

Суперкомпьютерное моделирование наноструктурных комплексов с учетом нелокальности транспортных процессов

Свитенков А.И., Чивилихин С.А., Маслов В.Г., Бухановский А.В.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: svitenkov@yandex.ru

УДК: 004.942:539.37

Аннотация

Аннотация: представлен метод многоуровневого моделирования механических свойств наноматериалов на примере полимерной матрицы с растворенными в ней нановключениями, основанный на законах линейной неравновесной термодинамики. Исследуются мезомасштабные нелокальные эффекты, связанные с влиянием нановключений, и оценивается их влияние на производительность параллельных вычислений.

Ключевые слова: наноматериалы, нанокompозиты, наномеханика, многомасштабное моделирование, корреляционные функции, статистические измерения, метод граничных элементов, метод молекулярной динамики, масштабируемость, параллельная эффективность.

Supercomputer simulation of nanostructure complexes with account of nonlocal of transport processes

Svitenkov A.I., Chivilikhin S.A., Maslov V.G., Boukhanovsky A.V.

National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint-Petersburg, Russia, e-mail: svitenkov@yandex.ru

Abstract

The method of multiscale simulation of nanomaterials and its mechanical properties with the example of dissolved in polymeric matrix nanoparticles is presented. We propose the model based on equation of linear nonequilibrium thermodynamics. Starting from microscopic description the nonlocal mesoscale interactions concerned with nanoinclusions are investigated as well as its influence on parallel efficiency.

Keywords: nanomaterials, polymeric nanomaterials, nanomechanics, multiscale models, correlation functions, nonequilibrium thermodynamics, boundary elements method, molecular dynamics, scalability, parallel efficiency.

1. Введение

Механические свойства материалов с заданной наномасштабной структурой в ряде случаев достаточно сильно отличаются от свойств, предсказываемых для сплошной среды со сходными характеристиками. Для их изучения и численного моделирования применяются различные формальные построения, в том числе [1-3]: ланжевеновская механика, динамика диссипативных частиц, метод решеток Больцмана, метод функционала плотности, а также континуальные приближения, основанные на различных способах усреднения. Несмотря на разнообразие основных положений данных подходов, все они имеют многомасштабный характер, отражающийся в том, что многие макроскопические свойства материала могут быть рассчитаны в ходе моделирования динамики образующей его молекулярной системы на микро-уровне, и интерпретированы как статистические измерения [4]. Потому актуальным является определение универсального набора параметров, подлежащих измерению, и математических моделей, определяющих способ их интерпретации посредством систематических связей между статистическими и механическими свойствами вещества. Стоит отметить, что многомасштабные модели могут включать и более двух уровней, за счет, например, привлечения метода квантовой химии. Однако, связывание квантово-химических и молекулярно-механических моделей не является столь сложной проблемой [5].

В данной статье рассматривается метод многоуровневого моделирования механических свойств наноматериалов на примере полимерной матрицы с растворенными в ней анизотропными нановключениями, основанный на законах линейной неравновесной термодинамики. Он обеспечивает вычисление таких параметров, как модуль упругости, модуль сдвига, коэффициент Пуассона наноматериала путем прямых измерений пространственно-временных корреляционных функций методом молекулярной динамики (МД).

2. Макроскопическая модель наноматериала

Объектом моделирования является материал, представляющий собой некоторую концентрацию наночастиц – анизотропных нановключений (в данном случае – нанотрубок), помещенных в полимерную матрицу. В макроскопической модели матрица и наночастицы рассматриваются как сплошные среды с различными вязкоупругими свойствами. В том случае, если степень анизотропии высока, наночастицы моделируются в виде одномерных объектов. Считается возможным отрыв матрицы от поверхности, т.е. разрыв решения для компонент векторов перемещений границы полимера и границы

наночастицы \mathbf{u} и \mathbf{u}^N соответственно. Связь между этими перемещениями задается соотношением:

$$u_j^N(\mathbf{y}) - u_j(\mathbf{y}) = C_{ij}(\mathbf{y})t_j(\mathbf{y}), \quad \mathbf{y} \in S \quad (1)$$

где S соответствует поверхности всех наночастиц в исследуемом объеме материала, а \mathbf{t} - вектор распределенной поверхностной силы, приложенной к границе наночастиц. $C_{ij}(\mathbf{y})$ - матрица, задающая степень связи между полимером и поверхностью наночастиц. Эта матрица определяется методами молекулярной динамики. По дважды повторяющимся индексам предполагается суммирование.

Граничное интегральное уравнение, которое описывает распределение напряжений и деформаций по поверхности объема (2а) и наночастиц (2б) в упругой постановке имеет вид [6]:

$$\frac{1}{2}u_i(\mathbf{x}) = \int_S (U_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{y})t_j(\mathbf{y}) - T_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{y})u_j(\mathbf{y}))dS, \quad (2a)$$

$$\frac{1}{2}u_i^N(\mathbf{x}) = 2\pi R \int_S (U_{ij}^N(\mathbf{x}-\mathbf{y})t_j(\mathbf{y}))dl. \quad (2б)$$

где dl – это элемент длины нанотрубки. В первом случае используются ядерные функции \mathbf{U} и \mathbf{T} , характерные для полимерной матрицы, во втором \mathbf{U}^N – для наночастиц. Более общее выражение для полимерной среды имеет вид:

$$\frac{1}{2}u_i(\mathbf{x}, \tau) = \int_0^\infty \int_S (U_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{y}, \tau-\tau')t_j(\mathbf{y}, \tau-\tau') - T_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{y}, \tau-\tau')u_j(\mathbf{y}, \tau-\tau'))dSd\tau', \quad (3)$$

переходящее в выражение (2б) при медленном воздействии на материал. Вид матриц \mathbf{U} и \mathbf{T} с одной стороны определяются исходными дифференциальными уравнениями и являются их функциями Грина. Ядра из выражений (2а), (2б) и (3) также имеют физический смысл и могут быть измерены непосредственно при помощи метода МД.

3. Модель полимерной среды в приближении линейной термодинамики

Рассмотрим стационарный случай. Будем считать, что молекулярная система (полимерная матрица) реализует канонический ансамбль ρ с полной энергией H . Механическое воздействие на систему будем представлять как возмущение $H' = \sum_i \int_\Omega A^i(\mathbf{r})F^i(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, где Ω – область моделируемого вещества, а индекс i нумерует тип механического воздействия (сдвиг либо напряжение). Средние значения по ансамблю от $A^i(\mathbf{r})$ и $F^i(\mathbf{r})$ равны 0. Тогда величина $A(\mathbf{r})$ может быть определена как

$A^i(\mathbf{r}) = -\sum_j \int_{\Omega} \langle A^i(\mathbf{r}) A^j(\mathbf{r}') \rangle F^j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$. Окончательно для определения A и F воспользуемся

теоремой вириала и получим:

$$\begin{aligned} U_{ij}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{kT} \langle u_i(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}') \rangle \\ T_{ij}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{kT} \langle u_i(\mathbf{r}) t_j(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

В нестационарном случае выражения компонент функций \mathbf{U} имеют аналогичный вид:

$$U_{ij}(\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{kT} \langle u_i(0) v_j(\tau) \rangle. \quad (5)$$

Здесь через компоненты вектора \mathbf{v} обозначена скорость смещения границы. Очевидна схожесть выражения (5) с т. н. формулами Кубо, однако в качестве ядра интеграла используется пространственно-временная корреляционная функция, в то время как функция восприимчивости в выражениях Кубо относится ко всему объему.

4. Статистическое измерение корреляционных функций

Измерение корреляционных функций типа (4-5) методом МД может быть осуществлено непосредственно, но требует длительного времени наблюдения. Можно упростить задачу, принимая во внимание, что \mathbf{U} и \mathbf{T} подчиняются правилам симметрии:

$$U_{ij}(\mathbf{x}, \tau) = \frac{1}{4\pi\mu} \left(\psi - \chi \frac{x_i x_j}{r^2} \right), \quad (6a)$$

$$T_{ij}(\mathbf{x}, \tau) = \frac{1}{4\pi} \left(\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\chi}{r} \right) \frac{\delta_{ij} x_k n_k + n_i x_j}{r} - 2 \frac{\chi}{r^2} \left(x_i n_j - \frac{2x_i x_j x_k n_k}{r^2} \right) - \left(2 \frac{\partial \chi}{\partial r} \frac{x_i x_j x_k n_k}{r^3} + \left(\frac{c_1^2}{c_2^2} - 2 \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\chi}{r} - 2 \frac{\chi}{r} \right) \frac{x_i n_j}{r} \right). \quad (6b)$$

Здесь функции ψ и χ зависят от r и τ , и являются центрально симметричными. Они могут быть выражены из (6a):

$$\psi = 2\pi\mu \left(U_{ij} - U_{ij} \frac{x_i x_j}{r^2} \right), \quad \chi = 2\pi\mu \left(U_{ij} - 3U_{ij} \frac{x_i x_j}{r^2} \right). \quad (7)$$

Знание этих функций позволяет определить ядро \mathbf{T} , для которого выше не приводилось термодинамического выражения. В рамках модели Максвелла для функций ψ и χ известны аналитические выражения [7]. Они сопоставлены с результатами МД-измерений на рис. 1. На рис. 1(а) приведены функции χ (функции ψ имеют аналогичный вид) для времен ~ 100 пс. Хорошо заметно диффузионное развитие отклика, которое вполне может быть обнаружено при помощи непосредственного наблюдения. На рис. 1(б) характерные времена запаздывания составляют ~ 50 пс. Модель [7] подразумевает акустический характер распространения взаимодействия и наличие соответствующего

фронта. Однако, из-за своей узости фронт не может быть обнаружен методом МД. В данном случае его наличие отмечено небольшим усилением корреляционной связи.

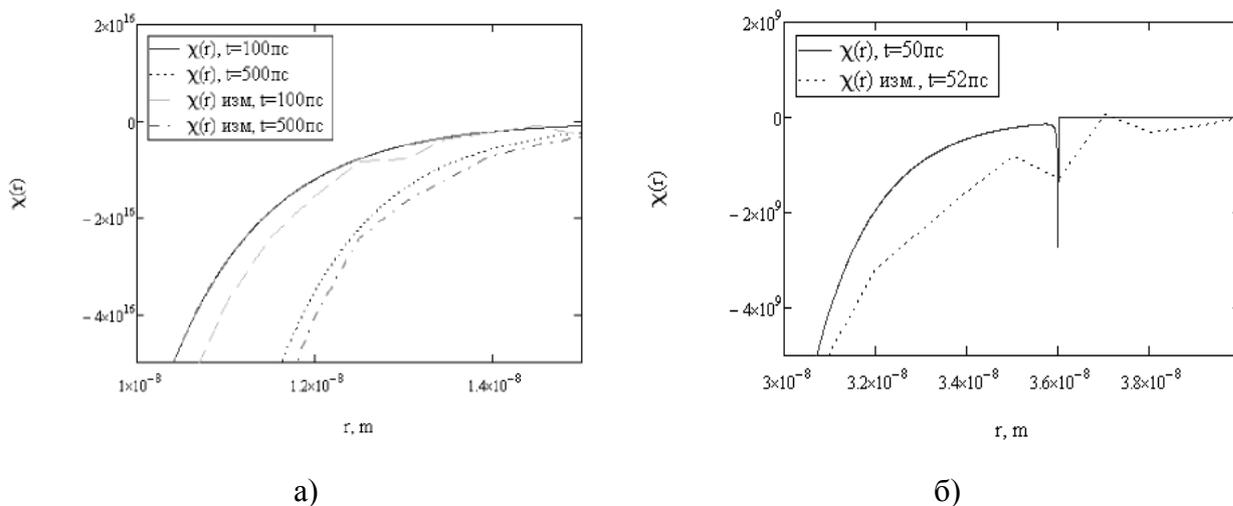


Рисунок 1 – Функция χ , измеренная при помощи метода МД и построенная по аналитическим выражениям [7] для времени запаздывания 100 пс (а) и 50 пс (б).

5. Нелокальные эффекты и производительность параллельных вычислений

Нанотрубки, растворенные в полимерной матрице, создают источники напряжений, располагающиеся не только на поверхности объема, но и внутри него. Из-за этого, в отличие от случая изотропной среды, трудоемкость расчетов в соответствии с выражениями (2б), (2а) или (3) увеличивается с ростом объема образца материала, а не площади поверхности. Функции отклика имеют нелокальный характер, что приводит к квадратичной сложности относительно числа нанотрубок, и, в конечном итоге, объема. В том случае, если бы функции отклика для нанокompозитного материала в целом были бы известны, необходимостью рассмотрения каждой наночастицы как отдельного источника напряжений можно было бы пренебречь. Однако функция отклика в этом случае оказалась бы разной для различных точек вещества, учитывая его наноструктурные особенности. В отличие от нанокompозита, все точки изотропного вещества имеют одинаковые функции отклика, что нивелирует квадратичную трудоемкость вычислений. Это чисто масштабный эффект, связанный с предполагаемой однородностью молекулярного строения материала. В целом, наномеханический эффект можно понимать как возникновение дополнительного уровня взаимодействия, на котором оно оказывается неустранимо нелокальным. Однако здесь, как и в случае молекулярного строения, можно предположить существование еще более крупного масштаба, на котором нелокальность взаимодействия будет устранена и среда снова может быть рассмотрена как сплошная.

На рис. 2 приведено распределение абсолютной величины продольного напряжения для трех образцов материала. На рисунке 2(б) хорошо заметно искажение поля напряжений, вызванное неравномерным распределением нанотрубок в объеме. На данном масштабном уровне объем не может описываться одинаковыми функциями отклика для каждой точки. При увеличении масштаба в 10 раз, неравномерность в распределении напряжений практически исчезает: на рис. 2(в) снова имеет место случай изотропного материала.

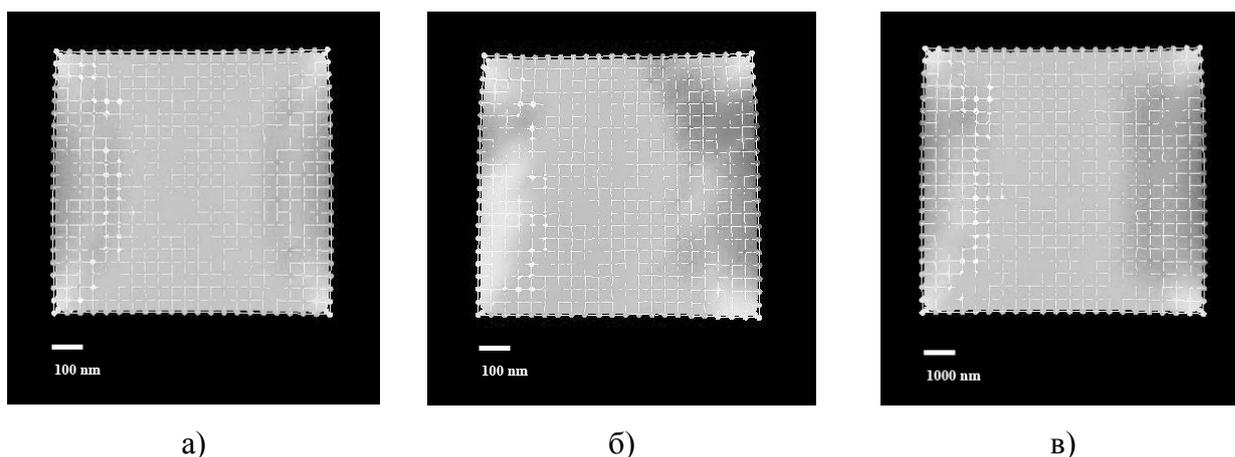


Рисунок 2 - Распределение абсолютной величины продольного напряжения для образцов материала, подвергающихся растягивающей деформации: а) – изотропный полимер; б) нанокompозитный материал, 100 наночастиц/мкм³; в) нанокompозитный материал, 1000 наночастиц/мкм³.

Для оценки влияния характеристик неоднородности композитного материала на ресурсоемкость суперкомпьютерного моделирования используем связь между микро- и макроскопическими масштабами, задаваемую через функцию отклика. Обозначим число нанотрубок (или их конечных элементов) в микроскопическом расчете через n . В силу аддитивности взаимодействия будем считать, что относительная погрешность для функции отклика, вычисленной на микроскопическом уровне $\sim n^{-1/2}$. Если число нанотрубок в макроскопическом объеме N , то требование сохранения постоянной точности определит количество граничных элементов как $\sim 6(N/n)^{2/3}$ (для кубического объема). Затраты на вычисление взаимодействия с элементами поверхности объема для микроскопического расчета будем считать незначительными. С учетом возможности распараллеливания на Π вычислителей в рамках модели с распределенной памятью, окончательно получим выражение для параллельного ускорения:

$$S = \frac{cn^2 + 6\alpha(N/n)^{4/3}}{\frac{\alpha}{\Pi}n^2 + \frac{6\alpha}{\Pi}(N/n)^{4/3} + \beta\left(n + \left(\frac{N}{n}\right)^{2/3}\right)\Pi}, \quad (8)$$

где коэффициенты пропорциональности α и β измеряются непосредственно в ходе микроскопического расчета, выполняемого на конкретной вычислительной системе (в данной работе – на суперкомпьютере «Чебышев»). На рис. 3 приведены зависимости (10) времени вычислений и ускорения от числа вычислителей для различного количества наночастиц n в объеме для микроскопического моделирования.

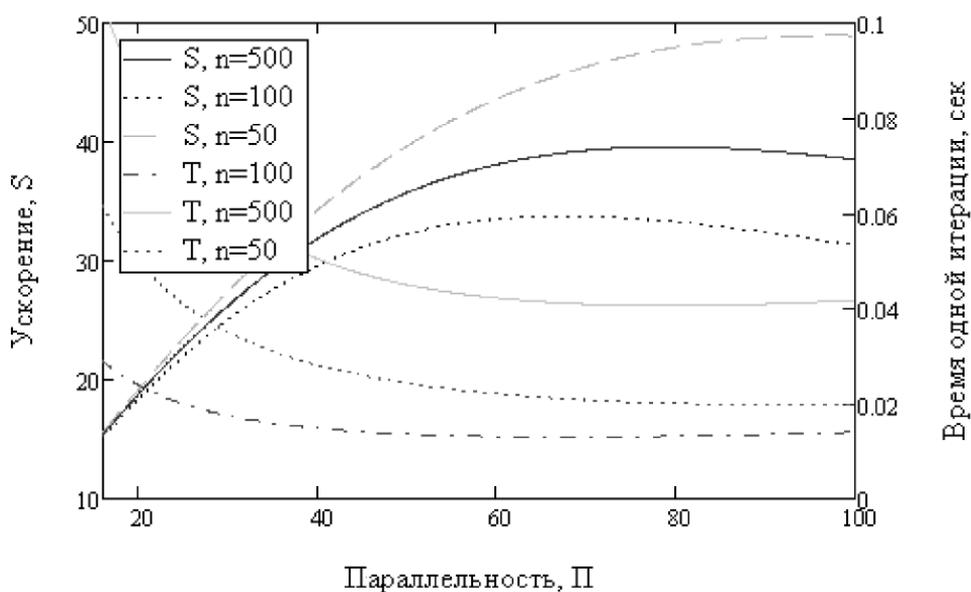


Рисунок 3 - Зависимости времени вычислений и ускорения от числа вычислителей для различного числа наночастиц n в объеме для микроскопического моделирования (объем моделирования 10^3 мкм^3 при концентрации наночастиц 100 мкм^{-3} ; эксперимент проводился на суперкомпьютере «Чебышев»).

Из рис. 3 видно немонотонное изменение времени вычислений в зависимости от числа наночастиц n , сохраняющееся при любом значении Π . Это можно трактовать как определяемую предлагаемым методом моделирования связность данных, обусловленную локализацией переноса импульса и неустранимую ни посредством перехода между двумя масштабными уровнями моделирования, ни за счет распараллеливания.

6. Заключение

Таким образом, разработанный метод многоуровневого моделирования механических свойств нанокompозитного материала апробирован на случае углеродных нанотрубок, распределенных в полимерной матрице. В его основе заложен метод

граничных элементов, привлекательный своей схожестью с термодинамической теорией линейной реакции на механическое возмущение. Специфической особенностью разработанного метода является то, что в случае наноструктурированного материала условие усреднения не выполняется, и возникает новый мезомасштабный уровень, характеризующийся нелокальным взаимодействием вещества, располагающийся между молекулярным и макроскопическим уровнями. Обнаруженная нелокальность отрицательно отражается на масштабируемости параллельных вычислений при моделировании нанокompозитного материала. В целом данное исследование показывает, что возникновение мезомасштабного уровня со свойствами взаимодействия, отличными, от характерных для остальной иерархии, является принципиальным и может служить критерием наличия или отсутствия наномеханических эффектов как таковых.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК № 14.514.11.4051.

Литература

- [1] Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, V. 33, p. 191–269 (2008)
- [2] Kojic M., Filipovic N., Tsuda A. A mesoscopic bridging scale method for fluids and coupling dissipative particle dynamics with continuum finite element method. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* V.197, p. 821–833 (2008)
- [3] Xu H., Liu H., Hu Y., Dynamic density functional theory based on equation of state. *Chemical Engineering Science*, V. 62, p. 3494 – 3501 (2007)
- [4] Цветков Э.И. Адаптивные статистические измерения. Вестник СЗО МА, вып. 14, Изд. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, с. 4-17 (2004)
- [5] А.И. Свитенков, Е.В. Болгова, В.Г. Маслов, А.В. Бухановский, Метод автоматического определения молекулярно-механических потенциалов для крупнозернистого представления молекулярной системы, Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, No.5, с. 4-5 (2013)
- [6] Купрадзе В.Д. Методы потенциала в теории упругости. М.– Физматгиз, 1963.
- [7] Gaul L., Schanz M., Fiedler C. Viscoelastic formulations of BEM in time and frequency domain. *Engineering Analysis with Boundary Elements* V. 10, p. 137-141 (1992)