

Санкт-Петербургский государственный университет  
информационных технологий, механики и оптики

Кафедра компьютерных технологий

Д.С. Чивилихин

**Моделирование эволюции ансамбля нанотрубок  
с учетом парных диффузионных взаимодействий**

Дипломная работа

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент  
А.С. Сегаль

Санкт-Петербург  
2011

# Содержание

Содержание . . . . .	3
Введение . . . . .	6
<b>Глава 1. Обзор . . . . .</b>	<b>9</b>
1.1 Модель эволюции ансамбля нанотрубок и нанопластин . . . . .	9
1.2 Анализ модели . . . . .	11
1.3 Обзор численных методов решения дифференциальных уравнений в частных производных . . . . .	12
1.3.1 Метод конечных разностей . . . . .	12
1.3.2 Метод конечных элементов . . . . .	12
1.3.3 Метод конечных объемов . . . . .	13
1.3.4 Метод граничных интегральных уравнений . . . . .	13
1.4 Постановка задачи . . . . .	14
<b>Глава 2. Модель эволюции ансамбля нанотрубок с учетом парных диффузионных взаимодействий . . . . .</b>	<b>15</b>
2.1 Численное решение уравнений динамики ансамбля нанотрубок и нанопластин . . . . .	15
2.2 Учет парных диффузионных взаимодействий . . . . .	16
2.3 Осреднение по всем возможным конфигурациям . . . . .	18
2.4 Осреднение по текущему распределению нанотрубок по размерам . . . . .	19
<b>Глава 3. Моделирование парных диффузионных взаимодействий нанотрубок . . . . .</b>	<b>23</b>
3.1 Численное решение уравнения диффузии для системы двух нанотрубок . . . . .	23
3.1.1 Постановка краевой задачи . . . . .	23

3.1.2	Решение уравнения диффузии с помощью метода конечных элементов . . . . .	24
3.1.2.1	Пробные функции элементов . . . . .	24
3.1.2.2	Формулировка задачи нахождения плотности растворенного вещества в объеме . . . . .	25
3.1.2.3	Формулировка задачи нахождения плотностей диффузионных потоков через границу . . . . .	26
3.2	Программная реализация . . . . .	28
3.2.1	Общее описание алгоритма МКЭ . . . . .	28
3.2.2	Способ хранения разреженных матриц . . . . .	29
3.2.3	Решение системы линейных алгебраических уравнений	30
3.2.4	Параллельные вычисления . . . . .	30
<b>Глава 4.</b>	<b>Численные эксперименты . . . . .</b>	<b>32</b>
4.1	Предварительное исследование скоростей диффузионного роста нанотрубок . . . . .	32
4.1.1	Влияние расстояния между трубками на скорости их роста . . . . .	33
4.1.2	Влияние расстояния и угла между трубками на скорости их роста . . . . .	34
4.1.3	Влияние скорости роста длины трубки на скорость роста радиуса трубки . . . . .	34
4.2	Численный расчет скоростей роста одиночной трубки . . .	36
4.3	Численный расчет скоростей роста двух близко расположенных трубок . . . . .	37
4.4	Поведение ансамбля при использовании приближенных выражений для скоростей . . . . .	39
4.5	Поведение ансамбля при численном расчете скоростей роста одиночной трубки . . . . .	41
4.6	Поведение ансамбля при численном расчете скоростей роста близко расположенных трубок . . . . .	44
4.6.1	Поведение ансамбля при осреднении по всем возможным положениям второй трубки . . . . .	44
4.6.2	Поведение ансамбля при осреднении по текущему распределению нанотрубок . . . . .	46
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>50</b>

**Источники . . . . . 51**

# Введение

*Нанотрубки* представляют собой полые структуры цилиндрической формы, длина которых во много раз превышает диаметр. Различают *углеродные* и *неуглеродные* нанотрубки.

Неуглеродные нанотрубки обладают большим потенциалом для получения новых материалов в силу присущих им уникальных свойств. Известно, что нанотрубки обладают большой прочностью на сжатие; также, внутри нанотрубок предполагается наличие явления сверхтекучести [5]. Известны применения неуглеродных нанотрубок для получения мембран для разделения жидкостей [11]. Установлено, что внутри нанотрубок из  $TiO_2$  под действием солнечного света из воды и углекислого газа образуются углеводороды [13].

Существует множество способов получения неуглеродных нанотрубок [4]. Одним из способов получения неуглеродных нанотрубок является *гидротермальный синтез*, при котором нанотрубки скручиваются из напряженных слоев частиц слоистого вещества — нанопластин. Процесс проходит вблизи критической точки воды (250 - 400 °C) под высоким давлением (30—100 МПа). В процессе синтеза, нанотрубки и нанопластины обмениваются веществом в диффузионном режиме. В ходе диффузионного роста (растворения) размеры трубок меняются — некоторые трубки растворяются, некоторые, наоборот, увеличивают свои размеры. Скорости диффузионного роста определяются плотностью массового потока на границы трубок. В работе исследуется диффузионная стадия процесса гидротермального синтеза нанотрубок.

Для прогноза физических и химических свойств нанотрубок, необходимо знать параметры их распределения по размерам — по длине и радиусу. Модель эволюции ансамбля нанотрубок и нанопластин, предложенная в [8], во многом основана на предположении, что

расстояния между взаимодействующими объектами велики по сравнению с их размерами. Однако, эксперименты показывают, что в процессе диффузионного роста объекты находятся на расстояниях порядка длины нанотрубки. Существующая модель эволюции ансамбля наносвитков не позволяет учесть влияние близкого расположения взаимодействующих объектов на процесс. Этот факт указывает на необходимость уточнения модели.

Стоит отметить, что еще одним предположением, на котором базируется существующая модель, является то, что трубки, изменяя свои размеры, сохраняют форму. Примером работы, в которой исследуется эволюция формы нанотрубки во время ее диффузионного роста (растворения), может служить [7].

Для уточнения модели в работе предлагается учесть диффузионное взаимодействие нанотрубки с одной или несколькими оказавшимися вблизи нее трубками; в работе [1] автором было показано, что повышенная концентрация трубок сильно влияет на скорости их диффузионного роста. Рассчитанные скорости роста трубок предлагается осреднить по возможным положениям второй трубки. Рассматривается два способа осреднения: по текущему распределению трубок по размерам и по всем возможным положениям и размерам второй трубки.

В главе 1 приводится обзор предметной области и описание существующей модели эволюции ансамбля нанотрубок. Приводится краткий обзор методов численного решения дифференциальных уравнений в частных производных.

В главе 2 описан предлагаемый метод учета пространственного расположения нанотрубок в модели эволюции нанотрубок, приведена численная схема для решений уравнений динамики ансамбля нанотрубок и нанопластин. Описаны два метода осреднения скоростей роста трубок.

В главе 3 описывается решение стационарного уравнения диффузии для системы из двух близко расположенных нанотрубок с помощью

*метода конечных элементов.*

В главе 4 приводятся результаты численных экспериментов.

# Глава 1. Обзор

В данной главе приведен обзор предметной области.

В разд. 1.1 даны основные положения существующей модели эволюции ансамбля нанотрубок и нанопластин, на которой базируется предлагаемая в данной работе модель.

В разд. 1.2 проводится анализ существующей модели; выделяются ее основные недостатки.

В разд. 1.3 приводится обзор численных методов решения дифференциальных уравнений в частных производных.

В разд. 1.4 приведена постановка задачи построения модели эволюции ансамбля нанотрубок с учетом их пространственного расположения.

## 1.1. МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ АНСАМБЛЯ НАНОТРУБОК И НАНОПЛАСТИН

В соответствии с моделью, описанной в [8], будем характеризовать нанопластину ее характерной длиной  $L_p$  и толщиной  $H$ . Отдельную нанотрубку будем характеризовать ее длиной  $L_s$  и площадью поперечного сечения  $S$ . Тогда, распределения нанопластин и нанотрубок по размерам описываются функциями  $f_p(L_p, H, t)$  и  $f_s(L_s, S, t)$  соответственно.

Диффузионный рост или растворение пластин и трубок происходит вследствие транспорта вещества к их поверхностям (от их поверхностей) через жидкую фазу. Плотность растворенных веществ  $\rho$  удовлетворяет закону сохранения массы:

$$\rho(t) + \rho_s(t) + \rho_p(t) = \rho(0) + \rho_p(0), \quad (1.1)$$

где

$$\rho_s(t) = \rho_m \iint f_p(L_p, H, t) L_p^2 H dL_p dH \quad (1.2)$$



— плотность вещества, сосредоточенного в нанотрубках,

$$\rho_p(t) = \rho_m \iint f_s(L_s, S, t) L_S S dL_S dS \quad (1.3)$$

— плотность вещества, сосредоточенного в нанопластинах,  $\rho_m$  — плотность вещества трубок и пластин. Предполагается, что  $\rho_s(0) = 0$ , то есть в начальный момент нанотрубки в растворе отсутствуют.

Скорости изменения размеров пластин и трубок за счет диффузии связаны с градиентом плотности растворенного вещества на границе:

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial n}, V = \frac{j}{\rho_m}, \quad (1.4)$$

где  $\rho$  является решением внешней задачи Дирихле для уравнения диффузии:

$$\begin{cases} \Delta \rho = 0 \\ \rho|_{\partial \Omega} = \rho_e \\ \rho|_{r \rightarrow \infty} = \rho_s \end{cases} \quad (1.5)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии, а  $\rho_e$  — равновесная концентрация вещества на поверхности твердого тела. Предполагается, что  $\rho_e$  является функцией плотности энергии  $e$  напряженного слоя:

$$\rho_e = \rho_e^0 (1 + \gamma e^2), \quad (1.6)$$

где  $\gamma$  — константа, а  $\rho_e^0$  — равновесная концентрация на поверхности ненапряженного слоя [6].

Эволюция плотности распределения пластин и нанотрубок по размерам описывается системой кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial f_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L_p} (V_{L_p} f_p) + \frac{\partial}{\partial H} (V_H f_p) = \nu [f_p(L_p, H + a, t) - f_p(L_p, H, t)] \\ \frac{\partial f_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L_s} (V_{L_s} f_s) + \frac{\partial}{\partial S} (V_S f_s) = \nu \delta(S - aL_s) \int_0^{\infty} f_p(L_s, H, t) dH \end{cases} \quad (1.7)$$

Здесь  $a$  — толщина двойного напряженного слоя,  $\nu$  — частота откручивания двойных слоев,  $V_X$  — скорость изменения параметра  $X$  за счет диффузии,  $\delta(x)$  — дельта-функция Дирака.

Для скоростей роста нанопластин используются оценки:

$$V_{L_p} = \frac{2D(\rho - \rho_e(e_p))}{H\rho_m}, \quad V_H = \frac{2D(\rho - \rho_e(e_p))}{L_p\rho_m} \quad (1.8)$$

Для скоростей роста участков поверхностей нанотрубок принимаются следующие оценки:

$$V_{L_s} = \frac{2D(\rho - \rho_e(\bar{e}))}{L_s\rho_m}, \quad V_S = \frac{2D(\rho - \rho_e(e_s))}{\rho_m} \quad (1.9)$$

## 1.2. АНАЛИЗ МОДЕЛИ

Вначале отметим ряд предположений, на которых основана описанная в предыдущем разделе модель.

1. Во-первых, предполагается, что все взаимодействующие объекты (нанотрубки, нанопластины) находятся на расстояниях, во много раз превышающих их собственные размеры. Это предположение позволяет пренебречь расположением объектов в пространстве и считать, что на скорость роста нанотрубки влияют только ее размеры и концентрация растворенного в жидкости вещества.
2. Во-вторых, считается, что нанотрубки, меняя свои размеры в процессе диффузионного роста, сохраняют форму. Это приводит к тому, что рассматриваются скорости увеличения длины трубки  $V_{L_s}$ , а также скорости увеличения площади ее поперечного сечения  $V_S$ .
3. Далее, имеет место предположение о том, что скорость роста длины трубки не зависит от длины трубки:

$$V_{L_s} = V_{L_s}(\rho, S),$$

а скорость увеличения площади поперечного сечения не зависит от площади поперечного сечения:

$$V_S = V_S(\rho, L_s).$$

В настоящей работе предлагается отойти от первого предположения и изучить влияние расположения нанотрубок в пространстве на поведение системы, сохранив предположение о неизменности формы трубки. Третье предположение будет проверено в ходе численных экспериментов.

### **1.3. ОБЗОР ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

К основным методам численного решения дифференциальных уравнений в частных производных (ДУЧП) относятся:

- Метод конечных разностей
- Метод конечных объемов
- Метод граничных интегральных уравнений
- Метод конечных элементов

Рассмотрим приведенные выше методы более подробно.

#### **1.3.1. Метод конечных разностей**

*Метод конечных разностей* (МКР) — наиболее простой метод численного решения ДУЧП. Суть метода заключается в следующем. В расчетной области вводится структурированная прямоугольная сетка, значения искомой функции аппроксимируются в узлах этой сетки, а производные функций заменяются на соответствующие конечные разности.

Главным недостатком МКР является то, что он плохо применим для областей со сложной геометрией. Это связано с использованием структурированных прямоугольных сеток, неспособных точно повторять форму кривых поверхностей.

#### **1.3.2. Метод конечных элементов**

*Метод конечных элементов* (МКЭ) — один из наиболее распространенных методов численного решения ДУЧП; он реализован во

множестве коммерческих инженерных пакетов, таких как Ansys, Abaqus, FemLab, Comsol. МКЭ применяется для решения задач статики, упругости, теплопроводности, электродинамики, гидродинамики и многих других задач механики сплошной среды.

Суть метода заключается в том, что вместо дифференциального уравнения рассматривается вариационная задача, такая, что решение этой задачи совпадает с решением уравнения. Расчетная область разбивается на небольшие подобласти — конечные элементы. Минимизация функционала вариационной задачи осуществляется на совокупности функций, определенных на этих подобластях.

МКЭ сложнее в реализации, чем МКР, однако у него есть ряд неоспоримых преимуществ — с его помощью можно решать задачи в областях произвольной формы, можно сгущать сетку там, где нужна повышенная точность и делать сетку более редкой в местах, где высокая точность не нужна.

### **1.3.3. Метод конечных объемов**

*Метод конечных объемов* базируется на законах сохранения. Область разбивается на элементы — конечные объемы, для каждого из которых записывается уравнения баланса потоков рассматриваемых величин. Метод является консервативным так как изначально базируется на законах сохранения.

### **1.3.4. Метод граничных интегральных уравнений**

*Метод граничных интегральных уравнений* (ГИУ) или метод граничных элементов — метод численного решения линейных ДУЧП, сформулированных в форме интегральных уравнений. Метод ГИУ может быть применен к задачам, для которых может быть вычислена функция Грина.

Метод ГИУ часто превосходит по эффективности другие методы

численного решения ДУЧП. Однако, в отличие от, например, метода конечных элементов, при использовании данного метода приходится иметь дело с плотно заполненными матрицами коэффициентов. Плотность заполнения матрицы естественным образом влияет на размер данных, которые требуется хранить в памяти, а размер данных, в свою очередь, влияет на скорость матрично-векторных операций, необходимых для решения системы линейных уравнений.

## 1.4. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Перейдем к постановке задачи.

1. Разработать приложение для автоматической постановки и решения краевой задачи для уравнения диффузии
2. Разработать приложение для решения системы уравнений (1.7), используя осредненные значения скоростей роста трубок
3. Изучить влияние расположения нанотрубок в пространстве на скорости их роста
4. Изучить влияние расположения нанотрубок в пространстве на поведение ансамбля нанотрубок

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

В данной главе рассмотрена и проанализирована существующая модель эволюции ансамбля нанотрубок; выявлены ее основные недостатки. Приведен обзор методов численного решения дифференциальных уравнений в частных производных. Дана постановка задачи построения модели эволюции ансамбля нанотрубок с учетом парных диффузионных взаимодействий.

# Глава 2. Модель эволюции ансамбля нанотрубок с учетом парных диффузионных взаимодействий

В данной главе описан предлагаемый метод учета пространственного расположения нанотрубок, а также численная схема для решения уравнений динамики ансамбля нанотрубок и нанопластин.

В разд. 2.1 приводится численная схема для решения уравнений динамики ансамбля нанотрубок и нанопластин.

В разд. 2.2 приводится метод учета пространственного расположения нанотрубок путем учета парных диффузионных взаимодействий нанотрубок.

В разд. 2.3 описана модификация модели эволюции ансамбля нанотрубок при осреднении скоростей роста по всем возможным положениям второй трубки.

В разд. 2.4 описана модификация модели эволюции ансамбля нанотрубок при осреднении скоростей роста по текущему распределению нанотрубок по размерам.

## 2.1. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДИНАМИКИ АНСАМБЛЯ НАНОТРУБОК И НАНОПЛАСТИН

Для численного решения системы уравнений ( 1.7) в работе применяется метод конечных разностей. Производные в уравнениях заменяются на конечные разности, интегралы — на суммы. Ниже

приведена полученная численная схема:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{f_p^{n+1} - f_p^n}{\Delta t} + V_{L_p}(H) \frac{f_p^n(L_p + \Delta L_p, H) - f_p^n(L_p, H)}{\Delta L_p} + \\ & \quad + V_H(L_p) \frac{f_p^n(L_p, H + \Delta H) - f_p^n(L_p, H)}{\Delta H} = \\ & \quad = \nu [f_p^n(L_p, H + a) - f_p^n(L_p, H)] \\ & \frac{f_s^{n+1} - f_s^n}{\Delta t} + V_{L_s}(L_s, S) \frac{f_s^n(L_s + \Delta L_s, S) - f_s^n(L_s, S)}{\Delta L_s} + \\ & \quad + f_s^n(L_s, S) \frac{V_{L_s}(L_s + \Delta L_s, S) - V_{L_s}(L_s, S)}{\Delta L_s} + \\ & \quad + V_S(L_s, S) \frac{f_s^n(L_s, S + \Delta S) - f_s^n(L_s, S)}{\Delta S} + \\ & \quad + f_s^n(L_s, S) \frac{V_S(L_s, S + \Delta S) - V_S(L_s, S)}{\Delta S} = \\ & \quad = \nu \bar{\delta}(S - aL_s) \sum f_p^n(L_s, H) \Delta H \end{aligned} \right.$$

Здесь,  $f_*^{n+1} = f_*(t^{n+1})$ ,  $f_*^n = f_*(t^n)$ ,  $\Delta Z$  — пространственный шаг по  $Z$  ( $Z = L_s, L_p, H, S$ ),  $\bar{\delta}(x)$  — дискретный аналог дельта-функции Дирака.

Пусть расчетная область ограничена:  $L_s, L_p \in [L_{min}, L_{max}]$ ,  $S \in [S_{min}, S_{max}]$ ,  $H \in [H_{min}, H_{max}]$ . Разобьем отрезок  $[L_{min}, L_{max}]$  точками  $L_i$  на равные части; аналогично разбиваются промежутки изменения остальных параметров. Заменяв в предыдущем выражении члены вида  $f_p^n(L_p + \Delta L_p, H)$  на  $f_p^n(L_p^j + \Delta L_p, H^i)$ , приходим к финальному виду записи численной схемы для системы (1.7).

Для реализации описанной численной схемы и алгоритмов осреднения была написана программа на языке Python.

## 2.2. УЧЕТ ПАРНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Рассмотрим пару нанотрубок, расположенных внутри области пространства, ограниченного кубом. Нанотрубки характеризуются длиной  $L_1, L_2$  и внешним радиусом  $R_1, R_2$ . Для того, чтобы задать расположение трубок, введем расстояние  $d$  между осями трубок, а также угол между

осями трубок  $\varphi$ . Поворот осуществляется так, что оси трубок лежат в параллельных плоскостях. Пример рассматриваемой конфигурации трубок приведен на рис. 2.1.

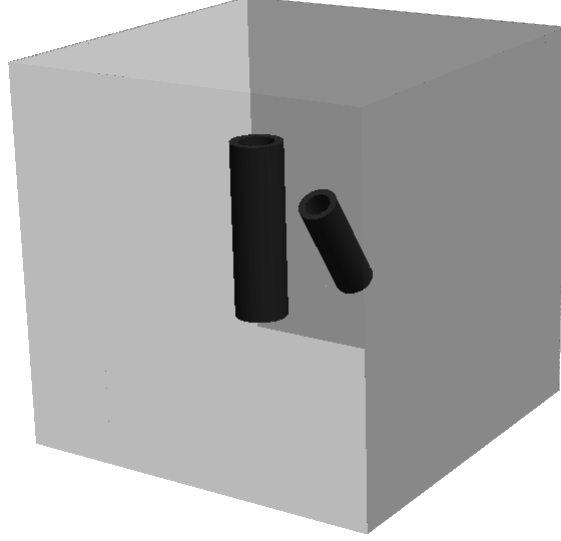


Рис. 2.1. Рассматриваемая система из двух нанотрубок, помещенных в куб

Размеры трубок определяют равновесные значения плотности на их границах, иначе говоря, задают граничные условия на участках границы трубок [8]. Еще одним независимым параметром является плотность растворенного в жидкости вещества  $\rho_\infty$ , которая определяет граничные условия на границе куба, в который помещены трубки.

Таким образом, имеется семь независимых параметров, полностью определяющих постановку краевой задачи для системы из двух нанотрубок:  $L_1, L_2, R_1, R_2, d, \varphi, \rho_\infty$ .

Для проведения серии расчетов необходимо выбрать дискретное множество значений каждого параметра:

$$\begin{cases} L_1 = \{L_1^i\}, R_1 = \{R_1^i\} \\ L_2 = \{L_2^i\}, R_2 = \{R_2^i\} \\ d = \{d^i\}, \varphi = \{\varphi^i\} \\ \rho_\infty = \{\rho_\infty^i\} \end{cases} \quad (2.1)$$

Дискретное пространство параметров обозначим как

$$\mathbb{X} = \rho_\infty \times L_1 \times R_1 \times L_2 \times R_2 \times d \times \varphi \quad (2.2)$$



Введем условное обозначение для программы, решающей краевую задачу:

$$\begin{aligned}
 F : \mathbb{X} &\rightarrow \mathbb{R}^2 \\
 F(\rho_\infty^{i_1}, L_1^{i_2}, L_2^{i_2}, R_1^{i_4}, R_2^{i_5}, d^{i_6}, \varphi^{i_7}) &= \{V_{L_s}, V_S\}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Решив все поставленные краевые задачи, мы получим скорости роста каждой из трубок в каждом из вариантов задачи. Для использования этих данных, требуется зафиксировать одну из трубок и осреднить скорости ее роста по некоторому множеству положений и размеров второй трубки. Рассматриваются две методики осреднения.

### 2.3. ОСРЕДНЕНИЕ ПО ВСЕМ ВОЗМОЖНЫМ КОНФИГУРАЦИЯМ

В рамках данного подхода, осредненные скорости роста трубки длины  $\tilde{L}$  и радиуса  $\tilde{R}$  при плотности растворенного вещества  $\tilde{\rho}_\infty$  получаются по формуле:

$$(V_{L_s}, V_S) = \frac{1}{|L_2| \cdot |R_2| \cdot |d| \cdot |\varphi|} \sum_{i_1, i_2, i_3, i_4} F(\tilde{\rho}_\infty, \tilde{L}, \tilde{R}, L_2^{i_1}, R_2^{i_2}, d^{i_3}, \varphi^{i_4}) \tag{2.4}$$

Отметим, что  $\tilde{L}$  и  $\tilde{R}$  не входят в дискретные множества  $L_{1,2}$  и  $R_{1,2}$ , поэтому напрямую вычислить осредненные скорости по приведенной формуле нельзя. Алгоритм интерполяции для реального вычисления этого выражения описан в разд. 2.4.

Такой способ осреднения может быть интерпретирован следующим образом: в любой момент времени в непосредственной близости к рассматриваемой нанотрубке находятся нанотрубки всех возможных длин и радиусов, расположенные на всех возможных расстояниях под всеми возможными углами.

## 2.4. ОСРЕДНЕНИЕ ПО ТЕКУЩЕМУ РАСПРЕДЕЛЕНИЮ НАНОТРУБОК ПО РАЗМЕРАМ

Основной идеей данного подхода является использование текущего распределения нанотрубок по размерам для выбора трубок, которые могут оказаться вблизи рассматриваемой нанотрубки.

Итак, пусть  $f_s(L, R, t)$  — плотность функции распределения нанотрубок по размерам в момент времени  $t$ . Будем считать, что  $f_s$  принимает значения от 0 до 1. Далее, зафиксируем  $M$  — максимальное число трубок, которые могут оказаться вблизи рассматриваемой нанотрубки длиной  $\tilde{L}$  и радиусом  $\tilde{R}$  при плотности растворенного вещества  $\tilde{\rho}_\infty$ . В численных экспериментах  $M$  положено равным десяти. Выберем случайно число  $m \in [1 \dots M]$  — число трубок, оказавшихся вблизи рассматриваемой трубки.

Вспомним, что в действительности рассматривается не непрерывная функция  $f_s(L, R)$ , а ее сеточный аналог — функция  $\bar{f}_s : \{L_s^i\} \times \{R^j\} \rightarrow \mathbb{R}$ .

Рассмотрим множество троек:

$$K = \{ \langle l_s, r, \bar{f}_s(L_s, R) \rangle \mid l_s \in \{L_s^i\}, r \in \{R^j\} \} \quad (2.5)$$

Отсортируем элементы множества  $K$  по значениям функции  $\bar{f}_s$ , и сформируем множество  $T$ , состоящее из первых  $m$  элементов отсортированного множества  $K$ .

Выбранные  $m$  элементов множества  $T$  определяют  $m$  трубок, оказавшихся вблизи рассматриваемой, а значения функции  $\bar{f}_s$  в каждой тройке  $\langle l_s, r, \bar{f}_s(L_s, R) \rangle$  воспринимаются как весовые коэффициенты, с которыми соответствующие скорости будут входить в осредненную сумму.

Для каждого элемента множества  $T$  выберем случайно  $d \in \{d^i\}$  и  $\varphi \in \{\varphi^i\}$  — расстояние и угол между осями рассматриваемой трубки  $(\tilde{L}, \tilde{R})$  и трубки, определяемой элементом множества  $T$ . Таким образом, сформируется множество пятерок  $\tilde{T}$ :

$$\tilde{T} = \{ \langle l_s, r, \bar{f}_s(L_s, R), d, \varphi \rangle \} \quad (2.6)$$

Скорости роста рассматриваемой трубки длины  $\tilde{L}$  и радиуса  $\tilde{R}$  определяются соотношением:

$$(V_{L_s}, V_S) = \frac{1}{|\tilde{T}|} \sum_{e \in \tilde{T}} e.f_s \cdot F(e.\rho_\infty, \tilde{L}, \tilde{R}, e.l_s, e.r, e.d, e.\varphi) \quad (2.7)$$

Теперь вспомним, что значения  $l_s$  и  $r$ , входящие в элементы множества  $\tilde{T}$ , брались отнюдь не из множеств  $\{L_{1,2}^i\}$  и  $\{R_{1,2}^j\}$ , а из множеств  $\{L_s^i\}$  и  $\{R^j\}$ ; это относится и к значениям  $\tilde{L}$  и  $\tilde{R}$ . Таким образом, строго говоря, не всем элементам множества  $\tilde{T}$  будут соответствовать точки в дискретном пространстве параметров  $\mathbb{X}$ :

$$\exists e \in \tilde{T} : \{e.\rho_\infty, \tilde{L}, \tilde{R}, e.l_s, e.r, e.d, e.\varphi\} \notin \mathbb{X}. \quad (2.8)$$

Сказанное иллюстрируется на рис. 2.2: точки  $\{L_s^i\} \times \{R^j\}$  изображены точками пересечения линий сетки, а точки  $\{L_1^i\} \times \{R_1^j\}$  изображены красными кругами.

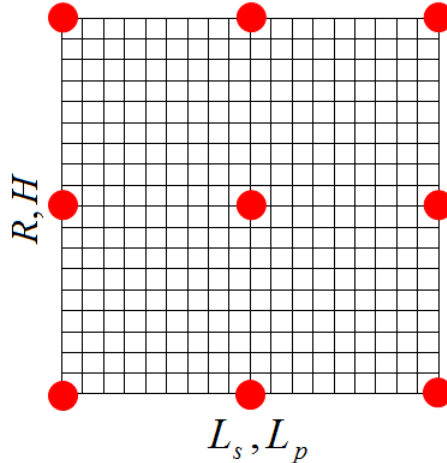


Рис. 2.2. Прямоугольная сетка численной схемы для решения кинетических уравнений и точки, в которых рассчитаны скорости роста пар близко расположенных трубок (отмечены красным)

Проведенные рассуждения означают, что нельзя напрямую вычислить осредненные скорости по формуле ( 2.7). Алгоритм вычисления осредненных скоростей состоит из трех этапов:

1. Интерполяция по размерам вторых трубок
2. Интерполяция по размерам первой трубки
3. Интерполяция по плотностям растворенного вещества

Первый этап описан в алг. 2.4.1, второй и третий — в алг. 2.4.2.

**Алгоритм 2.4.1:** AVERAGEDVFORSECONDTUBE( $l_1, r_1, \rho, \tilde{T}$ )

$result \leftarrow 0$

**for each**  $e \in \tilde{T}$

**do**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{for each } r \in \{R_1^i\} \\ \quad \text{do for each } l \in \{L_1^j\} \\ \quad \text{do } V_{r,l}^{coarse} \leftarrow F(\rho, l_1, r_1, l, r, e.d, e.\varphi) \\ \quad intp_{2D} \leftarrow \text{BUILD2DINTERPOLATOR}(V^{coarse}) \\ \quad result \leftarrow result + e.f_s \cdot intp_{2D}.evaluate(e.l_s, e.r) \end{array} \right.$

**return** ( $result$ )

**Алгоритм 2.4.2:** INTERPOLATEVELOCITIES( $\tilde{\rho}, \tilde{T}$ )

**for each**  $\rho \in \{\rho^k\}$

**do**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{for each } r \in \{R_1^i\} \\ \quad \text{do for each } l \in \{L_1^j\} \\ \quad \text{do } V_{r,l}^{coarse} \leftarrow \text{AVERAGEDVFORSECONDTUBE}(l, r, \rho, \tilde{T}) \\ intp_{2D} \leftarrow \text{BUILD2DINTERPOLATOR}(V^{coarse}) \\ \text{for each } r \in \{R^i\} \\ \quad \text{do for each } l \in \{L_s^j\} \\ \quad \text{do } V_{\rho,r,l}^{fine} \leftarrow intp.evaluate(l, r) \end{array} \right.$

**for each**  $r \in \{R^i\}$

**do**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{for each } l \in \{L_s^j\} \\ \quad \text{do } \left\{ \begin{array}{l} intp_{1D} \leftarrow \text{BUILD1DINTERPOLATOR}(V_{*,r,l}^{fine}) \\ V_{r,l} \leftarrow intp_{1D}.evaluate(\tilde{\rho}) \end{array} \right. \end{array} \right.$

**return** ( $V$ )

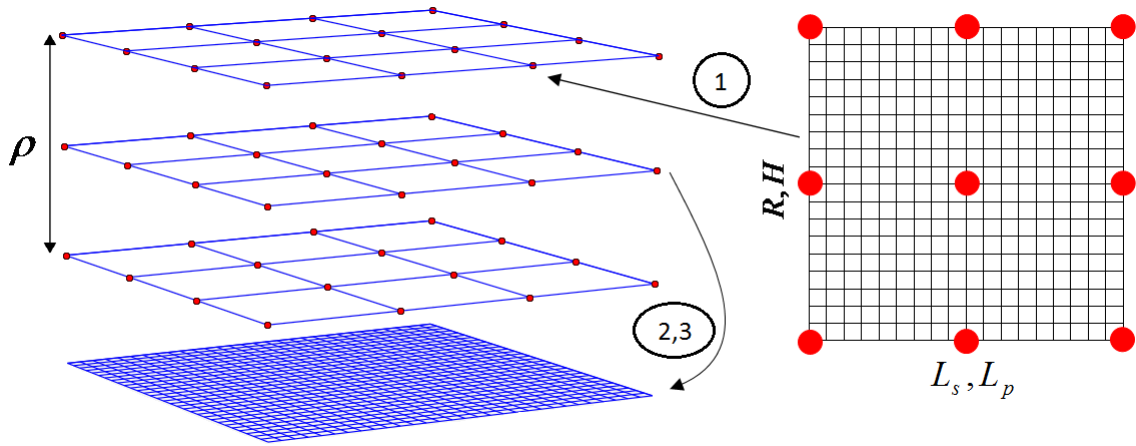


Рис. 2.3. Иллюстрация к алгоритмам интерполяции

Описанные алгоритмы иллюстрируются на рис. 2.3.

Предложенный способ осреднения может быть интерпретирован следующим образом: в рассматриваемый момент времени  $t$  в непосредственной близости к рассматриваемой нанотрубке находится не более  $M$  трубок, расположенных на произвольных расстояниях под произвольными углами, причем их размеры определяются плотностью распределения  $f_s(L, R, t)$  нанотрубок по размерам в данный момент времени.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

В данной главе описан разработанный метод учета пространственного расположения нанотрубок в модели эволюции ансамбля нанотрубок. Описана численная схема для решения уравнений динамики ансамбля нанотрубок и нанопластин. Приведены два предлагаемых способа осреднения скоростей роста по конфигурациям, даны их интерпретации. Алгоритм осреднения по всем конфигурациям проще и требует меньше вычислений, в то время как алгоритм осреднения по распределению сложнее, требует вычисления скоростей на каждом шаге по времени, однако он учитывает динамику изменения размеров нанотрубок в ансамбле.

# Глава 3. Моделирование парных диффузионных взаимодействий нанотрубок

В данной главе приводится описание расчета плотностей диффузионных потоков на границы нанотрубок.

В разд. 3.1 описывается решения уравнения диффузии для системы из двух нанотрубок с помощью метода конечных элементов.

В разд. 3.2 приведены некоторые наиболее важные детали программной реализации автоматического средства для решения уравнения диффузии для системы двух близко расположенных нанотрубок.

## 3.1. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ ДВУХ НАНОТРУБОК

### 3.1.1. Постановка краевой задачи

Пусть  $S_1$  и  $S_2$  — наносвитки,  $S_1 \cap S_2 = \emptyset$ , а  $\Gamma_{S_1} = \partial S_1$  и  $\Gamma_{S_2} = \partial S_2$  — поверхности, ограничивающие их. Пусть  $C$  — куб в  $\mathbb{R}^3$ , причем  $S_1, S_2 \subset C$ . Обозначим границу области  $C$  как  $\Gamma_C = \partial C$ .

Пусть также  $\Omega = C \setminus (S_1 \cup S_2)$  — куб  $C$ , из которого вырезаны внутренности наносвитков  $S_1$  и  $S_2$ . Пусть наконец  $\Gamma = \Gamma_C \cup \Gamma_{S_1} \cup \Gamma_{S_2}$ .

Требуется найти решение краевой задачи Дирихле для стационарного уравнения диффузии:

$$\begin{cases} \Delta \rho = 0 & \text{in } \Omega \\ \rho|_{\Gamma_C} = \rho_S \\ \rho|_{\Gamma_{S_1}} = \rho_{\Gamma_{S_1}}(x, y, z) \\ \rho|_{\Gamma_{S_2}} = \rho_{\Gamma_{S_2}}(x, y, z), \end{cases} \quad (3.1)$$

где  $\rho = \rho(x, y, z)$  — плотность растворенного вещества,  $\rho_{\Gamma_{S_1}}, \rho_{\Gamma_{S_2}}$  — кусочно-

гладкие функции,  $\rho_S$  — константа.

Если значения  $\rho$  известны во всех точках области  $\Omega$ , можно найти значения плотностей диффузионных потоков через границу области:

$$j = -D \left. \frac{\partial \rho}{\partial n} \right|_{\Gamma}, \quad (3.2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

В связи с произвольным расположением трубок  $S_i$  в области  $\Omega$ , аналитическое решение задачи (3.1) невозможно; решение может быть найдено только численно.

### 3.1.2. Решение уравнения диффузии с помощью метода конечных элементов

#### 3.1.2.1. Пробные функции элементов

Для дискретизации расчетной области  $\Omega$  были выбраны четырехузловые тетраэдрические элементы. Пробная функция для тетраэдра  $e$ , имеющего узлы с номерами  $i, j, k, l$ , привязанная к узлу  $i$  расчетной сетки, представляется в виде:

$$v_i(x, y, z) = a_i + b_i x + c_i y + d_i z, \quad (3.3)$$

где  $a_i, b_i, c_i, d_i$  — вещественные коэффициенты. Эти коэффициенты выбираются так, чтобы выполнялось:

$$\begin{cases} v_i(x_i, y_i, z_i) = 1; \\ v_i(x_j, y_j, z_j) = 0; \\ v_i(x_k, y_k, z_k) = 0; \\ v_i(x_l, y_l, z_l) = 0. \end{cases} \quad (3.4)$$

Таким образом, имеем систему из четырех линейных алгебраических уравнений на коэффициенты пробной функции  $v_i$ . Решив ее, получим значения коэффициентов функции  $v_i$  для элемента  $e$ .

### 3.1.2.2. Формулировка задачи нахождения плотности растворенного вещества в объеме

Функционал вариационной задачи для (3.1) имеет вид:

$$I(\rho) = \int_{\Omega} \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 \right] d\Omega \quad (3.5)$$

[3, 2]. Граничные условия Дирихле воспринимаются как главные, то есть решение ищется в классе функций, удовлетворяющих этим условиям.

Приближенное значение искомой функции  $\rho$  ищется в виде линейной комбинации неизвестных коэффициентов  $\rho_i$  и пробных функций, привязанных к узлам:

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \rho_i v_i(x, y, z), \quad (3.6)$$

где  $v_i$  — пробная функция, привязанная к  $i$ -му узлу в  $\Omega$ ,  $\rho_i$  — неизвестный коэффициент.

Подставляя разложение (3.15) в (3.5), получим функционал  $I$ , зависящий уже не от неизвестной функции, а от неизвестных коэффициентов  $\rho_1 \dots \rho_{M+N}$ . Условие минимума функционала  $I$  обеспечивается, когда все частные производные  $I$  по  $\rho_i$  обращаются в ноль:

$$\frac{\partial I}{\partial \rho_1} = 0; \frac{\partial I}{\partial \rho_2} = 0; \dots; \frac{\partial I}{\partial \rho_{M+N}} = 0 \quad (3.7)$$

Функционал  $I$  может быть представлен в виде суммы по всем элементам разбиения области  $\Omega$ :

$$I = \sum_{n=1}^{N_e} I^{(n)}, \quad (3.8)$$

где

$$I^{(n)} = \int_{\Omega^{(n)}} \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 \right] d\Omega \quad (3.9)$$

Здесь  $n$  — номер элемента разбиения, по которому проводится интегрирование.



С учетом последнего, условие минимума функционала  $I$  переписывается в виде:

$$\left( \sum_{i=1}^{M+N} \frac{\partial I^{(n)}}{\partial \rho_i} \right), n = 1 \dots N_e \quad (3.10)$$

Выражение (3.10) порождает систему уравнений на значения неизвестных  $\rho_1 \dots \rho_{M+N}$ .

### 3.1.2.3. Формулировка задачи нахождения плотностей диффузионных потоков через границу

После того, как решение задачи (3.7) будет найдено, можно найти искомые значения плотностей диффузионных потоков через участки границы нанотрубок  $S_1$  и  $S_2$ .

Для этого, запишем уравнение диффузии в области  $\Omega$  в форме:

$$\nabla(\nabla\rho) = 0 \quad (3.11)$$

Умножим правую и левую часть предыдущего выражения на пробную функцию, определенную на  $\Gamma$ , проинтегрируем по области  $\Omega$ :

$$\int_{\Omega} \nabla(\nabla\rho)v_{\Gamma}d\Omega = 0 \quad (3.12)$$

Применяя теорему Стокса, получим:

$$\int_{\Gamma} \frac{\partial\rho}{\partial n}v_{\Gamma}dS = \int_{\Omega} (\nabla\rho; \nabla v_{\Gamma}) d\Omega, \quad (3.13)$$

где  $\frac{\partial\rho}{\partial n}$  — производная вдоль нормали к границе области  $\Omega$ .

Обозначим производную плотности по нормали к границе  $\frac{\partial\rho}{\partial n} = q$ . Пусть теперь область  $\Omega$  разбита на тетраэдры, причем количество узлов, лежащих на границе  $\Gamma$ , равно  $M$ , а количество узлов, лежащих в объеме  $\Omega \setminus \Gamma = \Omega_1$ , равно  $N$ .

Функция  $q$  может быть приближенно представлена в виде:

$$q = \sum_{i=1}^M q_i v_{\Gamma}^{(i)}, \quad (3.14)$$

где  $v_{\Gamma}^{(i)}$  — пробная функция, привязанная к  $i$ -й точке границы  $\Gamma$ , а  $q_i$  — значение функции  $q$  в этой точке.

Аналогично,

$$\rho = \sum_{i=1}^M \rho_i v_{\Gamma}^{(i)} + \sum_{i=M+1}^{M+N} \rho_i v_{\Omega_1}^{(i)}, \quad (3.15)$$

где  $v_{\Omega_1}^{(i)}$  — пробная функция, привязанная к  $i$ -й точке области  $\Omega_1$ .

Подставляя (3.14) и (3.15) в уравнение (3.13), и рассматривая полученное выражение в  $j$ -й точке границы  $\Gamma$ , запишем:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^M q_i \int_{\Gamma} v_{\Gamma}^{(i)} v_{\Gamma}^{(j)} dS &= \sum_{i=1}^M \rho_i \int_{\Omega} (\nabla v_{\Gamma}^{(i)}; \nabla v_{\Gamma}^{(j)}) d\Omega + \\ &+ \sum_{i=M+1}^{M+N} \rho_i \int_{\Omega} (\nabla v_{\Omega_1}^{(i)}; \nabla v_{\Gamma}^{(j)}) d\Omega, j = 1 \dots M \end{aligned} \quad (3.16)$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} M_{ij} &= \int_{\Gamma} v_{\Gamma}^{(i)} v_{\Gamma}^{(j)} dS, \\ K_{\Gamma\Gamma_{ij}} &= \int_{\Omega} (\nabla v_{\Gamma}^{(i)}; \nabla v_{\Gamma}^{(j)}) d\Omega, \\ K_{\Omega_1\Gamma_{ij}} &= \int_{\Omega} (\nabla v_{\Omega_1}^{(i)}; \nabla v_{\Gamma}^{(j)}) d\Omega \end{aligned}$$

Теперь, мы можем записать систему уравнений (3.16) в матричном виде:

$$Mq = K_{\Gamma\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma} + K_{\Omega_1\Gamma} \cdot \rho_{\Omega_1} \quad (3.17)$$

В полученной системе (3.17)  $M$  неизвестных  $q_i$  и такое же количество уравнений. Решив систему, мы найдем искомые производные плотности по нормали к границе в каждой точке границы  $\Gamma$ .

## 3.2. ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

### 3.2.1. Общее описание алгоритма МКЭ

На начальном этапе создается файл описания геометрии, содержащий размеры нанотрубок (длину и толщину стенки), а также параметры, задающие расположение трубок в пространстве — расстояние и угол между осями. Данный файл создается автоматически скриптом, осуществляющим управление процессом решения. Далее, по файлу описания геометрии автоматически генерируется файл геометрии в формате, поддерживаемой программой *Gmsh* [9]; данный файл также содержит требуемые размеры элементов в указанных точках границы. По файлу геометрии *Gmsh* генерирует трехмерную конечно-элементную сетку, состоящую из тетраэдров. Узлы сетки задаются тремя пространственными координатами, а элементы — списком индексов узлов.

Затем, запускается программа-решатель. Входными данными для нее является сетка и файл описания геометрии. Сначала осуществляется считывание и предобработка сетки. Предобработка заключается в удалении узлов, не входящих ни в один из элементов; такие узлы зачастую присутствуют в сетках, созданных с помощью *Gmsh*. Далее, вычисляются коэффициенты функций формы элементов; процесс вычисления описан в разд. 3.1.2.1. На следующем шаге формируется система линейных алгебраических уравнений на значения плотности растворенного вещества в объеме, порождаемая (3.10). Существенно, что матрица жесткости МКЭ является *разреженной*, т.е. большинство ее элементов нулевые. Кроме того, матрица системы является симметричной и положительно-определенной, что позволяет использовать для решения системы *метод сопряженных градиентов*. Для решения системы применяется *предобусловленный* метод сопряженных градиентов; для предобуславливания используется метод Якоби.

После того, как приближенное решение (3.1) найдено, формируется

система (3.17) уравнений МКЭ на значения производной плотности растворенного вещества по нормали к границе. После решения системы, находятся средние плотности потока на участки границ нанотрубок. Для этого, сначала вычисляется массовый поток на участок границы трубки, а затем он делится на площадь участка границы.

Описанная схема работы автоматического средства для решения уравнения диффузии приведена на рис. 3.1 Для реализации описанной схемы была написана программа на языке Java.

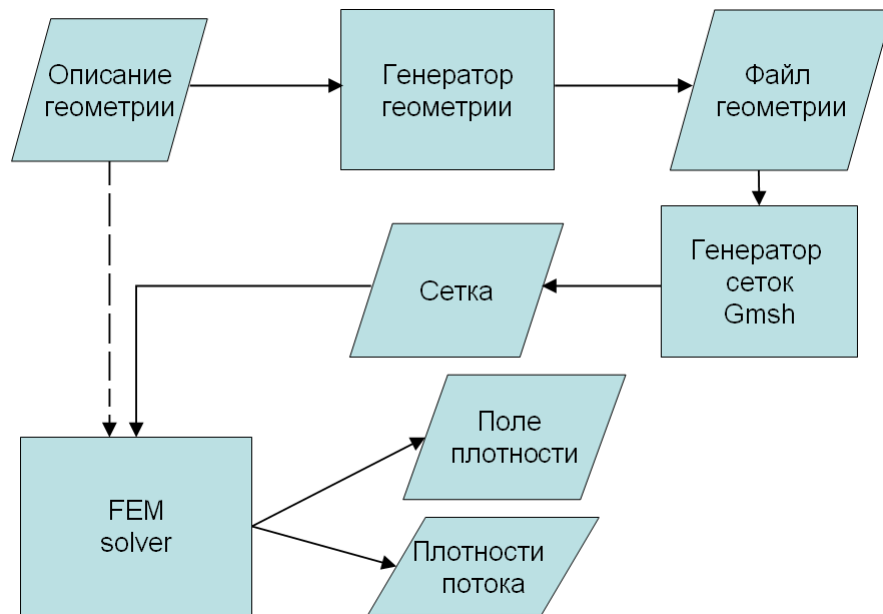


Рис. 3.1. Схема работы автоматического средства для решения уравнения диффузии для системы из двух нанотрубок

### 3.2.2. Способ хранения разреженных матриц

Для хранения разреженных матриц в работе используется формат DOK (*Dictionary of keys*, словарь ключей). Для хранения ненулевых элементов здесь строится словарь:  $(i, j) \rightarrow \text{значение}$ .

Обычно данный формат применяют только для инкрементального построения матрицы; для проведения операций с матрицей ее переводят в другой формат, например, в Compressed Sparse Row или Compressed Sparse Column [12].

Однако, стоит учесть, что для работы нам требуются только

операции доступа к элементу по индексам и умножения матрицы на вектор, так как только эти операции используются при формировании матрицы и решении системы уравнений методом сопряженных градиентов. Доступ к элементу по индексам будет работать за логарифмическое от количества  $NNZ$  ненулевых элементов время, а операция умножения матрицы на вектор может быть легко реализована за  $O(NNZ)$ . Таким образом, можно использовать словарь ключей и для операций с матрицами.

### 3.2.3. Решение системы линейных алгебраических уравнений

Для решения системы линейных уравнений применяется метод сопряженных градиентов с диагональным предобуславливанием [12, 10]. Предобуславливание — умножение правой и левой части системы уравнений на некую матрицу, называемую *предобуславливателем* (англ. *preconditioner* [12]), так, чтобы число обусловленности получившейся матрицы стало меньше числа обусловленности исходной. При этом, решение новой системы естественным образом совпадает с решением исходной системы. Рассмотрим систему уравнений:

$$AX = B \quad (3.18)$$

Предобуславливатель Якоби  $M$  имеет вид:

$$M_{ij} = \frac{\delta_{i,j}}{A_{ij}}, \quad (3.19)$$

где  $\delta_{i,j}$  — дельта-символ Кронекера.

Предобусловленная система имеет вид:

$$MAX = MB \quad (3.20)$$

### 3.2.4. Параллельные вычисления

При решении системы линейных уравнений в работе используется параллелизм на уровне матрично-векторных операций (сложение, вычитание, скалярное умножение векторов, умножение матрицы на вектор,

вычисление нормы вектора). Эффективность параллельных вычислений отражена на рис. 3.2.

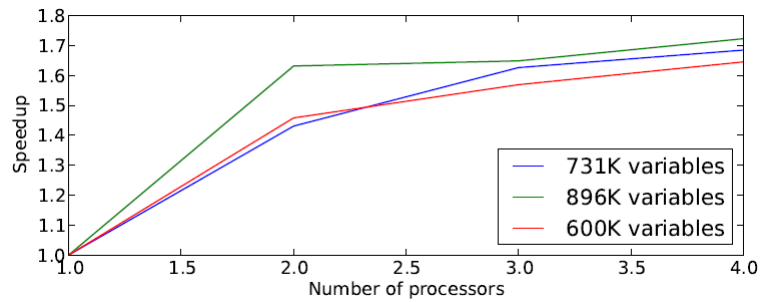


Рис. 3.2. График зависимости ускорения вследствие распараллеливания от количества процессоров

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В данной главе дана постановка и подробно описан процесс решения краевой задачи для уравнения диффузии для системы двух близко расположенных нанотрубок. Приводятся некоторые наиболее важные аспекты реализации описанной схемы.

# Глава 4. Численные эксперименты

В данной главе приведены результаты численных экспериментов по расчету скоростей роста нанотрубок, а также экспериментов по эволюции ансамбля нанотрубок.

В разд. 4.1 приводятся результаты исследований влияния различных параметров на скорости роста нанотрубок.

В разд. 4.2 приводятся результаты численных расчетов скоростей роста одиночных трубок.

В разд. 4.3 приводятся результаты численных расчетов скоростей роста близко расположенных пар нанотрубок.

В разд. 4.4 приводятся результаты расчетов эволюции ансамбля нанотрубок при теоретических оценках скоростей диффузионного роста.

В разд. 4.5 приводятся результаты расчетов эволюции ансамбля нанотрубок при численном расчете скоростей роста одиночных трубок.

В разд. 4.6 приводятся результаты расчетов эволюции ансамбля нанотрубок при численном расчете скоростей роста близко расположенных пар нанотрубок.

## 4.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ ДИФФУЗИОННОГО РОСТА НАНОТРУБОК

В данном разделе приведены результаты предварительных исследований скоростей роста нанотрубок; исследования направлены на то, чтобы установить, насколько существенно влияние второй, близко расположенной, трубки, на скорости диффузионного роста участков поверхности первой трубки.

#### 4.1.1. Влияние расстояния между трубками на скорости их роста

В данном вычислительном эксперименте исследуется зависимость скоростей роста нанотрубок от расстояния между их осями. Рассматриваются две нанотрубки одинакового радиуса и длины. Оси трубок параллельны друг другу, угол между осями  $\varphi = 0$ , а расстояние  $d$  варьируется в пределах  $[0.5 \dots 8.5]$  диаметров свитка. Рассматриваемая конфигурация приведена на рис. 4.1.

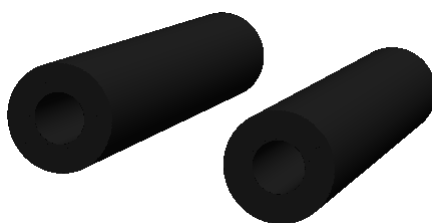


Рис. 4.1. Рассматриваемая система из двух параллельных нанотрубок одинаковых размеров

В ходе вычислительного эксперимента было установлено, что с увеличением расстояния скорости роста трубок возрастают, и асимптотически приближаются к скорости роста одиночной трубки. Выявленная зависимость отражена на рис. 4.2 [1]. По оси абсцисс отложено безразмерное расстояние  $d$ , нормированное на диаметр  $a$  одной из трубок; по оси ординат отложена безразмерная плотность потока на торец трубки  $j$ , нормированная на плотность потока на торец одиночной трубки  $j_0$ .

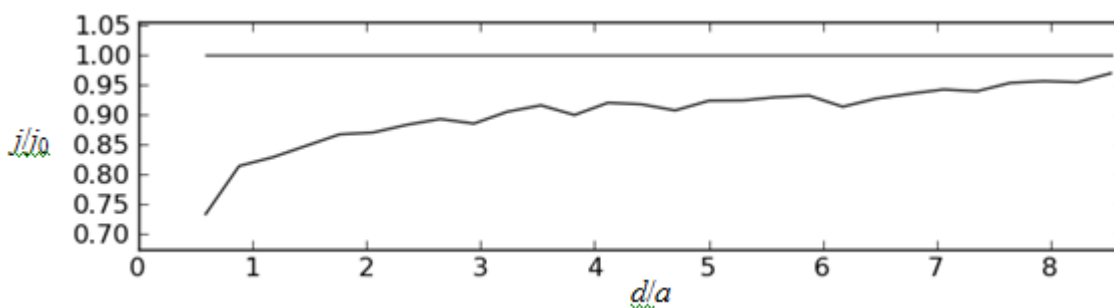


Рис. 4.2. График зависимости плотности массового потока  $j$  на торец трубки от расстояния между свитками  $d$ .  $a$  — диаметр свитка;  $j_0$  — плотность потока на торец одиночного свитка



#### 4.1.2. Влияние расстояния и угла между трубками на скорости их роста

В данном вычислительном эксперименте исследуется зависимость скоростей роста нанотрубок от расстояния и угла между их осями. Рассматриваются две нанотрубки одинакового радиуса и длины. Оси трубок расположены в параллельных плоскостях, угол между осями  $\varphi$  варьируется в пределах  $[0 \dots \frac{\pi}{2}]$ , а расстояние  $d$  варьируется в пределах  $[0.1 \dots 5]$  диаметров свитка. Рассматриваемая конфигурация приведена на рис. 4.3.



Рис. 4.3. Рассматриваемая система из двух одинаковых нанотрубок, расположенных под углом друг к другу

В ходе вычислительного эксперимента было установлено, что с увеличением расстояния скорость увеличения площади поперечного сечения возрастает; угол между осями трубок практически не влияет на эту величину. В свою очередь, скорость роста длины трубки также увеличивается с ростом расстояния между трубками, однако имеет сложную квазипериодическую зависимость от угла между осями трубок. Графики зависимости плотностей потока на участки поверхности трубки от угла и расстояния между осями приведены на рис. 4.4.

#### 4.1.3. Влияние скорости роста длины трубки на скорость роста радиуса трубки

В ходе вычислительных экспериментов был установлен еще один важный факт относительно скоростей роста одиночной трубки. Как уже упоминалось, скорости роста длины и площади поперечного сечения

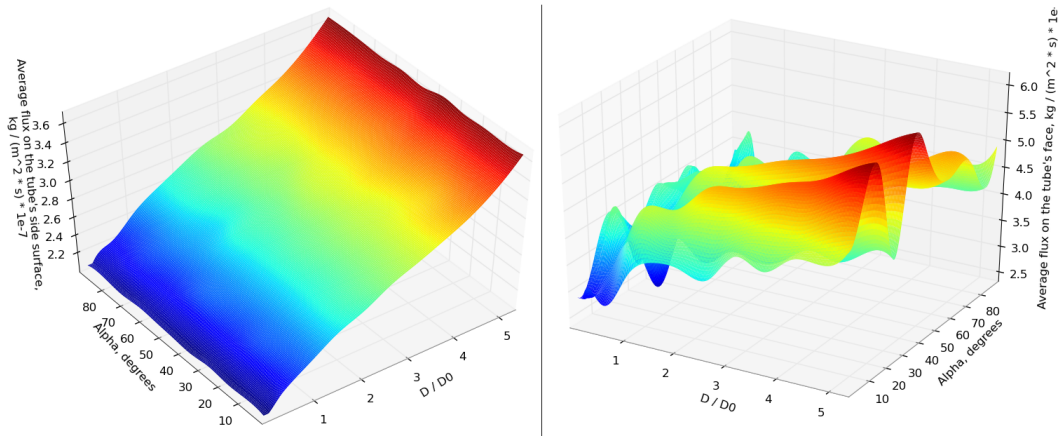


Рис. 4.4. График зависимости плотности потока на боковую поверхность (слева) и на торец (справа) нанотрубки от угла и расстояния между осями трубок

нанотрубки главным образом определяются равновесными плотностями на торце  $\rho_{face}$  и на боковой поверхности трубки  $\rho_{side}$ , а так же плотностью растворенного вещества  $\rho_{\infty}$  — значением на ”бесконечности”.

Естественно, что в том случае, когда  $\rho_{\infty}$  превышает равновесные концентрации на поверхности трубки, скорости роста этих поверхностей положительны, в противном случае — отрицательны. Однако, даже если  $\rho_{face} > \rho_{side} > \rho_{\infty}$ , то скорость роста длины трубки отрицательна, в то время как скорость роста площади поперечного сечения трубки положительна. Это объясняется диффузией вещества *с торца на боковую поверхность* трубки. Соответствующее поле плотностей приведено на рис. 4.5.

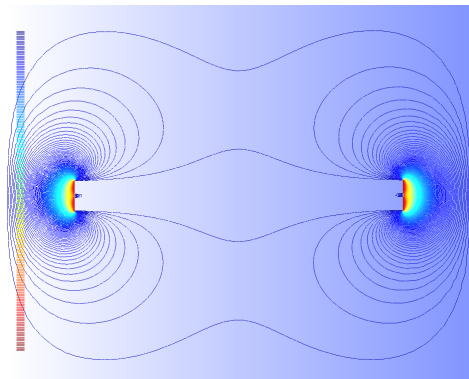


Рис. 4.5. Диффузия вещества с торца на боковую поверхность нанотрубки

## 4.2. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ РОСТА ОДИНОЧНОЙ ТРУБКИ

В данном разделе приводится описание численных экспериментов по расчету скоростей роста одиночных трубок. Значения варьируемых параметров приведены в таб. 4.1.

Таблица 4.1: Значения варьируемых параметров в экспериментах с одной трубкой

Параметр	Название	Значения	Размерность
$L$	Длина трубки	250, 300, 350	нм.
$R$	Радиус трубки	5.7, 7.7, 9.7	нм.
$\rho$	Плотность растворенного вещества	2.00000000366 2.00000001838 2.00000035556	$\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$

Значения плотности растворенного вещества были получены путем расчета минимального, максимального и среднего значения этой величины в численном эксперименте, описанном в разд. 4.4.

Решение каждой задачи проводится в соответствии с алгоритмом, описанным в разд. 3.2 за исключением того, что рассматривается лишь одна нанотрубка. Всего было решено 27 краевых задач.

На рис. 4.6 - 4.9 приведены поля плотности растворенного вещества и поля модулей градиентов плотностей для различных  $L$ ,  $R$ .

Рис. 4.6 и рис. 4.7 иллюстрируют уход вещества с торца трубки (скорость роста длины трубки отрицательна), а также приход вещества на боковую поверхность трубки (скорость роста площади поперечного сечения положительна).

Рис. 4.8 и рис. 4.9 иллюстрируют уход вещества как с торца трубки, так и с боковой поверхности. Скорости роста при этом отрицательны.

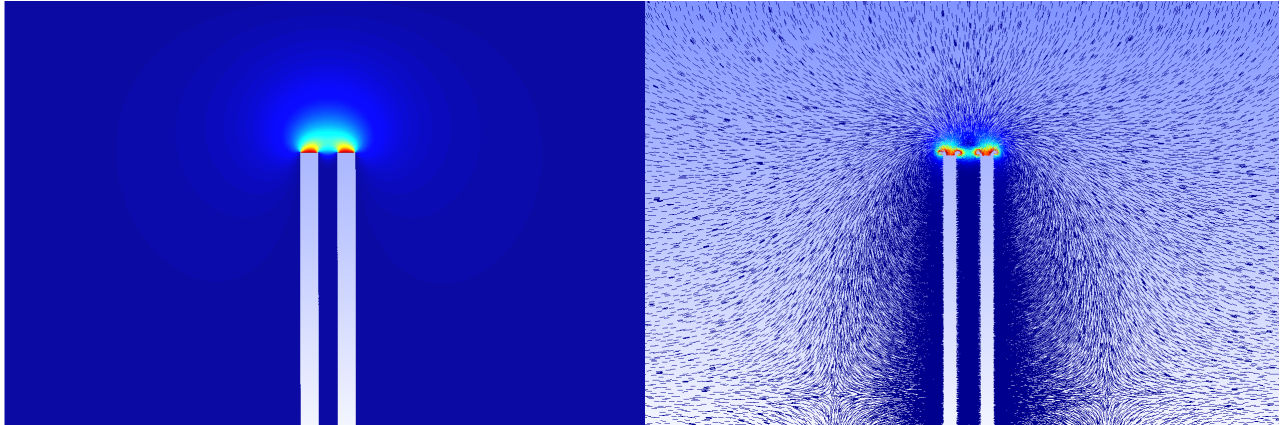


Рис. 4.6. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L = 250$  нм.,  $r = 9.7$  нм.,  $\rho = 2.00000000366$ . Продольное сечение.

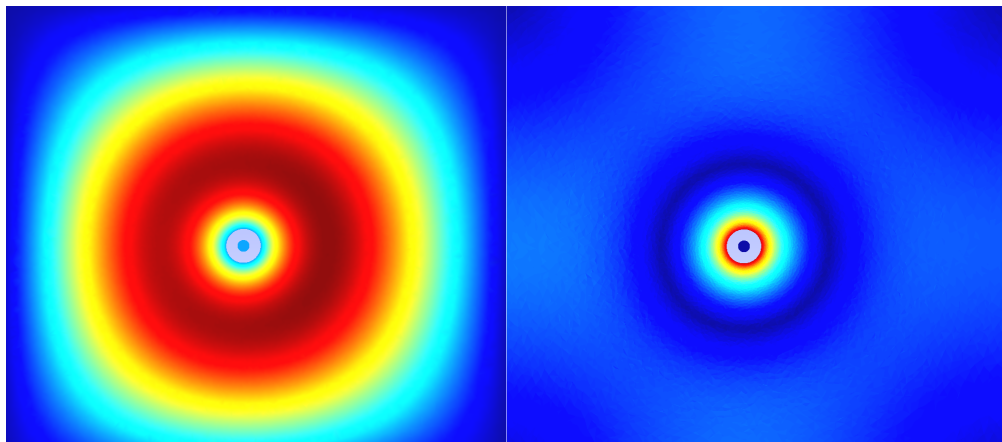


Рис. 4.7. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L = 250$  нм.,  $r = 9.7$  нм.,  $\rho = 2.00000000366$ . Поперечное сечение.

### 4.3. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ РОСТА ДВУХ БЛИЗКО РАСПОЛОЖЕННЫХ ТРУБОК

В данном разделе приводится описание численных экспериментов по расчету скоростей роста пар близко расположенных нанотрубок. Значения варьируемых параметров приведены в таб. 4.2.

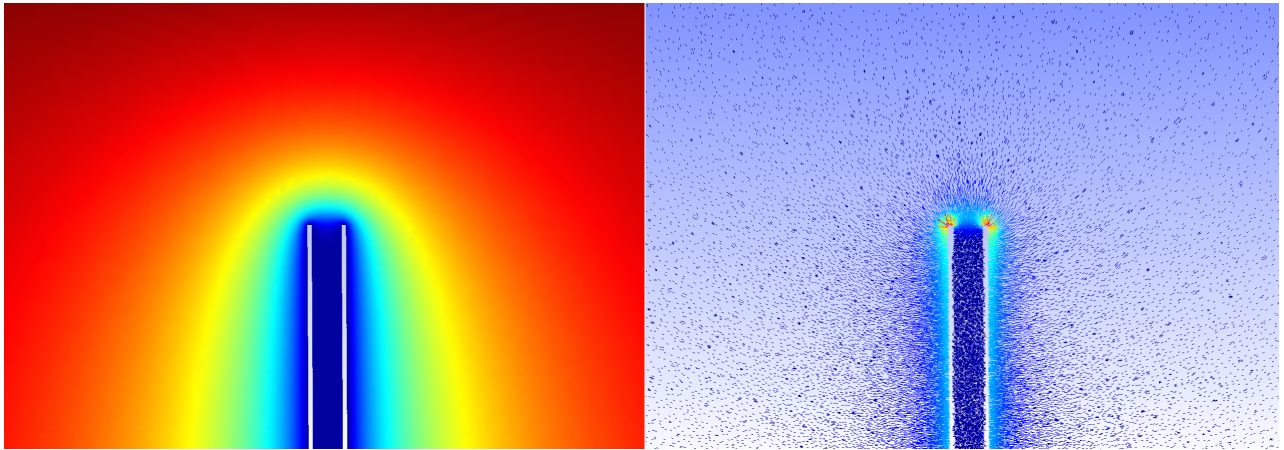


Рис. 4.8. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L = 250$  нм.,  $r = 5.7$  нм.,  $\rho = 2.00000000366$ . Продольное сечение.

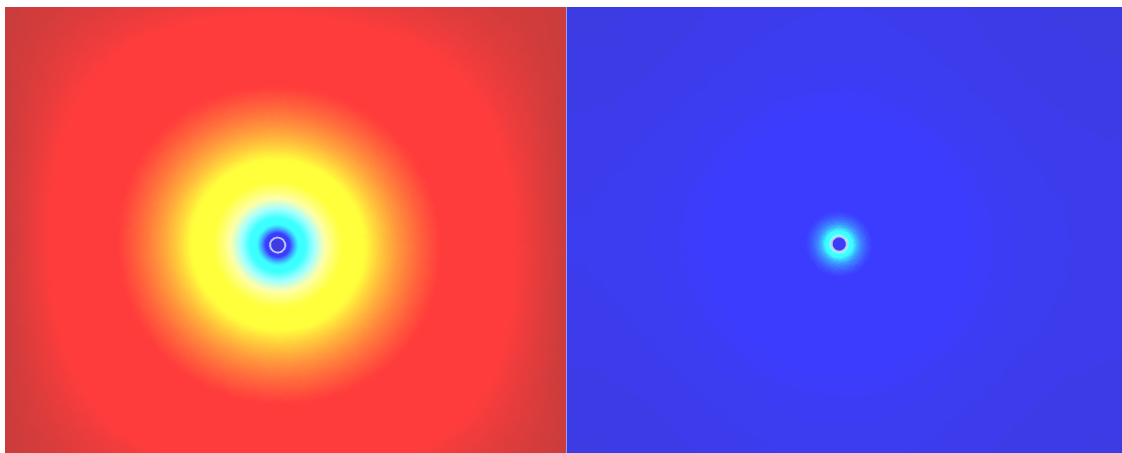


Рис. 4.9. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L = 250$  нм.,  $r = 5.7$  нм.,  $\rho = 2.00000000366$ . Поперечное сечение.

Таблица 4.2: Значения варьируемых параметров в экспериментах с двумя трубкой

Параметр	Название	Значения	Размерность
$L_{1,2}$	Длина трубки	250, 350	нм.
$R_{1,2}$	Радиус трубки	5.7, 9.7	нм.
$d$	Расстояние между осями трубок	10, 100	нм.
$\varphi$	Угол между осями трубок	$0, \frac{\pi}{2}$	рад.

*Продолжение на следующей странице*

Параметр	Название	Значения	Размерность
$\rho$	Плотность растворенного вещества	2.00000000366 2.00000001838 2.00000035556	$\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$

Значения плотности растворенного вещества были получены путем расчета минимального, максимального и среднего значения этой величины в численном эксперименте, описанном в разд. 4.4.

Решение каждой задачи проводится в соответствии с алгоритмом, описанным в разд. 3.2. Всего были решены 192 краевые задачи.

На рис. 4.10 - 4.12 приведены поля плотности растворенного вещества и поля модулей градиентов плотностей для некоторых вариантов краевых задач.

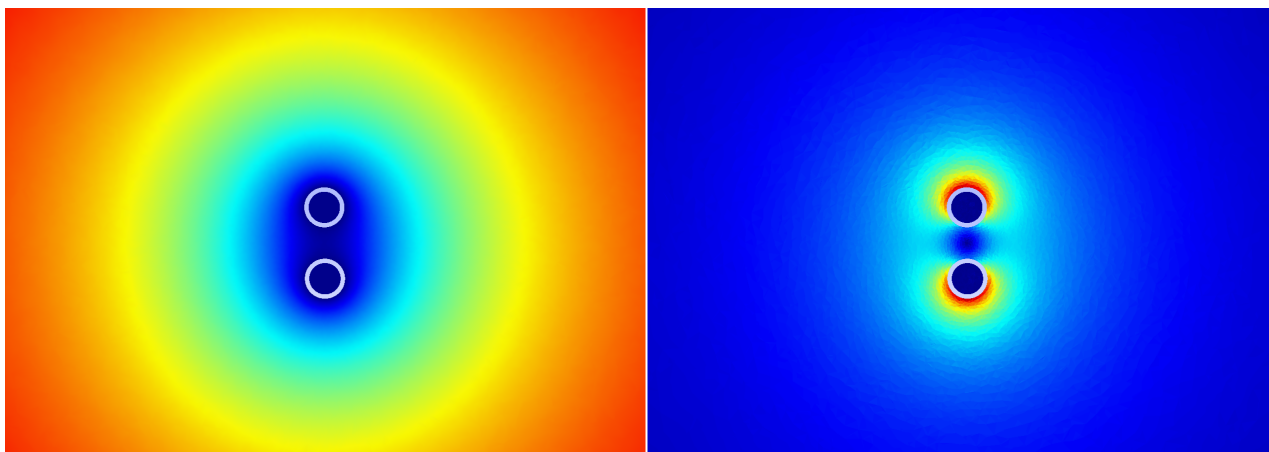


Рис. 4.10. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L_1 = L_2 = 250$  нм.,  $r_1 = r_2 = 5.7$  нм.,  $d = 2$  нм.,  $\varphi = 0$ ,  $\rho = 2.00000000366$ . Поперечное сечение.

#### 4.4. ПОВЕДЕНИЕ АНСАМБЛЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИБЛИЖЕННЫХ ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ СКОРОСТЕЙ

В настоящем разделе приведены результаты численного эксперимента по расчету эволюции (динамики) ансамбля нанотрубок; для определения скоростей роста участков границы нанотрубок используются оценки, приведенные в разд. 1.1.

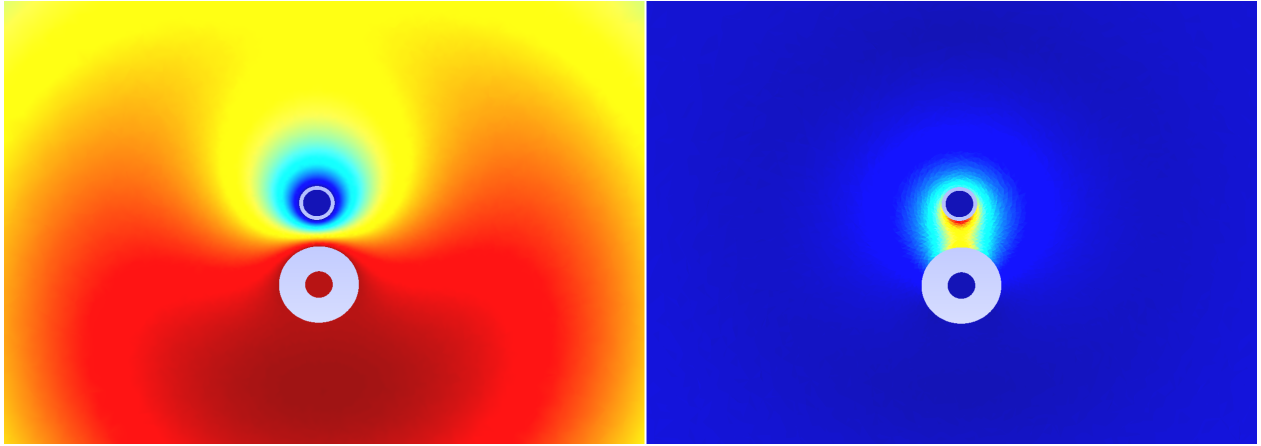


Рис. 4.11. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L_1 = 250$  нм.,  $L_2 = 350$  нм.,  $r_1 = 5.7$  нм.,  $r_2 = 9.7$  нм.,  $d = 2$  нм.,  $\varphi = 0$ ,  $\rho = 2.00000000366$ . Поперечное сечение.

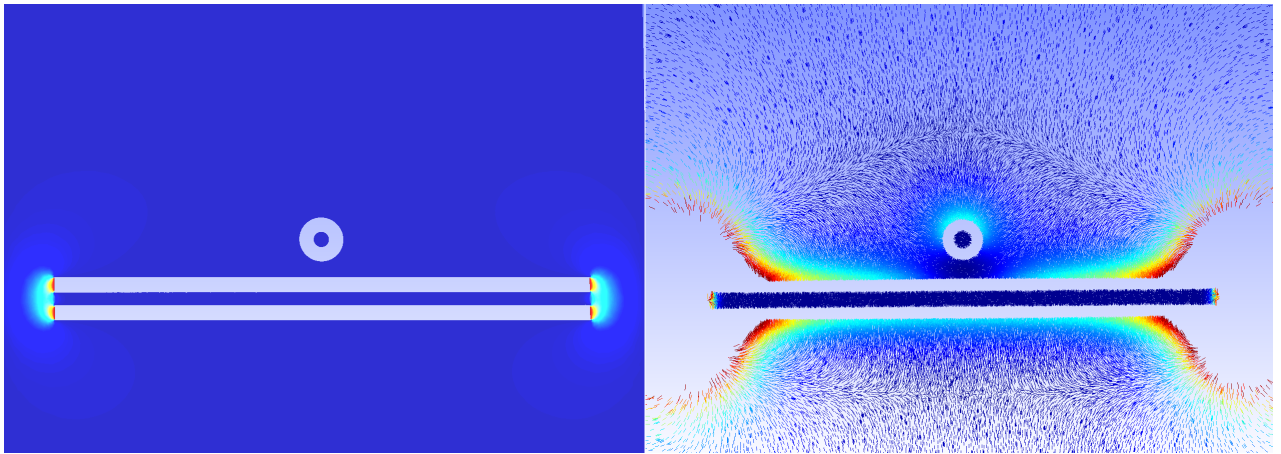


Рис. 4.12. Поле плотности растворенного вещества (слева) и модуля градиента плотности (справа) при  $L_1 = 250$  нм.,  $L_2 = 350$  нм.,  $r_1 = 9.7$  нм.,  $r_2 = 9.7$  нм.,  $d = 2$  нм.,  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ,  $\rho = 2.00000000366$ . Сечение.

В таб. 4.13 приведены графики плотности распределения нанотрубок по размерам  $f_s(L_s, S, t)$  для различных моментов времени, полученные при численном решении системы кинетических уравнений (1.7). Образование нанотрубок в начальный момент времени описывается источником членом в правой части второго уравнения системы (1.7):

$$\delta(S - aL_s) \int_0^{\infty} f_p(L_s, H, t) dH \quad (4.1)$$

Как видно из рис. 4.13, вначале трубки сильно увеличивают свой радиус, а затем, с течением времени, их длина уменьшается, а радиусы

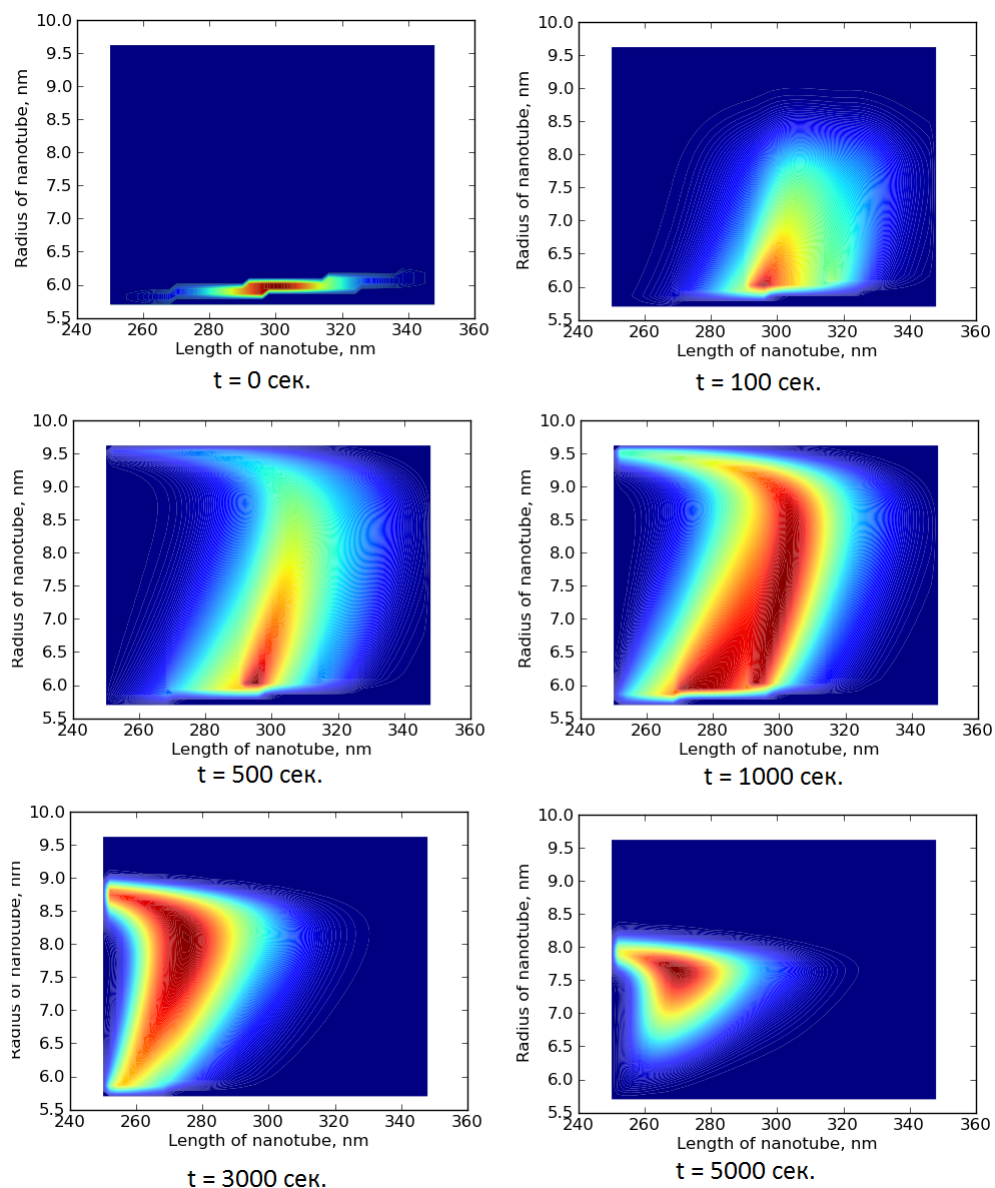


Рис. 4.13. Плотность распределения нанотрубок по размерам для  $t = 0, 100, 500, 1000, 3000, 5000$  сек.

трубок стремятся к некоему равновесному значению, близкому к восьми нанометрам.

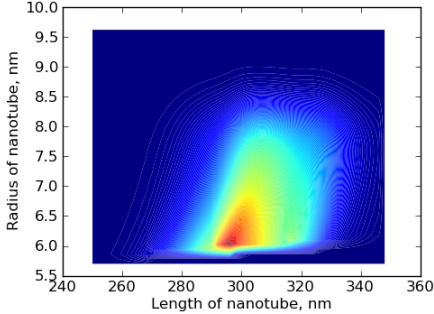
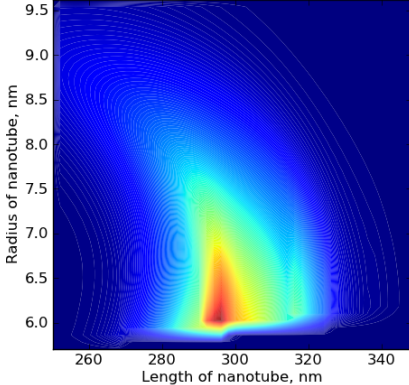
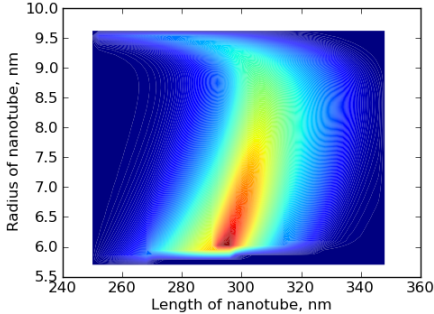
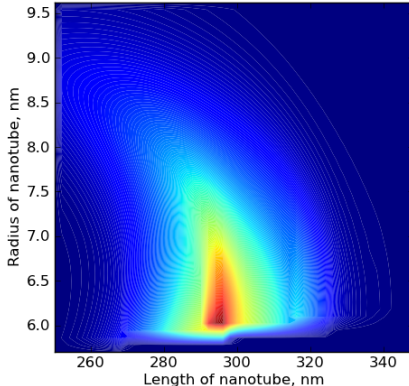
#### 4.5. ПОВЕДЕНИЕ АНСАМБЛЯ ПРИ ЧИСЛЕННОМ РАСЧЕТЕ СКОРОСТЕЙ РОСТА ОДИНОЧНОЙ ТРУБКИ

В настоящем разделе приведены результаты численного эксперимента по расчету эволюции ансамбля нанотрубок; скорости роста участков границы трубок определяются по данным численного эксперимента, описанного в разд. 4.2.

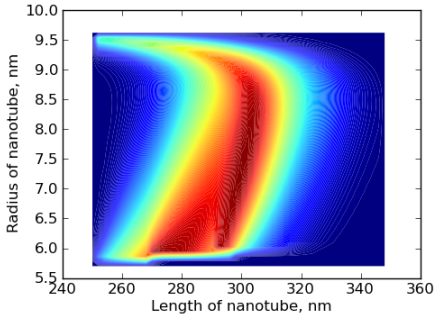
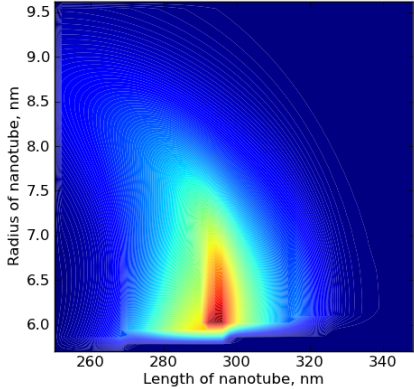
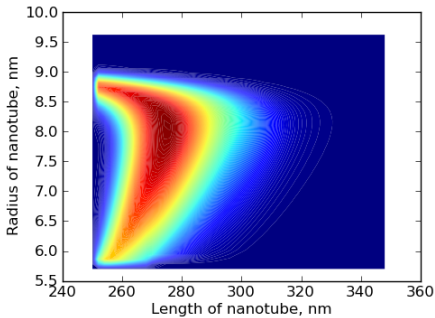
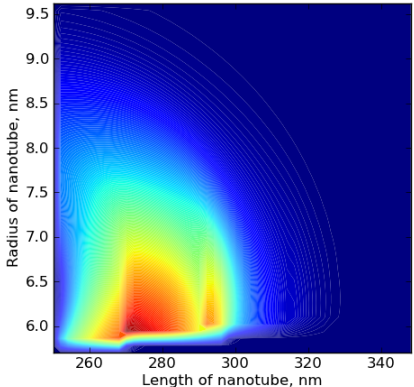
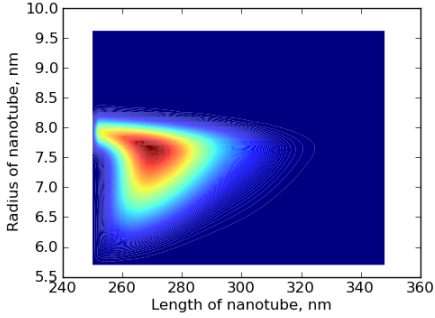
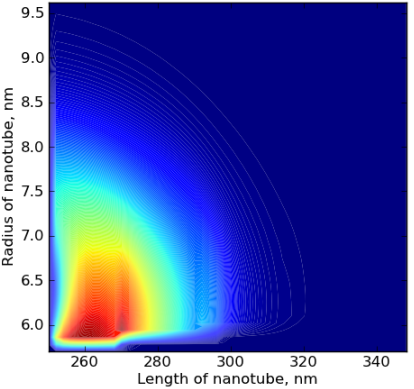


В таб. 4.3 приведены графики плотности распределения нанотрубок по размерам  $f_s(L_s, S, t)$  для различных моментов времени, полученные при численном решении системы кинетических уравнений ( 1.7).

Таблица 4.3: Сравнение распределений нанотрубок по размерам при использовании приближенных выражений для скоростей и численном расчете скоростей

Время, сек.	Приближенные выражения	Численный расчет
100		
500		

*Продолжение на следующей странице*

Время, сек.	Приближенные выражения	Численный расчет
1000		
3000		
5000		

Как видно из таб. 4.3, при использовании скоростей роста трубок, полученных с помощью численного расчета, радиусы нанотрубок также стремятся к некоему равновесному радиусу, близкому, однако, не к восьми, а к шести нанометрам.

При этом, в процессе роста, количество трубок, достигающих восьми-девяти нанометров в радиусе при использовании численных данных

меньше, чем при использовании теоретических оценок.

## 4.6. ПОВЕДЕНИЕ АНСАМБЛЯ ПРИ ЧИСЛЕННОМ РАСЧЕТЕ СКОРОСТЕЙ РОСТА БЛИЗКО РАСПОЛОЖЕННЫХ ТРУБОК

В настоящем разделе приведены результаты численного эксперимента по расчету эволюции ансамбля нанотрубок; скорости роста участков границы трубок определяются по данным численного эксперимента, описанного в разд. 4.3.

### 4.6.1. Поведение ансамбля при осреднении по всем возможным положениям второй трубки

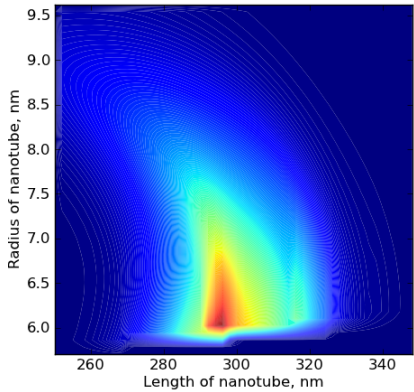
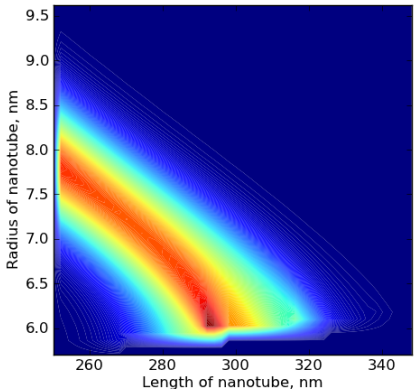
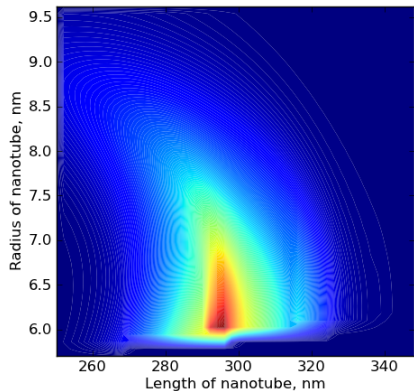
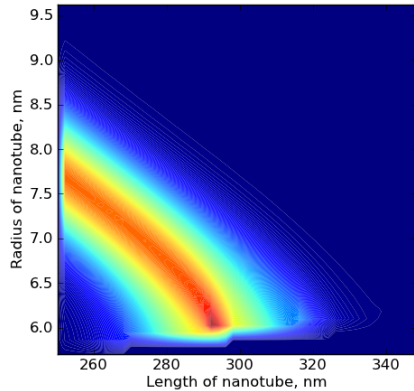
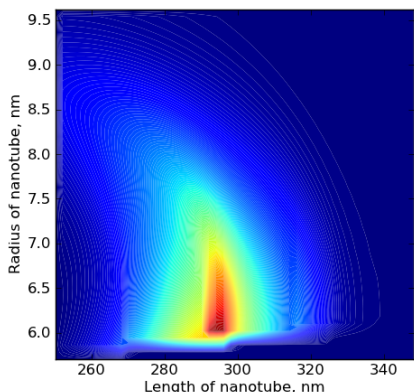
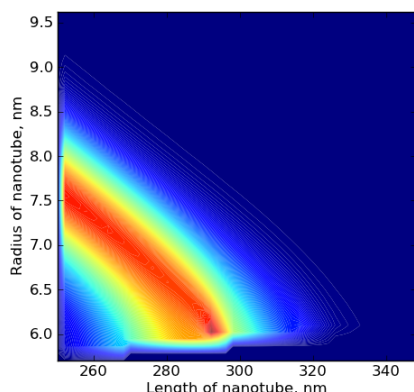
В данном вычислительном эксперименте для осреднения данных, полученных в эксперименте, описанном в разд. 4.3, используется схема, описанная в разд. 2.3.

В таб. 4.4 приведены графики плотности распределения нанотрубок по размерам  $f_s(L_s, S, t)$  для различных моментов времени, полученные при численном решении системы кинетических уравнений (1.7).

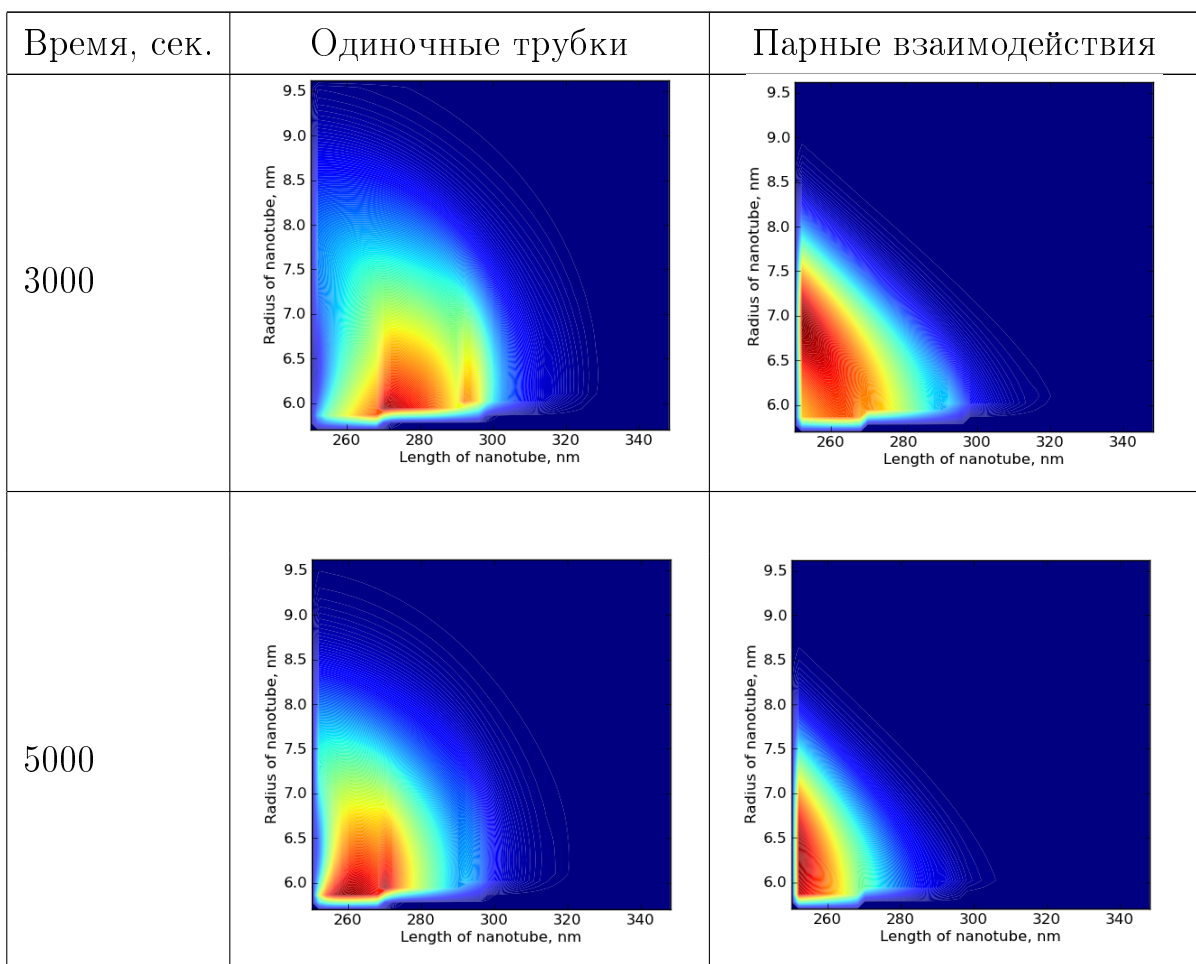
Таблица 4.4: Сравнение распределений нанотрубок по размерам при численном расчете скоростей роста одиночных трубок и численном расчете скоростей роста с учетом парных диффузионных взаимодействий

Время, сек.	Одиночные трубки	Парные взаимодействия

*Продолжение на следующей странице*

Время, сек.	Одиночные трубки	Парные взаимодействия
100		
500		
1000		

*Продолжение на следующей странице*



Как видно из таб. 4.4, при учете парных диффузионных взаимодействий трубок, полученных с помощью численного расчета, радиусы нанотрубок с течением времени стремятся к шести-семи нанометрам.

При этом, в процессе роста, количество трубок, достигающих восьми нанометров в радиусе при учете парных взаимодействий больше, чем при расчете скоростей роста одиночных трубок.

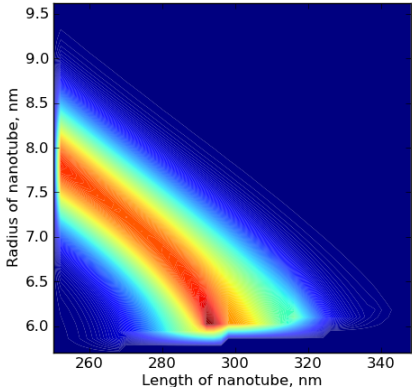
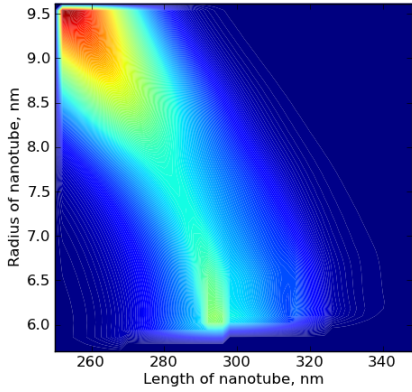
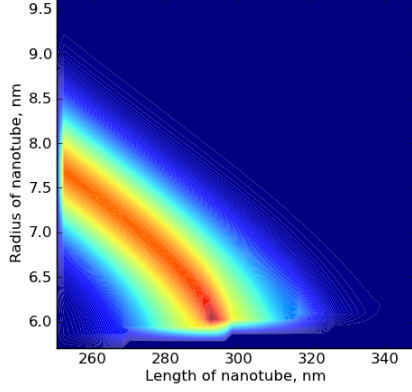
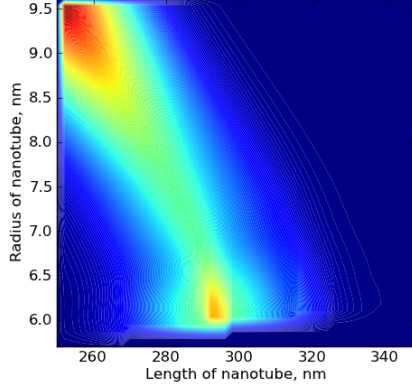
#### 4.6.2. Поведение ансамбля при осреднении по текущему распределению нанотрубок

В данном вычислительном эксперименте для осреднения данных, полученных в эксперименте, описанном в разд. 4.3, используется схема, приведенная в разд. 2.4.

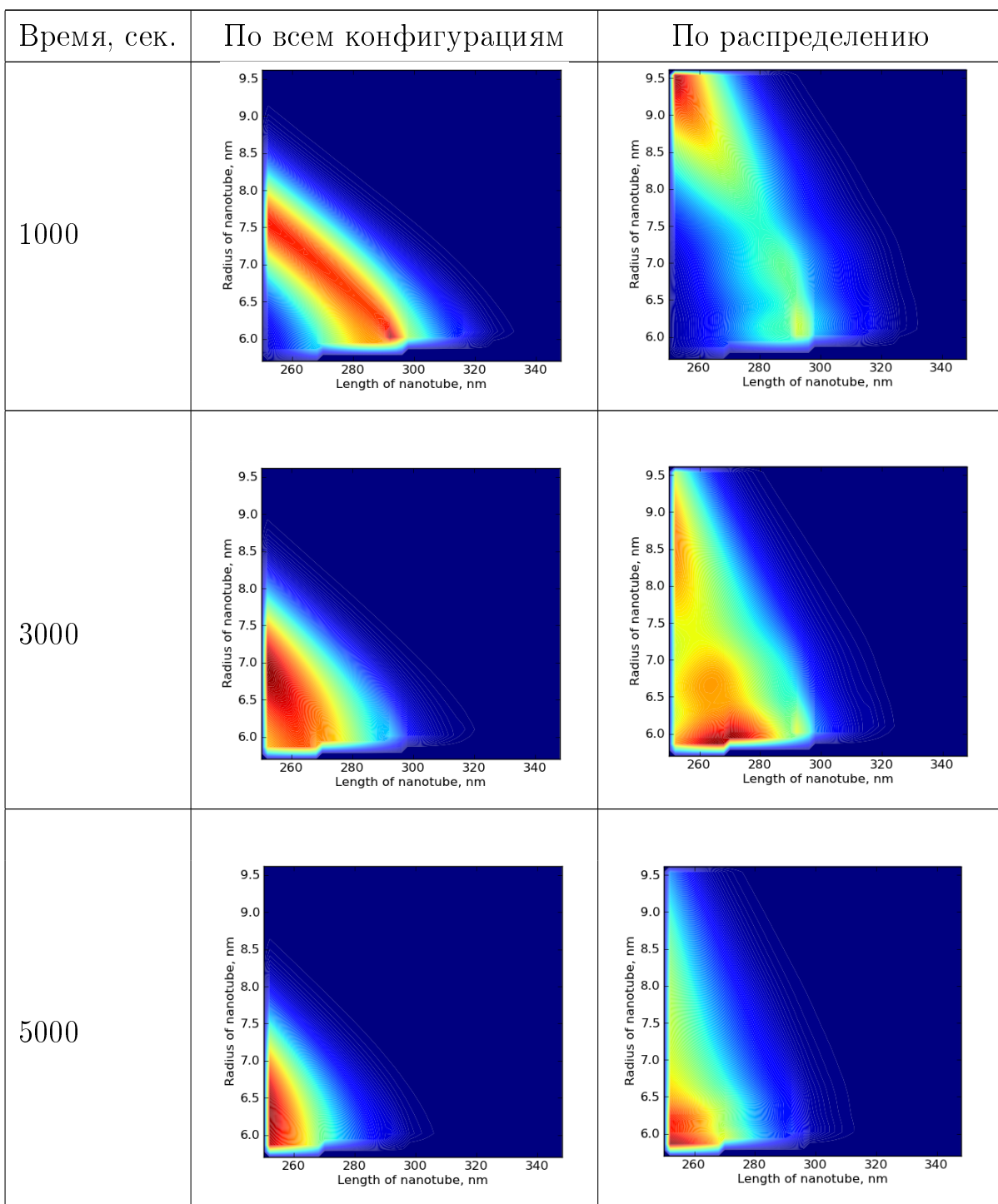
В таб. 4.5 приведены графики плотности распределения нанотрубок

по размерам  $f_s(L_s, S, t)$  для различных моментов времени, полученные при численном решении системы кинетических уравнений (1.7).

Таблица 4.5: Сравнение распределений нанотрубок по размерам при численном расчете скоростей роста с учетом парных диффузионных взаимодействий для различных схем осреднения

Время, сек.	По всем конфигурациям	По распределению
100		
500		

*Продолжение на следующей странице*



Как видно из таб. 4.5, при использовании осреднения по текущему распределению, радиусы нанотрубок со временем стремятся к шести-шести с половиной нанометрам; количество трубок, имеющих малую длину, но большой радиус при этом больше, чем при осреднении по всем конфигурациям.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

Проведенные численные эксперименты показали, что учет расположения нанотрубок в пространстве оказывает существенное влияние на процесс диффузионного роста ансамбля нанотрубок. Кроме того, исходя из результатов, полученных в разд. 4.1.1 можно заключить, что построенная модель имеет обратную совместимость с исходной при увеличении расстояний между нанотрубками.



# Заключение

В результате работы была построена модель временной эволюции ансамбля нанотрубок, позволяющая учитывать расположение нанотрубок в пространстве. Это позволяет описывать такие ансамбли нанотрубок, в которых расстояния между трубками сравнимы с их размерами. Расчеты показали, что расположение нанотрубок в пространстве оказывает существенное влияние на временную эволюцию функции плотности распределения нанотрубок по размерам.

В рамках работы разработано автоматическое средство для постановки и решения уравнения диффузии для системы из одной или двух нанотрубок. Разработанное средство позволило провести большие серии вычислений скоростей роста пар близко расположенных нанотрубок. Были также разработаны два метода осреднения скоростей роста по конфигурациям.

Построенная модель позволяет более точно описывать диффузионную стадию гидротермального синтеза неуглеродных нанотрубок, охватывая более широкий класс ансамблей нанотрубок, а именно ансамбли с высокой концентрацией нанотрубок. Показано, что построенная модель имеет обратную совместимость с исходной при увеличении расстояний между нанотрубками.

По теме работы был сделан доклад на VIII Всероссийской межвузовской конференции молодых ученых (12-15 апреля 2011 года, СПбГУ ИТМО). Кроме этого, часть результатов работы была опубликована в Трудах НИЦ фотоники и оптоинформатики [1].

# Источники

- [1] Альмяшев В. И., Альфимов А. В., Арысланова Е. М., Вавулин Д. Н., Кириллова С. А., Попов И. Ю., Чивилихин Д., Чивилихин С. А., Гусаров В. В. Теоретическое и экспериментальное исследование физико-химических процессов формирования, трансформации и транспорта наноструктур // *Труды НИЦ фотоники и оптоинформатики: Сборник статей / Под ред. И.П. Гурова, С.А. Козлова*. 2010. С. 140–167.
- [2] Дульнев Г. Н., Парфенов В. Г., Сигалов А. В. Применение ЭВМ для решения задач теплообмена. М.: Высшая школа, 1990.
- [3] Зенкевич О. Ч. И. Метод конечных элементов в теории сооружений и механике сплошных сред. М.: Недра, 1974.
- [4] Ивановский А. Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 3. С. 203–224.
- [5] Маслов В. П. О сверхтекучести классической жидкости в нанотрубке для четного и нечетного числа нейтронов в молекуле // *Теоретическая и математическая физика*. 2007. Т. 153, № 3. С. 388–408.
- [6] Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии. СПб., 2006.
- [7] Чивилихин Д. С. Эволюция формы нанотрубки во время ее диффузионного роста // *Сборник тезисов докладов участников второго международного конкурса работ молодых ученых в области нанотехнологий*. 2009. С. 249–250.
- [8] Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Свитенков А. И., Чивилихин Д. С., Гусаров В. В. Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой // *Доклады академии наук*. 2009. Т. 429, № 2. С. 185–186.
- [9] Geuzaine C., Remacle J. F. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities // *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2009. Vol. 79, no. 11. Pp. 1309–1331.
- [10] Golub G. Van Loan C. Matrix Computations, 3rd edition. Johns Hopkins University Press, 1996.
- [11] Kononova S. V., Korytkova E., Maslennikova T. P., Romashkova K. A., Kruchinina E. V., Potokin I. L., Gusarov V. V. Polymer-inorganic nanocomposites based on aromatic polyamidoimides effective in the processes of liquids separation // *Russian journal of general chemistry*. 2010. Vol. 80, no. 6. Pp. 1136–1142.
- [12] Saad Y. Iterative methods for sparse linear systems, 2nd edition. SIAM, 2003.
- [13] Varghese O. K., Paulose M., LaTempa T. J., Grimes C. A. High-rate solar photocatalytic conversion of co2 and water vapor to hydrocarbon fuels // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, no. 2. Pp. 731–737. PMID: 19173633. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl803258p>.