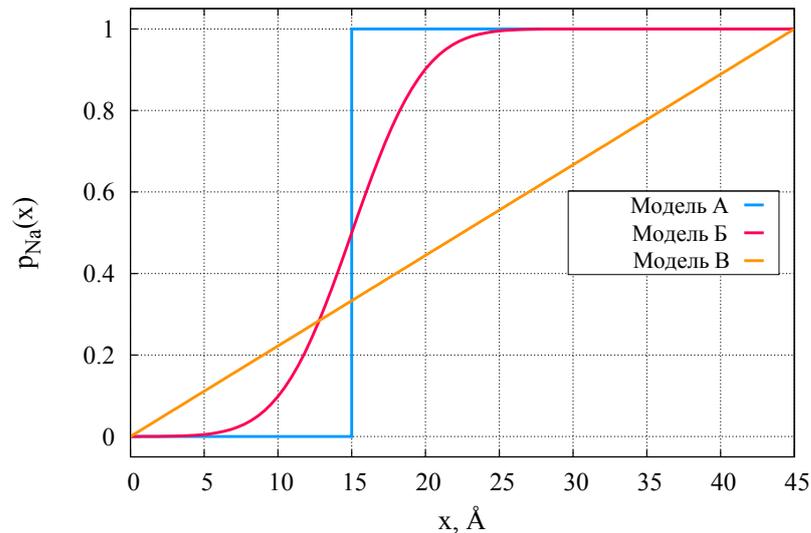


Рисунок 4.15 — Функции распределения катионов Na вдоль оси x в моделях A , B и B .

ных шагов. Конечные конфигурации представлены на рисунках 4.16г-е. Видно, что в ходе процесса релаксации распределение катионов различных сортов меняется. В кластере модели A чёткая граница, разделяющая катионы Na и Si разрушается, наблюдается взаимное проникновение атомов в противоположные части кластера. В случае модели B граница между двумя областями изначально была «размыта», однако, в ходе релаксации процесс выравнивания концентрации также имеет место. Перераспределение атомов различных сортов в объёме кластера модели B визуально трудно различимы.

Несмотря на существенные изменения в структуре рассматриваемых кластеров, произошедшие в ходе МД-эксперимента, концентрационные неоднородности, созданные в соответствующих стартовых конфигурациях, в общем сохраняются. Для детального анализа их структуры был произведён поиск координационных многогранников атомов Na и Si и построены графы G_A , G_B и G_B , описывающие системы этих многогранников в моделях A , B и B соответственно.

В таблице 9 для построенных графов представлены значения инвариантов, наиболее чувствительных к различиям структуры исследуемых моделей. Видно, что рёберная плотность графа G_B значительно меньше по сравнению со значениями этого параметра, полученными для графов G_A и G_B . Это обусловлено тем, что в соответствующих кластерах присутствуют области, полностью состоящие из Na_2O , со значительно более высоким вторым координационным числом атомов Na .

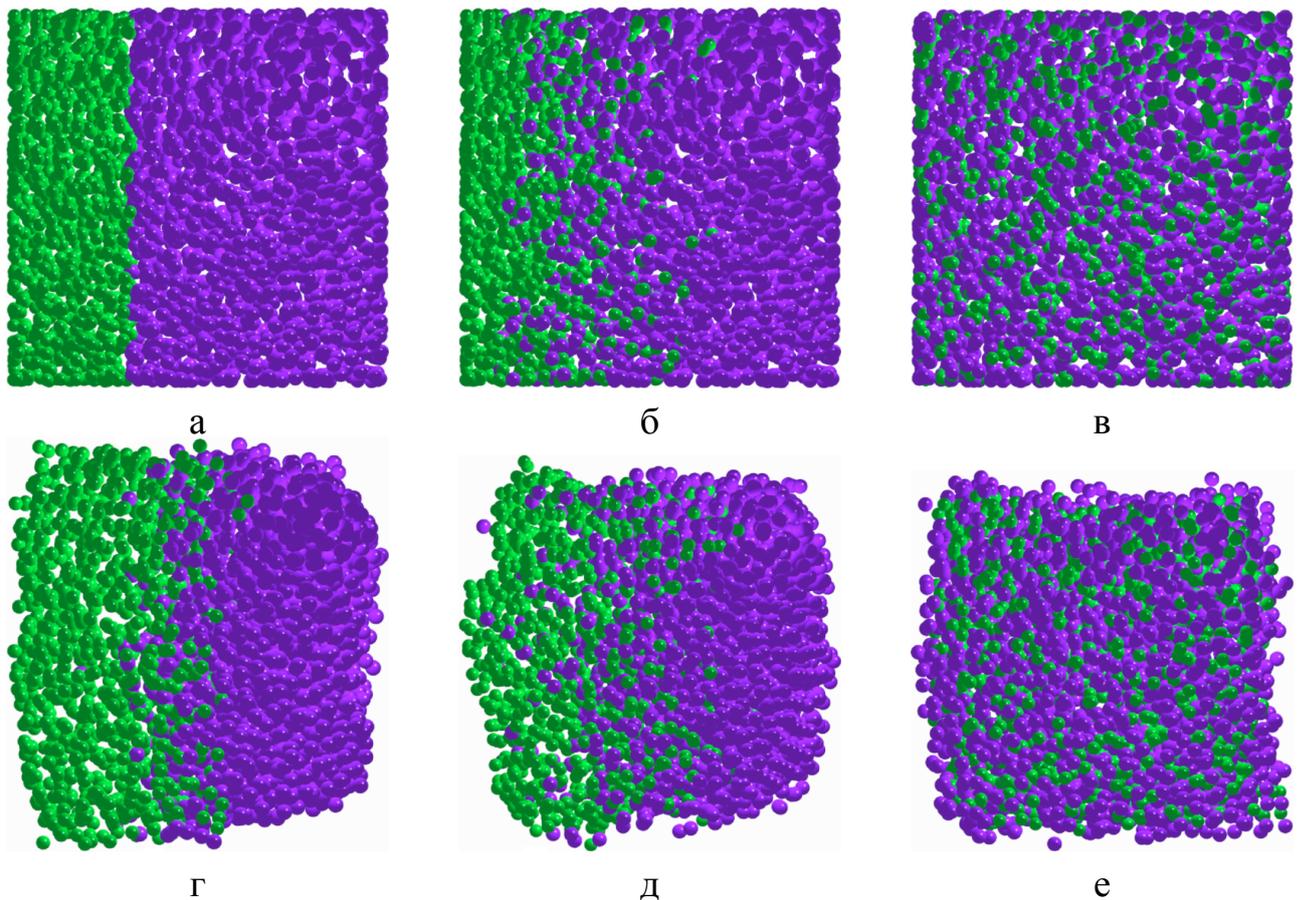


Рисунок 4.16 — Распределение катионов Si и Na в исходных кластерах и кластерах, релаксированных в течение 500 000 шагов МДЭ, для модели А (а – исходная, г – конечная), модели Б (б – исходная, д – конечная) и модели В (в – исходная, е – конечная).

Группируя вершины рассматриваемых графов в два сообщества, соответствующие подсистемам атомов Na и Si , можно рассчитать модулярность графов на основе такого разбиения.

Таблица 9 — Значения инвариантов графов G_A , G_B и G_B .

Инвариант	G_A	G_B	G_B
Рёберная плотность	0.0038	0.0034	0.0024
Модулярность разбиения $Na-Si$	0.142	0.118	0.005
Максимальная модулярность	0.732	0.752	0.833
Количество сообществ	14	17	23
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

Из таблицы видно, максимальным значением модулярности разбиения $Na-Si$ обладает граф G_A , что соответствует максимальной степени сгруппированно-

сти катионов различных сортов друг с другом (рис. 4.16г). Относительно малое значение модулярности аналогичного разбиения графа G_B свидетельствует об отсутствии подобных неоднородностей состава в кластере модели В (рис. 4.16е), имеющих место вследствие равномерного распределения атомов различных сортов в стартовой конфигурации. Промежуточное положение занимает граф G_B . В соответствующем кластере присутствуют области с высокими концентрациями катионов одного типа, характерные для кластера модели А. Более низкое значение модулярности этого графа обусловлено наличием широкой диффузной границы (рис. 4.16д), в связи с чем количество катионов различных сортов, связанных через общий атом O , выше чем в кластере модели А.

Помимо рассмотренного разбиения графов G_A , G_B и G_B на два сообщества, соответствующие типам катионов, было построено разбиение этих графов с помощью алгоритма [126]. Этот алгоритм позволяет построить такое разбиение графа, для которого значение модулярности будет максимальным

В графах G_A , G_B и G_B было выявлено 14, 17 и 23 сообщества соответственно, при этом значения модулярности для построенных разбиений, были равны 0.752, 0.732 и 0.833. Достаточно высокие значения этого параметра по сравнению с разбиениями исследуемых графов по сортам катионов свидетельствуют о наличии в кластерах моделей А и Б областей с более однородным химическим составом по сравнению с распределением по сортам катионов, находящихся на границе между ними.

Анализ имеющихся данных позволил установить следующую качественную зависимость: чем более равномерно распределены катионы по объёму модельного кластера, тем больше сообществ выявляется в графе G и тем выше его максимальное значение модулярности.

На рисунке 4.17 представлены диаграммы концентрации катионов Na и Si на поперечном сечении кластеров моделей А, Б и В плоскостью $z = 22.5$, проходящей через центр каждого кластера. Цветом обозначена относительная концентрация катионов обоих типов: жёлтым областям соответствует максимальная концентрация – в этих областях сгруппированы атомы Na , имеющие более плотную упаковку. Контурами обозначены области, соответствующие разбиению вершин графов G_A , G_B и G_B на сообщества. Видно, что чем более равномерно катионы

распределены по объёму кластера, тем большее количество сообществ выявляется в структуре графа.

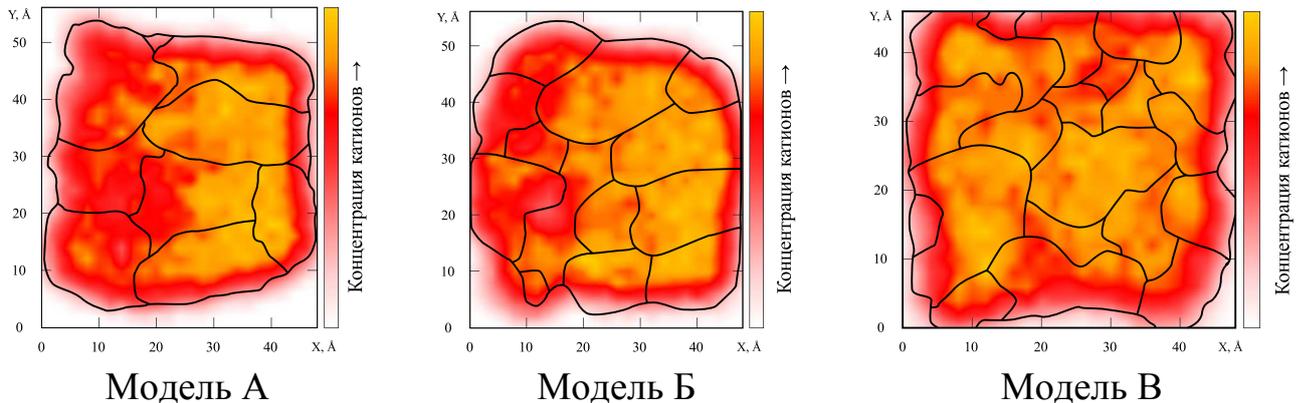


Рисунок 4.17 — Поперечное сечение кластеров моделей А, Б и В плоскостью $z = 22.5$: контуром показаны границы областей, соответствующих выявленным сообществам; цветом обозначена относительная концентрация катионов.

Также в графах G_A , G_B и G_V были исследованы подграфы G_A^{SiO} , G_B^{SiO} , G_V^{SiO} и G_A^{NaO} , G_B^{NaO} , G_V^{NaO} , описывающие подсистемы координационных многогранников SiO и NaO независимо друг от друга.

На рисунке 4.18 представлены графики распределения тетраэдров по типам Q_n в кластерах моделей А, Б и В, соответствующего распределению вершин по степеням в графах G_A^{SiO} , G_B^{SiO} , G_V^{SiO} . Высокая доля тетраэдров с типами Q_1 - Q_2 в кластере модели В свидетельствует о высокой степени фрагментированности кремне-кислородного каркаса. Различия в структуре SiO -каркасов класте-

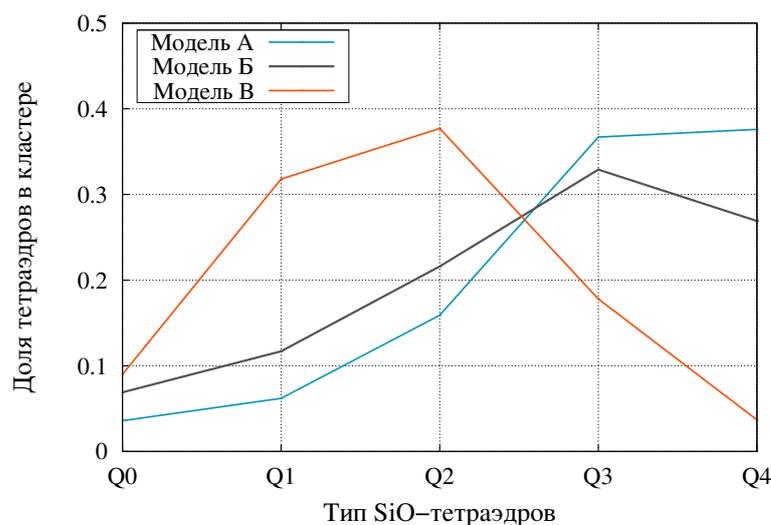


Рисунок 4.18 — Распределение тетраэдров по типам в кластерах моделей А, Б и В

ров моделей А и Б не столь значительны, тем не менее значительно более высокая степень диффузии атомов различных сортов в кластере модели Б отражается

на соответствующих кривых. Количества компонент связности в графах G_A^{NaO} , G_B^{NaO} и G_B^{NaO} , описывающих подсистему NaO исследуемых кластеров, практически совпадают. Максимальная компонента каждого из этих графов содержит 96-98% вершин, при этом количество рёбер в графе G_B^{NaO} в два раза меньше по сравнению с графами для кластеров моделей А и Б.

Результаты анализа значений инвариантов, рассчитанных для всех выделенных подграфов, позволяют сделать следующий вывод о влиянии распределения катионов на структуру соответствующих кластеров. В отличие от кремне-кислородного каркаса, обладающего высокой степенью фрагментированности при однородном распределении катионов различных сортов по объёму модельного кластера, подсистема NaO во всех рассмотренных кластерах остаётся почти полностью связной. Вместе с тем более низкая рёберная плотность графа G_B^{NaO} 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».

4.5 Выводы

Анализ графов, описывающих структуру модельных нанокластеров с составом $\mu Na_2O \times SiO_2$, показал высокую чувствительность инвариантов, характеризующих их связность, к доле содержащегося оксида натрия μ . В частности, установлено наличие почти линейной зависимости между количеством компонент связности графа G_{SiO} и значением μ . Фрагментация кремне-кислородного каркаса, обусловлена разрывом $Si - O - Si$ связей с одновременным встраиванием в него ионов Na . При этом установлено, что порядок максимальной компоненты графа G_{NaO} , а также количество его компонент изменяются нелинейно с ростом значения μ , что свидетельствует о наличии структурных неоднородностей в подсистеме NaO . При малых значениях μ (< 0.2) ионы Na распределены по объёму кластера равномерно. Соединяясь с мостиковыми атомами O , они не вызывают изменений в структуре SiO -каркаса. При $\mu > 0.2$ ионы Na группируются по два, соединя-

ясь через общую пару атомов O . Встраивание в кремне-кислородный каркас двух ионов Na вызывает разрыв связи $Si-O-Si$ и в конечном итоге фрагментацию всего SiO -каркаса. Распределение вершин по степеням в графах G_{NaO} , построенных для кластеров с $\mu \geq 0.5$ говорит о формировании протяжённых структур, образованных координационными многогранниками атомов Na . Полученные данные согласуются с описанной в работе [145] микросегрегацией ионов натрия и формированием каналов.

Исследование систем, состоящих из нескольких сферических частиц на основе модифицированного и немодифицированного жидкого стекла, показало, что степень их срастания друг с другом зависит от локального химического состава в области первоначального соприкосновения. При этом принадлежность атомов к различным сферическим частицам, а также границе между ними можно определить с помощью выявления сообществ в графе, описывающем взаимное расположение координационных многогранников атомов Na и Si . Установлено, что чем выше локальная концентрация атомов Si в области соприкосновения, тем меньше степень срастания сферических частиц. Напротив, подвижные ионы Na и Co быстро заполняют пространство между частицами.

На поверхности частиц, легированных кобальтом, обнаружены кольцевые структуры CoO , описанные также в работе [144]. Значительная концентрация атомов Co на границе между двумя сферическими частицами обуславливает формирование сложных конфигураций, состоящих из четырёх- и шестичленных колец CoO . Исследование этих конфигураций с помощью разработанного подхода позволило выявить в их структуре каналы, протяжённостью до 12\AA .

Исследована связь значений некоторых инвариантов графов с неоднородностями распределения атомов различных сортов по объёму моделируемых кластеров с составом $Na_2O \times 3SiO_2$. Установлено, что доля вершин в максимальной компоненте графа G_{NaO} практически не чувствительна к таким неоднородностям. При этом значение этого же инварианта, рассчитанное для графа G_{SiO} , сильно зависит от однородности состава соответствующего кластера. Кроме того распределение вершин по степеням в графе G , описывающем совокупность многогранников обеих подсистем, позволяет выделять в соответствующем кластере области с однородным локальным химическим составом. Полученные данные свидетель-

ствуют о группировании ионов Na и формировании единого перколяционного кластера.

Таким образом, на примере нанокластеров на основе жидкого стекла показана возможность детального исследования и сопоставления структуры моделей неупорядоченных многокомпонентных систем атомов с помощью графов. Разработанный подход позволяет выделять неоднородности структуры, состава или концентрации, а также количественно описать взаимное расположение этих областей. Исследование сообществ вершин этих графов даёт информацию, важную для понимания надатомной структуры исследуемых объектов.

Заключение

Теоретико-графовая формализация, используемая для описания многокомпонентных наноразмерных систем атомов открывает новые возможности анализа их структуры с помощью множества разработанных алгоритмов, с успехом применяемых для исследования графовых моделей в различных областях науки. В частности, анализ сообществ вершин, свойственных любой сложной сети, даёт важную информацию для глубокого понимания структуры рассматриваемых объектов.

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 $\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$. Установлены зависимости значений инвариантов графов, 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.

Используемые сокращения и обозначения

МГ - молекулярный граф;

ЖС - жидкое стекло;

ГЦК - гранецентрированная кубическая;

МДЭ - молекулярно-динамический эксперимент

ГП - графический процессор

Список литературы

1. Шилова, О.А. Нанокomпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О.А. Шилова, В.В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — Академперериодика, 2003. — Т. 1. — С. 9–83.
2. Кудина, Е.Ф. Органосиликатные нанокomпозиты: получение, структура, свойства / Е.Ф. Кудина, Ю.М. Плескачевский, И.А. Буря // *Вестник Фонда фундаментальных исследований*. — 2008. — № 3. — С. 16–28.
3. Boisseau, P. Nanomedicine, Nanotechnology in medicine / P. Boisseau, B. Loubaton // *Comptes Rendus Physique*. — 2011. — Vol. 12, no. 7. — Pp. 620—636.
4. Медведев, Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. — Новосибирск: Научно-издательский центр ОИГГМ СО РАН, 1999. — 217 с.
5. Utsuno, F. MD Simulation of Crystallization of MgO Nano Particles / F. Utsuno, I. Yasui // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 2004. — Vol. 112, no. 5. — Pp. S936–S939.
6. O'Malley, B. Molecular Dynamics Investigation of Crystallization in the Hard Sphere System: Ph. D. thesis / B. O'Malley; RMIT. — 2001. — 277 pp.
7. O'Malley, B. Structure of hard-sphere fluid and precursor structures to crystallization / B. O'Malley, I.K. Snook // *The Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 123, no. 5. — P. 054511.
8. Topological characterization of crystallization of gold nanoclusters / Y.H. Chui, R.J. Rees, I.K. Snook et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 125, no. 11. — P. 114703.
9. Волошин, В.П. Многогранники Вороного нерегулярных упаковок / В.П. Волошин, Н.Н. Медведев, Ю.И. Наберухин // *Журнал структурной химии*. — 1985. — Т. 26, № 3. — С. 68–76.

10. Волошин, В. П. Структура межчастичного пространства в больших некристаллических упаковках леннард-джонсовских атомов и её влияние на диффузионную подвижность примесных частиц / В. П. Волошин, Ю. И. Наберухин // *Журнал структурной химии*. — 2005. — Т. 46, №2. — С. 273–283.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Исследование структуры магнетермических нанопорошков тантала методами рентгенографии / К. А. Ефимова, Р. Н. Осауленко, Д. В. Лобов и др. // *Труды Кольского научного центра РАН. Сер. Химия и материаловедение*. — 2015. — Т. 5, № 31. — С. 339–342.
15. 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.
16. 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.
17. *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.
18. *Сидорова, О. В.* Строение областей ближнего упорядочения механоактивированного псевдоволластонита / О. В. Сидорова, Д. С. Крупянский // Сборник аннотаций XIII курчатовской молодёжной научной школы. — Москва, Россия: 2015. — 27–30 октября. — С. 215.
19. *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.
20. *Крупянский, Д. С.* Graph theory method for structural investigating of model atomic nanoclusters / Д. С. Крупянский, Н. С. Скорикова, А. Д. Фофанов // The XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2016): book of abstracts. — Dubna, Russia: 2016. — 14–18 March. — P. 90.
21. *Крупянский, Д.С.* Программа поиска точечных подмножеств. 2016. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612126 от 18.02.2016.
22. *Крупянский, Д.С.* Молекулярная динамика CUDA. 2016. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612129 от 18.02.2016.

23. *Займан, Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Дж. Займан. — Москва: Мир, 1982. — 592 с.
24. *Маделунг, О.* Теория твёрдого тела / О. Маделунг. — Москва: Наука, 1980. — 418 с.
25. *Забродский, А. Г.* Электронные свойства неупорядоченных систем / А. Г. Забродский, С. А. Немов, Ю. И. Равич. — СПб: Наука, 2000. — 72 с.
26. *Kirkwood, J. G.* Statistical Mechanics of Fluid Mixtures / J. G. Kirkwood // *Journal of Chemical Physics*. — 1935. — Vol. 3. — Pp. 300–313.
27. *Debye, P.* Interferenzen an Regellos Orientierten Teilchen im Röntgenlicht / P. Debye, P. Scherrer // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. — 1916. — Vol. 1. — Pp. 1–15.
28. *Есин, О. А.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 2. Взаимодействия с участием расплавов / О. А. Есин, П. В. Гельд. — Москва: Metallurgia, 1966. — 703 с.
29. *Павлов, В. В.* О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания (Необходимое изменение молекулярной модели жидкости и твёрдого тела) / В. В. Павлов. — Екатеринбург: Научное издание, 1997. — 392 с.
30. *Френкель, Я. И.* Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. — Ленинград: Наука, 1975. — 592 с.
31. *Бернал, Дж. Д.* Геометрический подход к структуре жидкостей / Дж. Д. Бернал // *Успехи химии*. — 1961. — Т. XXX, № 10. — С. 1312–1323.
32. *Бернал, Дж.* Экспериментальное моделирование простых жидкостей / Дж. Бернал, С. Кинг // *Физика простых жидкостей*. — 1971. — С. 116–135.
33. *Наберухин, Ю. И.* Что такое структура жидкости / Ю. И. Наберухин // *Журнал структурной химии*. — 1981. — Т. 22 (6). — С. 62–80.
34. *Наберухин, Ю. И.* Что такое структура жидкости / Ю. И. Наберухин. — Новосибирск: Издательство Новосибирского университета, 1983. — 185 с.

35. *Урусов, В.С.* Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твёрдых растворов / В.С. Урусов, Н.Н. Ерёмин. — Москва: ГЕОС, 2012. — 428 с.
36. *М., Рит.* Наноконструирование в науке и технике: введение в мир нанорасчёта / Рит М. — Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. — 160 с.
37. *Гельчинский, Б.Р.* Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров / Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов. — Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2011. — 200 с.
38. *Ибрагимов, И.М.* Основы компьютерного моделирования наносистем / И.М. Ибрагимов, Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. — Санкт-Петербург: Лань, 2010. — 384 с.
39. *Щеглов, И. А.* Дискретизация сложных двумерных и трёхмерных областей для решения задач математического моделирования: Дисс. ... канд. ф.-м. наук / И. А. Щеглов; . — 2010. — 163 с.
40. *Скворцов, А. В.* Триангуляция Делоне и её применение / А. В. Скворцов. — Издательство Томского университета, 2002. — 128 с.
41. *Rogers, C.A.* Packing and Covering / C.A. Rogers. — Cambridge: Cambridge University Press, 1964. — 109 pp.
42. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams / A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S.N. Chiu.* — John Wiley & Sons, Ltd, 2000. — 209 pp.
43. *Hales, T. C.* A proof of the Kepler conjecture / T. C. Hales // *Annals of Mathematics*. — 2005. — Vol. 162. — Pp. 1065–1185.
44. *Medvedev, N.N.* Shape of the Delaunay simplices in dense random packings of hard and soft spheres / N.N. Medvedev, Yu.I. Naberukhin // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1987. — Vol. 94. — Pp. 402–406.

45. *Dryden, I. L. Statistical Shape Analysis / I. L. Dryden, K. V. Mardia. — John Wiley & Sons, 1998. — 402 pp.*
46. *Kelly, A. Crystallography and crystal defects / A. Kelly, G.W. Groves. — Addison-Wesley, 1970. — 428 pp.*
47. *Nberukhin, Y.I. Geometrical analysis of the structure of simple liquids: percolation approach / Y.I. Nberukhin, V.P. Voloshin, N.N. Medvedev // *Molecular Physics*. — 1991. — Vol. 73. — Pp. 917–936.*
48. *Nberukhin, Y.I. Structure of large noncrystalline Lennard-Jones models / Y.I. Nberukhin, Voloshin // *Journal of Structural Chemistry*. — 2006. — Vol. 47, Supplement. — Pp. 126–140.*
49. *Наберухин, Ю. И. Структура больших некристаллических леннард-джонсовских моделей / Ю. И. Наберухин, В. П. Волошин // *Журнал структурной химии*. — 2006. — Т. 47. — С. 129–143.*
50. *Пространственная локализация и динамика молекул воды с хорошим тетраэдрическим окружением / Ю. И. Наберухин, В. А. Лучников, Г. Г. Маленков, Е. А. Желиговская // *Журнал структурной химии*. — 1997. — Т. 38, №4. — С. 713–722.*
51. *Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах / В.П. Волошин, Е.А. Желиговская, Г.Г. Маленков и др. // *Российский химический журнал*. — 2001. — Т. XLV, №3. — С. 31–37.*
52. *Структурная неоднородность аморфного льда низкой плотности и её влияние на динамику молекул воды / В. П. Волошин, Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин // *Журнал структурной химии*. — 2001. — Т. 42, №5. — С. 948–957.*
53. *Структурная неоднородность аморфного льда высокой плотности / В. П. Волошин, Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин // *Журнал структурной химии*. — 2002. — Т. 43, №5. — С. 844–850.*

54. *Наберухин, Ю.И.* Описание структуры льдов Ih и Ic в терминах симплексов Делоне / Ю.И. Наберухин, Волошин В.П. // *Структура и динамика молекулярных систем.* — 2011. — Т. №10, А. — С. 26–35.
55. *Anikeenko, A. V.* Polytetrahedral Nature of the Dense Disordered Packings of Hard Spheres / A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev // *Physical Review Letters.* — 2007. — Vol. 98(23). — P. 235504(4).
56. *Anikeenko, A. V.* Shapes of Delaunay Simplexes and Structural Analysis of Hard Sphere Packings. / A. V. Anikeenko, M. L. Gavrilova, N. N. Medvedev // *Generalized Voronoi Diagram: A Geometry-Based Approach to Computational Intelligence.* — 2008. — Vol. 158. — Pp. 13–45.
57. *Ким, А. В.* Плавление и гомогенная кристаллизация леннард-джонсоновской системы / А. В. Ким, Н. Н. Медведев // *Журнал структурной химии.* — 2006. — Т. 47. — С. 144–153.
58. Morphology of Voids in Molecular Systems. A Voronoi-Delaunay Analysis of a Simulated DMPC Membrane / M. G. Alinchenko, A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev et al. // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2004. — Vol. 108, No. 49. — Pp. 19056–19067.
59. Effect of Cholesterol on the Properties of Phospholipid Membranes. 4. Interatomic Voids / M. G. Alinchenko, V. P. Voloshin, N. N. Medvedev et al. // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2005. — Vol. 109, No. 34. — Pp. 16490–16502.
60. Радиальные функции распределения атомов и пустот в больших компьютерных моделях воды / В. П. Волошин, Н. Н. Медведев, Ю. И. Наберухин и др. // *Журнал структурной химии.* — 2005. — Т. 46, №3. — С. 451–458.
61. *Kelchner, C.L.* Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation / C.L. Kelchner, S.J. Plimpton, J.C. Hamilton // *Physical Review B.* — 1998. — Vol. 58, no. 17. — Pp. 11085–11088.
62. *Steinhardt, P.J.* Bond-orientational order in liquids and glasses / P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti // *Physical Review B.* — 1983. — Vol. 28. — Pp. 784–805.

63. *Honeycutt, J.D.* Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1987. — Vol. 91, no. 19. — Pp. 4950–4963.
64. *Ackland, G.J.* Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation / G.J. Ackland, A.P. Jones // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, no. 5.
65. *Тобочник, Я.* Компьютерное моделирование в физике: часть 1 / Я. Тобочник, Х Гулд. — Москва: Мир, 1990. — 350 с.
66. *Martin, Richard M.* Electronic structure: basic theory and practical methods / Richard M. Martin. — Cambridge University Press, 2004. — 624 pp.
67. *Marx, Dominik.* Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods / Dominik Marx, Jürg Hutter. — Cambridge University Press, 2009. — 567 pp.
68. *Griebel, M.* Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications / M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch. — Springer, 2007. — 470 pp.
69. Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов / Холмуродов Х.Т., Алтайский М.В., Пузынин И.В. и др. // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. — 2003. — Т. 34, вып.2. — С. 472–515.
70. *Хеерман, Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д.В. Хеерман; Под ред. С.А. Ахманов. — Москва: Наука, 1990. — 176 с.
71. *Torrens, I. M.* Interatomic Potentials / I. M. Torrens. — Academic Press, 1972. — P. 262.
72. *Eckstein, W.* Computer Simulation of Ion-Solid Interactions / W. Eckstein. — Springer, 1991. — 296 pp.
73. *М.Р., Галимов.* Некоторые технологические аспекты применения высокопроизводительных вычислений на графических процессорах в прикладных

- программных системах / Галимов М.Р., Биряльцев Е.В. // *Вычислительные методы и программирование*. — 2010. — Т. 11. — С. 77–93.
74. М.А., Кривов. Сравнение вычислительных возможностей графических ускорителей NVidia при решении различных классов задач / Кривов М.А., Казеннов А.М. // *Труды Всероссийской научно-практической конференции «Применение гибридных высокопроизводительных вычислительных систем для решения научных и инженерных задач»*. — 2011. — С. 18–24.
75. Comparison of single and double floating point precision performance for Tesla architecture GPUs / Itu L.M., Moldoveanu F., Suciu C., Postelnicu A. // *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*. — 2011. — Vol. 4 (53) No. 2. — Pp. 131–138.
76. M., Wezowicz. Dealing with performance/portability and performance/accuracy trade-offs in heterogeneous computing systems: A case study with matrix multiplication modulo primes / Wezowicz M., Saunder D., Taufer M. // *In Proc. SPIE 8403, Modeling and Simulation for Defense Systems and Applications VII*. — 2012. — Pp. 8–18.
77. Corporation, NVIDIA. NVIDIA CUDA C Best Practices Guide ver. 6.0 / NVIDIA Corporation. — Santa Clara, CA, 2014.
78. Corporation, NVIDIA. NVIDIA CUDA C Programming Guide / NVIDIA Corporation. — Santa Clara, CA, 2014.
79. Боярченков, А.С. Использование графических процессоров и технологии CUDA для задач молекулярной динамики / А.С. Боярченков, С.И. Поташников // *Вычислительные методы и программирование*. — 2009. — Т. 10. — С. 9–23.
80. Боярченков, А.С. Параллельная молекулярная динамика с суммированием Эвальда и интегрированием на графических адаптерах / А.С. Боярченков, С.И. Поташников // *Вычислительные методы и программирование*. — 2009. — Т. 10. — С. 158–175.

81. *Giupponi, G.* The impact of accelerator processors for high-throughput molecular modeling and simulation / G. Giupponi, M.J. Harvey, De Fabritis G. // *Drug discovery today*. — 2008. — Vol. 13. — Pp. 1052–1058.
82. *J.A., Anderson.* General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units / Anderson J.A., Lorenz C.D., Traveset A.A. // *Journal of computational Physics*. — 2008. — Vol. 227(10). — Pp. 5342–5359.
83. *А.В., Боресков.* Основы работы с технологией CUDA / Боресков А.В., Харламов А.А. — Москва: ДМК Пресс, 2010. — 232 с.
84. *В.В., Соцкий.* Опыт применения графических контроллеров к решению задач молекулярной динамики / Соцкий В.В. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. — 2011. — Т. 3(37). — С. 77–84.
85. Accelerating Molecular Modeling Applications with Graphics Processors / J.E. Stone, J.C. Phillips, P.L. Freddolino et al. // *Journal of Computational Chemistry*. — 2007. — Vol. 28(16).
86. *Plimpton, S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // *Journal of computational Physics*. — 1995. — Vol. 117. — Pp. 1–19.
87. Molecular Dynamics Simulations on Commodity GPUs with CUDA / W. Liu, B. Schmidt, G. Voss, W. Muller-Wittig // *Proceedings of HiPC: The International Conference on High Performance Computing*. — 2007. — Vol. 4873. — Pp. 185–196.
88. Accelerating molecular dynamics simulations with GPUs / J. Walters, V. Balu, V. Chaudhary et al. // *in: ISCA PDCCS*. — 2008. — Pp. 44–49.
89. *Noriega, E. J. M.* High Performance N-Body Simulation and Visualization through CUDA Architecture / E. J. M. Noriega, T. Narumi // *Bulletin of The University of Electro-Communications*. — 2012. — Vol. 24-1. — Pp. 56–64.
90. Моделирование массопереноса в диоксиде урана методом молекулярной динамики с использованием графических процессоров / С.И. Поташников,

- А.С. Боярченко, К.А. Некрасов, А.Я. Купряжкин // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. — 2007. — Т. 5. — С. 86–93.
91. *Москвин, Д.О.* Оценка производительности двух реализаций алгоритма с присоединёнными списками для расчёта ван-дер-ваальсовых взаимодействий в задачах молекулярно-динамического моделирования с использованием графических устройств / Д.О. Москвин, В.В. Соцкий, Н.В. Усольцева // *Вестник ИГЭУ*. — 2013. — Т. 2. — С. 71–74.
92. *Дистель, Р.* Теория графов / Р. Дистель. — Новосибирск: Издательство Института математики, 2002. — 319 с.
93. *Берж, К.* Теория графов и её применения / К. Берж; Под ред. И.А. Вайнштейн. — Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. — 319 с.
94. Применение теории графов в химии / Под ред. Н. С. Зефиоров, С.И. Кучанов. — Новосибирск: Издательство «Наука», 1988. — 306 с.
95. *Соколов, В.И.* Введение в теоретическую стереохимию / В.И. Соколов. — Москва: Наука, 1979. — 243 с.
96. *Newman, M. E. J.* Networks: An Introduction / M. E. J. Newman. — Oxford University Press, 2010. — 772 pp.
97. *Погребной, В. К.* Метод интеграции структурных различий в графовых моделях и его применение для описания структур / В. К. Погребной // *Известия Томского политехнического университета*. — 2011. — Т. 318, № 5. — С. 10–16.
98. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинг. — Москва: Издательство «Мир», 1987. — 560 с.
99. *Виноградова, М.Г.* Количественные корреляции «структура-свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта / М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, В.М. Смоляков. — Тверь: ТвГУ, 1999. — 96 с.

100. Станкевич, М.И. Топологические индексы в органической химии / М.И. Станкевич, И.В. Станкевич, Зефиоров Н.С. // *Успехи химии*. — 1988. — Т. 57, № 3. — С. 337–366.
101. Виноградова, М.Г. Теория графов в исследовании корреляций «структура свойство» / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, А.А. Артемьев // *Успехи современного естествознания*. — 2006. — Т. 11. — С. 37–38.
102. Басакер, Р. Конечные графы и сети / Р. Басакер, Т. Саати; Под ред. А.И. Тейман. — Москва: Издательство «Наука», 1974. — 368 с.
103. Виноградова, М.Г. Теория графов в химии / М.Г. Виноградова // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. — 2010. — Т. 12. — С. 140–142.
104. Gasser, U. Characterization of local structures with bond-order parameters and graphs of the nearest neighbors, a comparison / U. Gasser, F. Ziese, G. Maret // *European Physical Journal Special Topics*. — 2014. — Vol. 223. — Pp. 455–467.
105. Winer, K. Structural and vibrational properties of a realistic model of amorphous silicon / K. Winer // *Physical Review B*. — 1987. — Vol. 35, no. 5. — Pp. 2366–2374.
106. Luedtke, W.D. Preparation, structure, dynamics, and energetics of amorphous silicon: A molecular-dynamics study / W.D. Luedtke, U. Landman // *Physical Review B*. — 1989. — Vol. 40, no. 2. — Pp. 1164–1174.
107. Franzblau, D.S. Computation of ring statistics for network models of solids / D.S. Franzblau // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 44, no. 10. — Pp. 4925–4930.
108. Щедрин, Б. М. Решение задачи сопоставления точечных множеств для выявления общих подмножеств / Б. М. Щедрин, И. А. Тарачева // *Кристаллография*. — 1994. — Т. 39, № 4. — С. 586–589.
109. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. — Москва: Наука, 2005. — 357 с.

110. *Freeman, L. C.* Centrality in social networks conceptual clarification / L. C. Freeman // *Social Networks*. — 1978. — Vol. 1. — Pp. 215–239.
111. Structure and tie strengths in mobile communication networks / J.-P. Onnela, J. Saramäki, J. Hyvönen et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2007. — Vol. 104, no. 18. — Pp. 7332–7336.
112. Epidemic processes in complex networks / R. Pastor-Satorras, C. Castellano, P. Van Mieghem, A. Vespignani // *Reviews of Modern Physics*. — 2014. — Vol. 87, no. 3. — Pp. 925–979.
113. *Samal, A.* Environmental versatility promotes modularity in genome-scale metabolic networks / A. Samal, A. Wagner, O. Martin // *BMC Systems Biology*. — 2011. — Vol. 5, no. 1. — P. 135.
114. *Liu, Y.-Y.* Controllability of complex networks / Y.-Y. Liu, J.-J. Slotine, A.-L. Barabasi // *Nature*. — 2011. — Vol. 473, no. 7346. — Pp. 167–173.
115. *Fortunato, S.* Community detection in graphs / S Fortunato // *Physics Reports*. — 2010. — Vol. 486(3-5). — Pp. 75–174.
116. *Girvan, M.* Community structure in social and biological networks / M. Girvan, M. E. J. Newman // *Proceedings of the National Academy of Science*. — 2002. — Vol. 99(12). — Pp. 7821–7826.
117. *Newman, M. E. J.* Finding and evaluating community structure in networks / M. E. J. Newman, M. Girvan // *Physical Review*. — 2004. — Vol. E 69, 026113.
118. *Fortunato, Santo.* Community structure in graphs / Santo Fortunato, Claudio Castellano // *Encyclopedia of Complexity and Systems Science*. — 2009. — Pp. 1141–1163.
119. *Pons, P.* Computing communities in large networks using random walks / P. Pons, M. Latapy // *Journal of Graph Algorithms and Applications*. — 2006. — Vol. 10(2). — Pp. 191–218.

120. *Wu, F.* Computing communities in large networks using random walks / F. Wu, B. A. Huberman // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. — 2002. — Vol. 38(2). — Pp. 331–338.
121. *Clauset, A.* Finding community structure in very large networks / A. Clauset, M. E. J. Newman, C. Moore // *Physical Review*. — 2004. — Vol. E 70, 066111.
122. *Newman, M. E. J.* Finding community structure in networks using the eigenvectors of matrices / M. E. J. Newman // *Physical review E*. — 2006. — Vol. 74(3).
123. *Lambiotte, R.* Laplacian Dynamics and Multiscale Modular Structure in Networks / R. Lambiotte, J. C. Delvenne, M. Barahona // *arXiv:0812.1770*. — 2008.
124. *Newman, M. E. J.* Modularity and community structure in networks / M. E. J. Newman // *Proceedings of the National Academy of Science*. — 2006. — Vol. 103(23). — Pp. 8577–8582.
125. *Shiokawa, H.* Fast algorithm for modularity-based graph clustering / H. Shiokawa, Y. Fujiwara, M. Onizuka // *Proceedings of the Twenty-Seventh AAAI Conference* / Ed. by M. desJardins, M. L. Littman. — AAAI Press, 2013.
126. Fast unfolding of communities in large networks / V. D. Blondel, J.-L. Guillaume, R. Lambiotte, E. Lefebvre // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. — 2008. — Vol. 2008, no. 10. — P. 10008.
127. *A., Kaminsky.* Big cpu, big data. Solving the World’s Toughest Computational Problems with Parallel Computing / Kaminsky A. — Creative Commons, 2014. — 424 pp.
128. CUDA Occupancy Calculator [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://developer.download.nvidia.com/compute/cuda/CUDA_Occupancy_calculator.xls.
129. CUDA GPUs // developer.nvidia.com [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://developer.nvidia.com/cuda-gpus>, свободный.

130. *Cohen, R.E.* MgO – The Simplest Oxide / R.E. Cohen // *Physics Meets Mineralogy: Condensed Matter Physics in the Geosciences*. — Cambridge University Press, 2000. — Pp. 95–147.
131. *Kubicki, J.D.* Molecular dynamics simulations of periclase crystallization / J.D. Kubicki, W.-J. Lee // *Geophysical Research Letters*. — 1993. — Vol. 20, no. 19. — Pp. 2103–2106.
132. *Whited, R. C.* Exciton thermoreflectance of MgO and CaO / R. C. Whited, C. J. Flaten, W. C. Walker // *Solid State Communications*. — 1973. — Vol. 13, no. 11. — Pp. 1903–1905.
133. С., Урусов. ЭВМ-моделирование структуры и свойств материалов / Урусов С., Дубровинский Л.С. — Москва: Изд-во МГУ, 1989. — 200 с.
134. *Matsui, M.* An interatomic potential-function model for Mg, Ca and CaMg olivines / M. Matsui, T. Matsumoto // *Acta Crystallographica Section A*. — 1982. — Vol. 38. — Pp. 513–515.
135. Орлов, А.Н. Границы зёрен в металлах / А.Н. Орлов, Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. — Москва: Металлургия, 1980. — 154 с.
136. *D., Goldberg.* What every computer scientist should know about floating-point arithmetic / Goldberg D. // *ACM Computing Surveys*. — 1991. — Vol. 23. — Pp. 5–48.
137. *N., Whitehead.* Precision and Performance: Floating Point and IEEE 754 Compliance for NVIDIA GPUs / Whitehead N., Fit-Florea A. // *Technical white paper by NVIDIA*. — 2011.
138. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан и др. — Москва: Химия, 1986. — 248 с.
139. Айлер, Р. Химия кремнезёма, ч.1 / Р. Айлер. — Москва: Мир, 1982. — 416 с.

140. *Greaves, G.N.* Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids / G.N. Greaves, Sen S. // *Advances in Physics*. — 2007. — Vol. 56, no. 1. — Pp. 1–166.
141. *Patel, A.* A computer simulation approach to modelling the structure, thermodynamics and oxygen isotope equilibria of silicates / A. Patel, G.D. Price, M.J. Mendelssohn // *Physics and chemistry of minerals*. — 1991. — Vol. 17. — Pp. 690–699.
142. *Lewis, G.V.* Potential models for ionic oxides / G.V. Lewis, C.R.A Catlow // *Journal of physics C: Solid State Physics*. — 1985. — Vol. 18, no. 6. — Pp. 1149–1161.
143. *Либау, Ф.* Структурная химия силикатов / Ф. Либау. — Москва: Мир, 1988. — 412 с.
144. *Скорикова, Н.С.* Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла: Дисс. ... канд. ф.-м. наук / Н.С. Скорикова; . — 2015. — 149 с.
145. Density fluctuations, Phase Separation and Microsegregation in Silicate Glasses / G.N. Greaves, Y. Vaills, S Sen, R. Winter // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. — 2000. — Vol. 2, no. 4. — Pp. 299–316.
146. *A., Koenig.* Accelerated C++: Practical Programming by example / Koenig A., Moo B.E. — Boston: Addison-Wesley Longman Publishing Co, 2000. — 336 pp.

Список рисунков

1.1	Схема окружения атома в аморфном материале и график соответствующей функции радиального распределения $W(r)$	12
1.2	Многогранник Вороного для центра i двумерной системы	15
1.3	Двумерная иллюстрация разбиения Вороного (а) системы точечных центров и двойственного ему разбиения Делоне (б)	16
1.4	Иерархия нитей в архитектуре <i>NVIDIA CUDA</i>	26
1.5	Граф на множестве вершин $V = \{1, \dots, 7\}$ со множеством рёбер $E = \{\{1,2\}, \{1,5\}, \{2,5\}, \{3,4\}, \{5,7\}\}$	30
1.6	Различные способы описания структуры метана: а – расположение ядер атомов в пространстве; б – молекулярный граф; в – молекулярная топологическая форма	33
1.7	Путь $P = P^6$ в G	35
1.8	Граф с семью компонентами	35
1.9	Планарные графы, описывающие ближайшее окружение частиц в идеальных ГЦК (а) и ГПУ (б) структурах.	39
1.10	Планарные графы ГЦК (а) и ГПУ (б) структур с нарушениями топологического порядка [104].	40
1.11	Статистика всех циклов (слева) и SP -циклов (справа) для графа межатомных связей аморфного кремния [107].	41
2.1	Варианты взаимного расположения точечных множеств на плоскости	44
2.2	Значения индексов на наборе случайных тетраэдров(слева) и квартоктаэдров(справа)	48
2.3	Диаграммы рассеивания для индексов тетраэдричности(слева) и октаэдричности(справа)	48
2.4	Построение графа компьютерной модели: а – фрагмент компьютерной модели кластера; б – результат поиска структурных элементов; в – определение вершин графа; г – определение рёбер графа.	49

2.5	Шаблоны поиска: а – тетраэдр; б – октаэдр; в – пирамида; г – различные кольца.	50
2.6	Некорректные результаты поиска: а – перекрывающиеся тетраэдрические конфигурации; б – шестичленное кольцо, содержащее два четырёхчленных кольца	52
2.7	Раскраска вершин графа в соответствии со значениями мер центральности : а – степенная (degree), б – по промежуточности (betweenness), в – по близости (closeness).	55
2.8	Разбиение графа на три сообщества <i>A</i> , <i>B</i> и <i>C</i> , количество связей внутри сообществ значительно больше количества связей между ними.	57
2.9	Граф, содержащий два сообщества (а), и диаграмма полной структуры его сообществ (б): красным пунктиром обозначен соответствующий уровень разбиения.	59
2.10	Конфигурация сетки для параллельного расчёта	61
2.11	Доступ к массивам данных в глобальной памяти: а — без возможности объединения запросов; б — с возможностью объединения запросов	62
3.1	Атомные конфигурации модельного кластера: а – исходное состояние; б – конечное состояние.	68
3.2	Зависимость значений инвариантов от числа шагов МД-эксперимента: а – средняя степень вершины; б – порядок наибольшей компоненты графа	70
3.3	Диаграмма рассеяния значений потенциальной энергии и порядка максимальной компоненты	70
3.4	Структурные элементы в кристаллических кластерах <i>MgO</i> : а – координационный многогранник атома <i>Mg</i> ; б – гексаэдрическая конфигурация атомов <i>Mg</i> и <i>O</i>	71
3.5	Зависимость количества поверхностных структурных элементов от длины стороны кубического кластера <i>MgO</i>	73

- 3.6 Исходный кластер MgO (а) с двумя кристаллическими зародышами (выделены цветом) и соответствующие графы: $G_{куб}$ (б) и $G_{окт}$ (в), каждый из которых содержит две связных компоненты. 75
- 3.7 Кристаллизовавшийся кластер MgO , стрелками показаны направления векторов $u_{ср}$, $v_{ср}$ и $w_{ср}$ двух кристаллических областей, контуром выделена краевая дислокация 77
- 3.8 Графики изменения порядков графов, отражающие ход процесса кристаллизации: (а) - $G_{куб}$; (б) - $G_{окт}$. Также приведены кривые для двух наибольших компонент, соответствующих кристаллическим зёрнам 78
- 3.9 Разбиения графов $G_{куб}$ и $G_{окт}$ на сообщества, соответствующие двум кристаллитам. 81
- 3.10 Гистограммы частот появления ошибок при использовании различных алгоритмов выявления сообществ в графах. 82
- 3.11 Зависимость критического значения параметра ε от величины угла разориентировки θ : при $\varepsilon > \varepsilon_{крит}$ разбиение графа на сообщества теряет физический смысл. 82
- 3.12 Диаграммы поперечного сечения кристаллизовавшегося кластера, окрашенные в соответствии с: а - искажённостью структурных элементов; б - принадлежностью вершин к k -ядрам; в - разбиением графа на сообщества. 82
- 3.13 Исходный (а) и кристаллизовавшийся (б) после 100 000 шагов МДЭ кластеры: цветом обозначены кристаллические области с различной пространственной ориентацией. 85
- 3.14 Динамика порядков подграфов, соответствующих выявленным сообществам (а), и сформировавшиеся в результате эксперимента кристаллиты (б). 86
- 3.15 Граф G_{com} , описывающий надатомную структуру поликристаллического кластера MgO : вершины соответствуют кристаллитам, а вес рёбер пропорционален количеству атомов, лежащих на границе между ними; также указаны углы разориентировки. 87

3.16	Схематичное изображение структуры модельного кластера, полученного при расчётах с двойной (а) и одинарной (б) точностью.	90
3.17	Графики изменения потенциальной энергии при расчётах с разной точностью	91
3.18	Графики изменения порядка графа G (а) и его максимальной компоненты (б)	93
3.19	Зависимость порядка графа $G_{куб}$ от количества шагов одного из МД-экспериментов, описанных в §3.1 в сравнении с графиком изменения количества ионов с кристаллическим окружением, представленным в работе [5].	94
3.20	Распределение гексаэдрических конфигураций атомов по значениям индекса $I_{деф}$ в кластерах с различным количеством кристаллитов.	95
4.1	Зависимость распределения SiO -тетраэдров по типам Q_n от обратного значения силикатного модуля μ	99
4.2	Зависимость значений инвариантов графа G_{SiO} , характеризующих его связность, от обратного значения силикатного модуля μ	100
4.3	Граф G_{SiO} для кластеров $\mu Na_2O \times SiO_2$ с различными значениями μ : оранжевым выделена компонента связности, имеющая максимальный порядок.	102
4.4	Зависимость значений инвариантов графа G_{NaO} от обратного значения силикатного модуля μ : а – параметры, характеризующие связность; б – распределение вершин по степеням.	103
4.5	Атомные конфигурации исходных и релаксированных кластеров после 500 000 шагов МДЭ. Модель А: а – исходное, б – конечное; модель Б: в – исходное, г – конечное.	107
4.6	Выявление структуры сообществ графа G для кластера модели А: а – атомная структура кластера; б – граф G , вершины каждого сообщества сгруппированы; в – разбиение кластера в соответствии с выявленными сообществами графа G ; г – граф G_{com} , описывающий структуру сообществ графа G	109

- 4.7 Структуры, формирующиеся из атомов Co и O , в кластерах модели Б на границах между сферическими частицами: а – на поверхности; б – на границе между. 111
- 4.8 Зависимость количества атомов, отнесённых к области на границе между сферическими частицами, от локального химического состава для кластеров моделей А и Б. 112
- 4.9 Выявление сферических частиц в структуре модельного кластера: а – отрелаксированный кластер, состоящий из 13 сферических частиц; б – структура сообществ графа G , представленная в виде графа G_{com} ; в – подграф G , соответствующий 4 соприкасающимся частицам; г – фрагмент рассматриваемого кластера, цветом обозначены выявленные частицы. 114
- 4.10 Оболочка одного из кластеров модифицированной модели Б (а), состоящая из атомов Co и O , в сравнении с оболочкой кластера исходной модели Б (б): точками обозначены «изолированные» атомы Co ; многоугольниками – 4- и 6-кольца. 116
- 4.11 Конфигурации исходных и релаксированных кластеров (20 000 шагов): кластер $2 \times 2 \times 1$ (а – стартовая, б – конечная) и кластер $3 \times 5 \times 1$ (в – стартовая, г – конечная); цветом выделены кольца, лежащие на поверхности «канала». 118
- 4.12 Формирование CoO -трубки из кристаллического кластера: а – стартовая конфигурация; б – трубка из колец первого 1-го типа; в – формирование колец 2-го типа; г – трубка из колец 2-го типа. . . 119
- 4.13 Графики изменения значений инвариантов графа G в ходе эксперимента: средняя степень вершины и диаметр (а); модулярность (б). 121
- 4.14 Граф G CoO -трубки (свёрнут для компактности) с горловиной(выделена контуром) из колец 1-го типа (а) и фрагмент её структуры (б) 121
- 4.15 Функции распределения катионов Na вдоль оси x в моделях А, Б и В. 124

4.16	Распределение катионов Si и Na в исходных кластерах и кластерах, релаксированных в течение 500 000 шагов МДЭ, для модели А (а – исходная, г – конечная), модели Б (б – исходная, д – конечная) и модели В (в – исходная, е – конечная).	125
4.17	Поперечное сечение кластеров моделей А, Б и В плоскостью $z = 22.5$: контуром показаны границы областей, соответствующих выявленным сообществам; цветом обозначена относительная концентрация катионов.	127
4.18	Распределение тетраэдров по типам в кластерах моделей А, Б и В .	127
A.1	Результаты поиска: (а) – кобальт-кислородных октаэдров в структуре оксида кобальта; (б) – кремниево-кислородных тетраэдров в структуре α -кварца	158
A.2	Результат поиска кремниево-кислородных тетраэдров: (а) – в структуре жидкого стекла легированного кобальтом; (б) – в структуре аморфного оксида кремния	160
A.3	Зависимость степени утилизации мультипроцессоров от размера блока нитей для процессоров ревизий 1.3, 2.1 и 3.0.	162
A.4	Производительность МД-расчёта: а – с использованием ГП; б – без использования ГП.	163
A.5	Зависимость времени выполнения расчёта от числа шагов: а – одинарная точность; б – двойная точность.	164
A.6	Прирост производительности при использовании ГП: одинарная и двойная точность.	165

Список таблиц

1	Модели, используемые при расчёте взаимодействий в МДЭ, N_{max} – максимальное число частиц, горизонтальная черта отделяет квантово-механические модели от классических [66; 67]	19
2	Параметры потенциала Леннарда-Джонса для различных материалов [36]	23
3	Известные топологические индексы молекулярных графов	37
4	Параметры потенциалов взаимодействия, использованные при моделировании кластеров на основе MgO, обсуждаемых в главе 3.	67
5	Значения некоторых топологических инвариантов графов $G_{куб}$ и $G_{окт}$, описывающих атомную структуру стартовой конфигурации	76
6	Параметры кристаллических областей кластера представленного на рис.3.13б	86
7	Параметры потенциалов взаимодействия, использованные для моделирования наночастиц, обсуждаемых в главе 4 [133; 141; 142]	98
8	Значения инвариантов графов G_{com} , построенных для исследуемых кластеров.	115
9	Значения инвариантов графов G_A , G_B и G_V	125
10	Время расчёта для систем с различным числом частиц.	163

Приложение А

Описание разработанных программ

А.1 Программа поиска точечных подмножеств

Для применения предложенного в §2.1 алгоритма к задаче исследования структуры модельных кластеров была разработана программа, предназначенная для поиска в структуре исследуемых объектов конфигураций атомов, соответствующих задаваемому шаблону. Результаты поиска обрабатываются и выдаются в виде графа, описывающего структуру рассматриваемой системы атомов на уровне найденных атомных конфигураций. Дополнительно с помощью библиотеки *igraph* рассчитываются топологические инварианты графа, список которых определяется пользователем.

Программа написана на языке программирования высокого уровня C++ с использованием стандартной библиотеки языка C++ и кроссплатформенной библиотеки *igraph*. Компиляция возможна в операционных системах *MS Windows*, *Mac OS X*, *Linux* и других системах семейства *UNIX* (таких как *BSD*, *Oracle Solaris* и т.д.) при условии наличия компилятора языка C++. Для работы программы предъявляются следующие минимальные системные требования:

- операционная система семейств *Linux*, *MS Windows* и *Mac OS X*;
- библиотека *igraph* версии 0.6
- 5 Мбайт свободного места на жёстком диске (без учёта входных/выходных файлов)

Требования к аппаратному обеспечению соответствуют требованиям используемой операционной системы

Программа состоит из двух модулей: модуля поиска точечных подмножеств и модуля анализа результатов.

Модуль поиска точечных подмножеств

Данный модуль предназначен для поиска в массиве, описывающем некоторую систему атомов, заранее определенных структур. В большинстве проводимых экспериментов такими структурами являлись координационные многогранники.

Входные параметры: массив координат и типов атомов, в котором будет осуществляться поиск; массив координат и типов атомов, описывающий шаблон поиска; положительное вещественное число ε , определяющее допустимые отклонения расстояний.

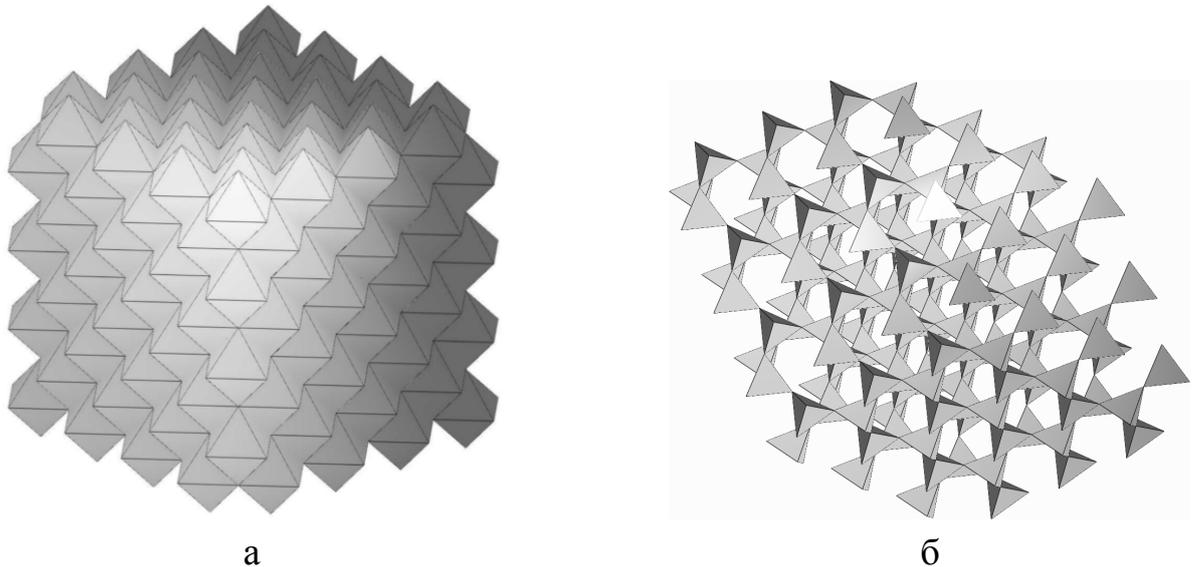


Рисунок А.1 — Результаты поиска: (а) – кобальт-кислородных октаэдров в структуре оксида кобальта; (б) – кремниво-кислородных тетраэдров в структуре α -кварца

Суть работы модуля заключается в рекурсивном построении подсистем атомов исходного массива, совмещаемых с системой атомов, определяемой шаблоном поиска, операциями параллельного переноса, поворота и зеркального отражения, в соответствии с алгоритмом, изложенным выше.

Результатом работы модуля является двумерный массив, каждая строка которого содержит номера атомов, образующих одно из найденных подмножеств. На рис. А.1 представлена визуализация результата работы программы. В данном случае производился поиск: (а) – кобальт-кислородных октаэдров в упорядоченной структуре оксида кобальта (CoO); (б) – кремниво-кислородных тетраэдров

в кристалле α -кварца. Также работоспособность реализованного алгоритма была проверена на некристаллических структурах (Рис. А.2).

В ходе отладки была проведена проверка результатов поиска на корректность. Также оценивалось время выполнения алгоритма в зависимости от размеров обрабатываемых массивов и наличие перекрываемости оболочек найденных подмножеств в зависимости от значения параметра ε .

Оптимальное значение параметра ε определяется целью поиска. Так, например, при меньших значениях параметра можно обнаружить структуры наиболее близкие к идеальному шаблону, при бóльших – более деформированные и зачастую перекрывающиеся.

На рис. А.2 приведен результат поиска кремниево-кислородных тетраэдров (SiO_4): (а) – в структуре жидкого стекла легированного кобальтом $Na_2Si_4O_{10}Co$; (б) – в структуре аморфного оксида кремния (SiO_2). Длина ребра (связь $O - O$) идеального тетраэдра (шаблона) составляет $\sim 2.66 \text{ \AA}$, а значение параметра ε принято за 0.5 \AA . При таком значении параметра ε лишь незначительная часть найденных тетраэдров перекрывают друг друга, при этом сравнение радиусов описанных сфер перекрывающихся тетраэдров с радиусом описанной сферы шаблонного тетраэдра позволяет отбросить «лишние» тетраэдры и получить более полную информацию о структуре системы атомов по сравнению с информацией, полученной при меньшем значении ε .

Модуль анализа результатов

Данный модуль предназначен для построения графа, описывающего структуру исходной системы атомов на уровне найденных подмножеств (координационных многогранников), а также для расчета инвариантов этого графа, которые, по нашему мнению, могут быть использованы для количественного описания структуры кластеров, формируемых при компьютерном моделировании. Вершины этого графа соответствуют найденным подмножествам, а каждое его ребро – одной общей точке двух пересекающихся подмножеств. В общем случае полученную с помощью модуля поиска систему подмножеств можно описать

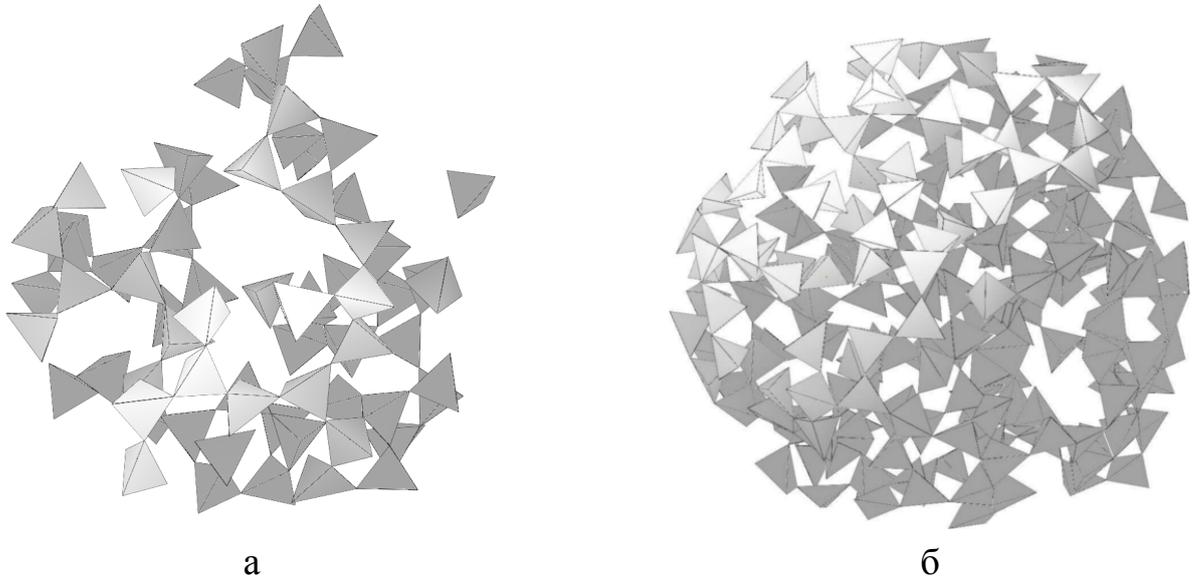


Рисунок А.2 — Результат поиска кремнево-кислородных тетраэдров: (а) – в структуре жидкого стекла легированного кобальтом; (б) – в структуре аморфного оксида кремния

некоторым несвязным графом. Анализ структуры этого графа с учетом дополнительной информации о найденных подмножествах (например, индекс тетраэдричности [4; 49] для четырехточечных подмножеств), а также расчет различных топологических индексов может быть использован для поиска аналитических соотношений типа структура–свойство.

Входные данные: массив координат и типов атомов, в котором производился поиск (необходим для определения степени искаженности); двумерный массив результатов поиска, полученный с помощью модуля поиска.

Основным результатом работы модуля является массив вершин графа и массив его ребер. На основе этих массивов формируется двумерный массив, описывающий компоненты связности полученного графа. Выводится информация о количестве компонент связности, их средний и максимальный порядки, а также данные о распределении вершин по степеням.

А.2 Программа для параллельного МД-расчёта с использованием технологии *NVIDIA CUDA*

Параллельный алгоритм МД-расчёта с использованием графических процессоров *NVIDIA*, предложенный в 2.3, реализован в виде программы, написан-

ной на языке C++. Для её запуска необходим графический процессор поддерживающий технологию CUDA [129], а также установленное системное программное обеспечение *NVIDIA* (драйвер). Компиляция возможна в операционных системах *MS Windows*, *Mac OS X*, *Linux* при условии наличия компилятора языка C++, установленного драйвера *NVIDIA CUDA*, а также пакета разработки *CUDA Toolkit*.

Для отладки и тестирования в разработанной программе была предусмотрена возможность проведения расчёта в двух режимах: в первом режиме расчёт проводится с использованием графического процессора; во втором режиме все вычисления производятся на центральном процессоре. В целях определения прироста производительности был произведён ряд тестовых запусков программы с различными начальными данными. Для каждой стартовой конфигурации производился расчёт 10 000 итераций временного цикла программы с использованием графического процессора и без его использования. Прирост производительности определялся как отношение времени выполнения расчёта на центральном процессоре ко времени выполнения той же задачи на графическом процессоре. Расчёты проводились с двойной точностью, но так как точность арифметических расчётов критически сказывается на производительности программ, использующих архитектуру *CUDA*, все эксперименты были дополнительно проведены с одинарной точностью.

В первой серии экспериментов в качестве моделируемого объекта был выбран кубический кристалл *CoO* с решёткой типа *NaCl*, длина стороны которого варьировалась в пределах от 5 до 15 элементарных ячеек. Элементарная ячейка кристалла состоит из 8 атомов двух типов в равном соотношении. Таким образом, система из $5 \times 5 \times 5$ ячеек содержит 1 000 атомов. Моделирование проводилось с учётом периодических граничных условий на следующей программно-аппаратной конфигурации:

1. Процессор AMD Phenom II x4 B65 @3.6ГГц
2. Видеокарта Nvidia GeForce GTX 560 Ti (GF114) 2048МБ
3. ОЗУ 8096 МБ DDR3-2133
4. Операционная система Ubuntu 12.04.2 LTS 64 bit Linux 3.2.0-37
5. Компиляторы gcc 4.4.7, nvcc 5.0

Графический процессор *GF114*, использованный для тестирования работы программы, построен на основе микроархитектуры *Fermi* с ревизией вычисли-

тельных возможностей 2.1. Размер блока нитей был выбран равным 384, это значение соответствует максимальной загрузке мультипроцессоров. На рисунке А.3 представлены графики, отражающие зависимость степени загрузки мультипроцессоров от размера блока нитей для процессоров ревизий 1.3, 2.1 и 3.0.

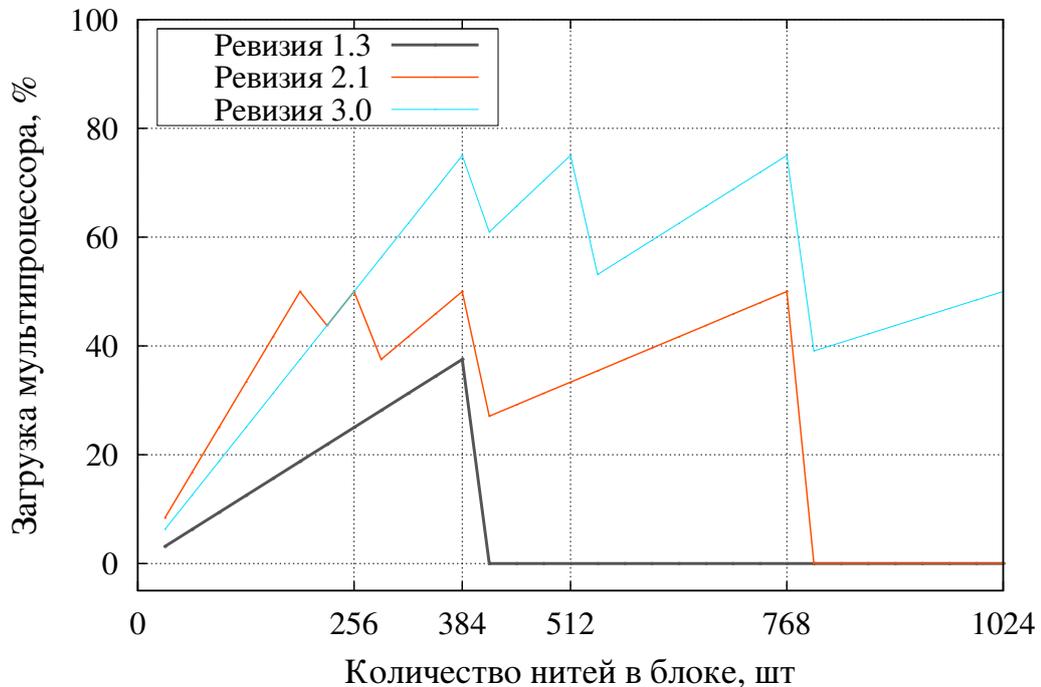


Рисунок А.3 — Зависимость степени утилизации мультипроцессоров от размера блока нитей для процессоров ревизий 1.3, 2.1 и 3.0.

Видно, что при использовании блока с размером 384 нити, загрузка графического процессора *GF114* будет максимальна и равна 50%. При использовании более современных процессоров с ревизией 3.1 утилизация возрастает до 75%, что значительно повышает быстродействие.

Результаты замеров времени расчёта с использованием графического процессора и без его использования приведены в таблице 10. Представленные данные свидетельствуют о том, что с ростом количества частиц в моделируемой системе увеличивается производительность вычислительного устройства. Это связано с увеличением отношения количества арифметических операций к количеству операций доступа к памяти. Также из таблицы 10. видно, что производительность центрального процессора выше при использовании двойной точности арифметических расчётов, это обусловлено спецификой архитектуры x86 [146].

На рисунке А.4. представлены графики производительности МД-расчёта, произведённого на описанной программно-аппаратной конфигурации, с исполь-

Таблица 10 — *Время расчёта для систем с различным числом частиц.*

Размер системы, эл. ячеек	Число частиц	Время расчёта на ГП, с		Время расчёта на ЦП, с		Ускорение, разы	
		float	double	float	double	float	double
5 × 5 × 5	1 000	31	49	1 557	1 223	50.2	25.0
6 × 6 × 6	1 728	54	102	4 441	3 690	82.2	36.2
7 × 7 × 7	2 774	96	205	10 957	9 194	114.1	44.8
8 × 8 × 8	4 096	199	414	27 105	22 387	136.2	54.1
9 × 9 × 9	5 832	354	712	51 903	41 485	146.6	58.3
10 × 10 × 10	8 000	529	1 206	91 119	73 188	172.2	60.7
11 × 11 × 11	10 648	827	2 057	157 440	126 514	190.4	61.5
12 × 12 × 12	13 824	1 250	3 211	252 597	203 351	202.1	63.3
13 × 13 × 13	17 576	1 783	4 938	388 122	309 963	217.7	62.8
14 × 14 × 14	21 952	2 709	7 889	618 227	498 533	228.2	63.2
15 × 15 × 15	27 000	3 997	11 505	925 034	733 836	231.4	63.8

зованием параллельной реализации для графического процессора NVIDIA (а) и последовательной реализации для центрального процессора (б). По оси абсцисс каждого графика отложено количество частиц в моделируемой системе, а по оси ординат – производительность, измеряемая в миллионах парных взаимодействий, обрабатываемых вычислительной системой за одну секунду. На графике (Рис.А.4а) хорошо видна трёхкратная потеря производительности при использовании двойной точности арифметических расчётов на графическом процессоре. Производительность расчёта без использования графического процессора (Рис.А.4б) с ростом количества частиц в моделируемой системе увеличивается незначительно.

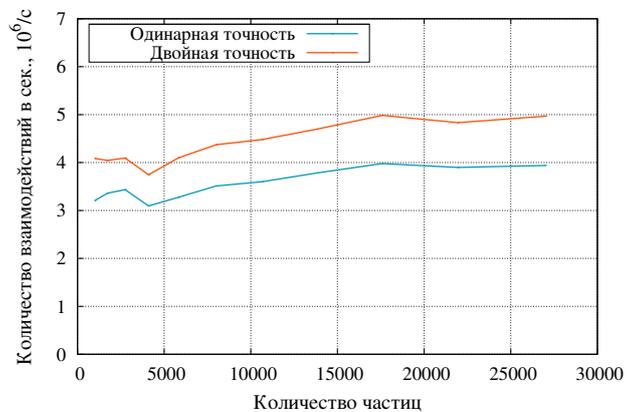
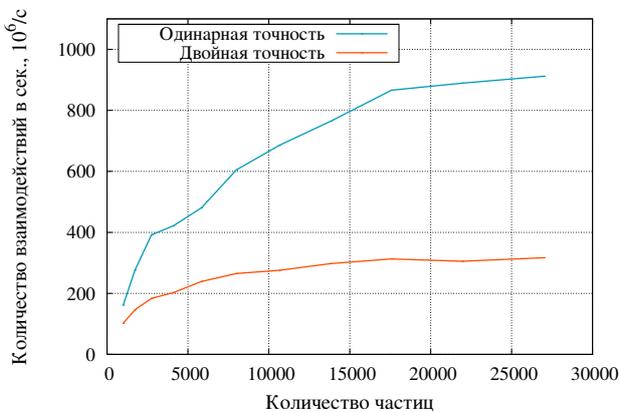


Рисунок А.4 — *Производительность МД-расчёта: а – с использованием ГП; б – без использования ГП.*

Для стартовых конфигураций, содержащих 1000, 4 096, 10 648 и 21 952 частицы была проведена дополнительная серия экспериментов, целью которых было определение зависимости времени выполнения расчёта на графическом процессоре от количества временных шагов. Для каждой конфигурации был произведён расчёт 50 000 итераций временного цикла с замером времени через каждую 1 000 шагов. На рисунке А.5. представлены результаты этих замеров: а – при расчётах, выполненных с одинарной точностью; б – при расчётах, выполненных с двойной точностью. Увеличение количества итераций временного цикла программы ведёт к линейному росту времени моделирования. Также по графикам видно, разница производительности для расчётов, выполненных с различной точностью арифметических операций, остаётся постоянной и не зависит от количества шагов моделирования.

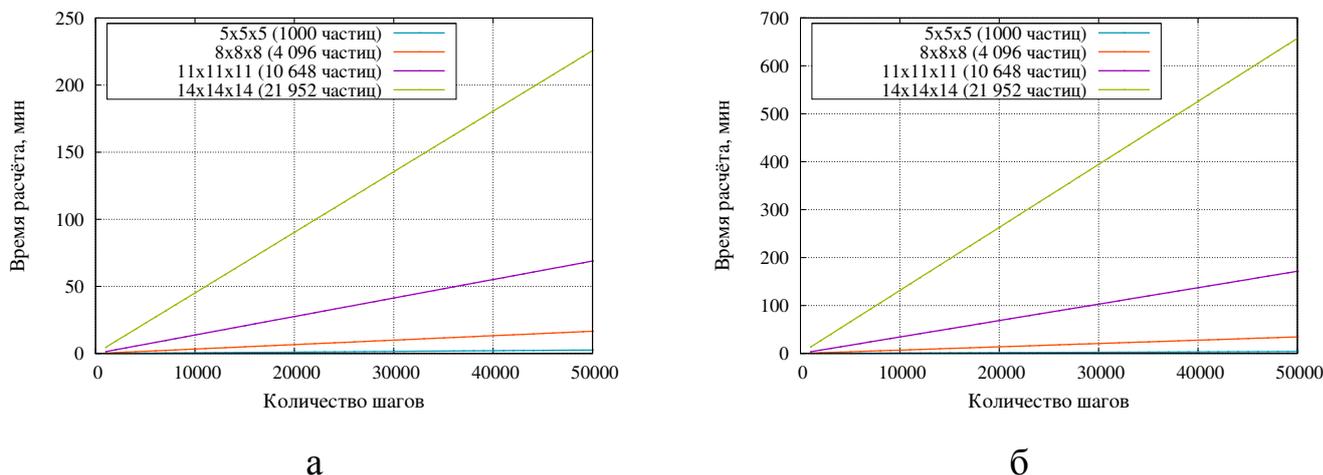


Рисунок А.5 — Зависимость времени выполнения расчёта от числа шагов: а – одинарная точность; б – двойная точность.

Во второй серии экспериментов в качестве моделируемого объекта был выбран многокомпонентный кластер состоящий из атомов натрия, кремния, кислорода и кобальта. Стартовая конфигурация кластера представляла собой случайно распределённые в сферическом объеме атомы, при размещении которых требовалось лишь, чтобы расстояние между частицами было не меньше 2Å . Количество частиц и размер кластера варьировались в пределах 1008–17136 и 20Å – 51Å соответственно, химический состав соответствовал формуле $Na_2Si_3O_8Co$. Исследуемый кластер помещался в центр модельного объёма в виде куба со стороной в несколько раз превышающей диаметр стартовой конфигурации. Таким образом, поверхность кластера могла принимать энергетически наиболее выгодную форму. Во всех расчётах радиус обрезания потенциалов выбирался так, чтобы можно

было учесть взаимодействие каждого атома со всеми остальными атомами моделируемой системы. Так для конфигурации, состоящей из 10 080 атомов, с радиусом 43.1Å сторона модельного куба равнялась 250Å, а радиус обрезания 120Å. Как и в первой серии экспериментов для каждой конфигурации был произведён расчёт 10 000 итерации временного цикла. На рисунке А.6 представлен график отношения времени выполнения расчёта на графическом процессоре ко времени выполнения расчёта на центральном процессоре для одинарной и двойной точности.

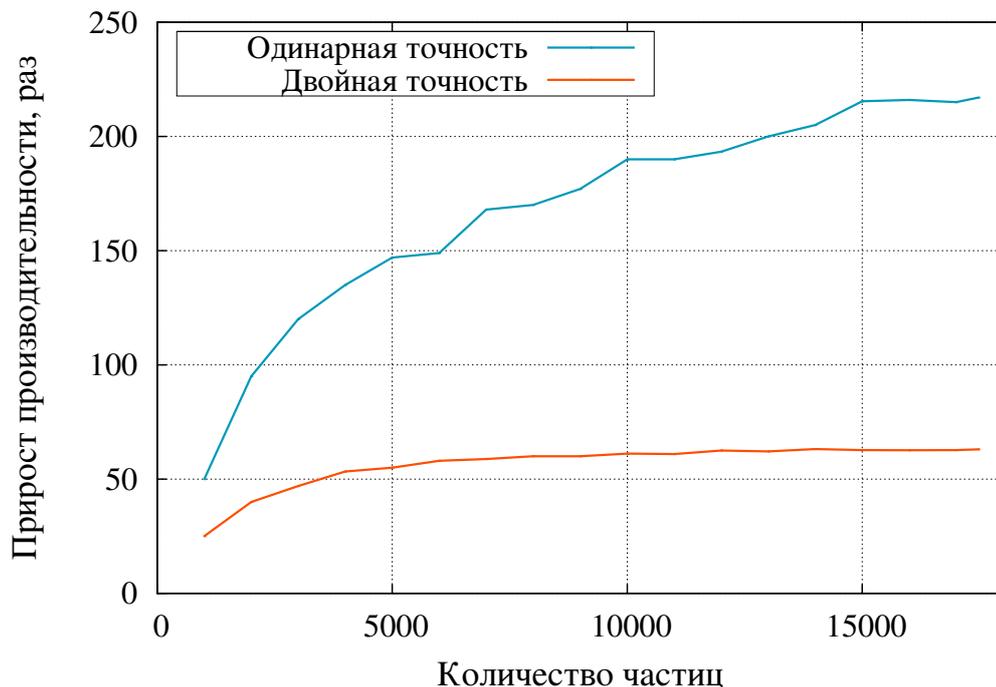


Рисунок А.6 — Прирост производительности при использовании ГП: одинарная и двойная точность.

Как и в предыдущей серии экспериментов полученные данные свидетельствуют о трёхкратной потере производительности при использовании двойной точности вычислений. В случае использования двойной точности вычислений максимальная утилизация используемого графического процессора достигается при моделировании систем, содержащих от 10 000 частиц, при использовании одинарной точности — при моделировании систем, содержащих 15 000 частиц и более.

Таким образом, результаты анализа временных затрат на проведённые МД-эксперименты свидетельствуют о высокой эффективности разработанного алгоритма. Даже недорогой графический адаптер позволяет получить 60-кратный

прирост производительности для вычислений с двойной точностью и более, чем 200-кратный прирост — для вычислений с одинарной точностью. Производительность реализации представленного алгоритма будет выше при использовании более мощных графических процессоров, так как код приложения, использующего технологию *NVIDIA CUDA* автоматически масштабируется для исполнения на любых графических процессорах этой фирмы.

Приложение Б

Свидетельства о регистрации программ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2016612126

Программа поиска точечных подмножеств

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Крупянский Дмитрий Сергеевич (RU),
Фофанов Анатолий Дмитриевич (RU)*

Заявка № **2015662723**
Дата поступления **23 декабря 2015 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **18 февраля 2016 г.**



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016612129**Молекулярная динамика CUDA**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Крупянский Дмитрий Сергеевич (RU),
Фофанов Анатолий Дмитриевич (RU)*

Заявка № **2015662693**Дата поступления **23 декабря 2015 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **18 февраля 2016 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев