

На правах рукописи



Митрофанов Игорь Владимирович

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР АЭРОГЕЛЕЙ И ИХ ЦИФРОВЫЕ
ДВОЙНИКИ**

2.3.1 Системный анализ, управление и обработка информации, статистика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования (ФГБОУ ВО) «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга

Научный руководитель:

Меньшутина Наталья Васильевна
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой ХФИ

Официальные оппоненты:

Матвеев Михаил Григорьевич
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», заведующий кафедрой информационных технологий управления

Бессарабов Аркадий Маркович
доктор технических наук, профессор
Акционерное общество Научный центр «Малотоннажная химия», заместитель директора по науке

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет"

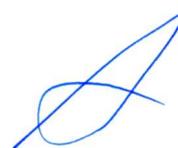
Защита состоится «21» декабря 2022 г. в 15 час.00мин. на заседании диссертационного совета Д 24.2.287.01 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394000, г. Воронеж, пр. Революции, д.19, (конференц-зал).

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять по адресу 394036, г. Воронеж, пр. Революции, д.19, ФГБОУ ВО «ВГУИТ», ученому секретарю диссертационного совета Д 24.2.287.01. Автореферат размещен в сети Интернет на официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации <https://vak3.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <http://www.vsuet.ru> «17» октября 2022г.

С диссертационной работой можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <http://www.vsuet.ru> «11» октября 2022 г.

Автореферат разослан «21» октября 2022 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
на соискание ученой степени кандидата наук,
на соискание ученой степени доктора наук Д 24.2.287.01



А.В. Иванов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка новых функциональных и композиционных материалов различного назначения и отраслей промышленности является одним из приоритетных направлений науки. Поэтому такие материалы, как аэрогели, с каждым годом привлекают все больше внимания, в том числе как средства доставки активных фармацевтических веществ в организм человека.

В то же время бурное развитие вычислительных технологий создало необходимые предпосылки и возможности для разработки программно-аппаратных комплексов, позволяющих ускорить процессы создания как новых функциональных материалов, так и технологии их производства. Применение математического моделирования требует исследования процессов и явлений на нескольких уровнях: наноуровне (атомы, молекулы и кластеры молекул, нанопористая структура); микромасштабном уровне (отдельная капля или частица, элемент структуры); макроуровне (аппарат, схема процесса). Применение мультимасштабного моделирования на разных уровнях, включая передачу информации между этими уровнями, позволяет изучать систему максимально близко к реальной, что значительно повышает точность результатов.

Данная работа посвящена системному анализу структур аэрогелей и созданию их цифровых двойников с использованием клеточно-автоматного подхода, а также созданию программного комплекса, который можно использовать для разных этапов моделирования аэрогелей: генерации структур аэрогелей с использованием различных алгоритмов и для прогнозирования таких свойств, как площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам полученных структур; изучению таких процессов, как диффузия/адсорбция в порах или процесс хроматографии с использованием подхода клеточных автоматов, описанного к. ф.-м. н. Колнооченко А.В. и модифицированного для работы в трехмерном пространстве.

Работа выполнялась в рамках проекта № 075-15-2020-792 (уникальный идентификатор: RF-190220X0031) по теме «Нанобиотехнологии в диагностике и терапии социально значимых заболеваний».

Цель работы – системный анализ структур аэрогелей и создание их цифровых двойников с использованием клеточно-автоматного подхода, на основе чего будет сформирован программный комплекс для мультимасштабного моделирования.

Для достижения заданной цели необходимо решить следующие научно-технические задачи:

1. Теоретико-информационный анализ аэрогелей различной природы, а также процессов их получения с использованием разработанного универсального опросного листа.
2. Разработка методов и алгоритмов решения задач создания цифровых двойников аэрогелей с помощью генерации структур аэрогелей различной природы на основе проведенного теоретико-информационного анализа.
3. Генерация структур аэрогелей с использованием клеточно-автоматных моделей на основе алгоритмов ограниченной диффузией кластерной агре-

гации (DLCA), ограниченной реакцией агрегации с несколькими центрами кристаллизации (MultiRLA), метода перекрывающихся сфер (OSM), баллистической агрегации частица-кластер (BPCA), метода случайного блуждания (Random Walker) и кривых Безье.

4. Разработка рекомендаций по использованию различных алгоритмов для генерации структур аэрогелей различной природы.
5. Разработка компьютерного программного комплекса, реализующего визуализацию в трехмерном пространстве сгенерированных структур аэрогелей, а также их использование для моделирования различных процессов (адсорбции, диффузии).
6. Проверка адекватности разработанного программного комплекса и алгоритмов генерации структур аэрогелей для решения задач исследования процессов, возникающих при использовании аэрогелей.

Научная новизна.

1. Разработан универсальный опросный лист для системного сбора информации по производству аэрогелей различной природы, собраны и систематизированы соответствующие исследования и результаты, в частности – условия получения, использованное оборудование, характеристики полученных аэрогелей (площадь удельной поверхности, средний диаметр пор, распределение пор по размерам).

2. Разработаны оригинальные клеточно-автоматные алгоритмы для генерации структур различных типов аэрогелей, состоящих из глобул или волокнистых структур.

3. Систематизированы масштабные вычислительные эксперименты, на основе которых были выданы рекомендации по использованию различных алгоритмов для генерации структур разных типов аэрогелей, что позволит изучать процессы, протекающие внутри структур, используя методы мультимасштабного моделирования.

4. Разработаны алгоритмы и методы визуализации, трансформации и анализа информации в виде программного комплекса, объединяющего методы мультимасштабного моделирования для изучения аэрогелей.

Практическая ценность диссертационной работы состоит в систематизации сведений о получении аэрогелей на основе полимочевины, целлюлозы, полиамида, полиуретана и хитозана, а также их характеристик. Кроме того, разработанный опросный лист позволит собирать информацию о любом типе аэрогелей в будущем.

Создан компьютерный программный комплекс, реализующий методы визуализации, трансформации и анализа информации, для генерации структур аэрогелей (состоящих из глобул или волокнистых структур) с помощью алгоритмов DLCA, OSM, MultiRLA, BPCA, Random Walker и алгоритма на основе кривых Безье, а также усовершенствован разработанный ранее клеточный автомат для изучения процессов, происходящих внутри структур аэрогелей (диффузия и адсорбция), позволивший работать с трехмерными структурами, сгенерированными с помощью указанных алгоритмов, что является обучающим этапом построения системы искусственного интеллекта.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использовались компьютерное моделирование на основе клеточно-автоматного подхода, а также вероятностно-статистические методы моделирования. В качестве аналитических методов исследования параметров аэрогелей были использованы азотная порометрия (определение удельной площади поверхности аэрогелей и распределение пор по размерам), просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Достоверность результатов обеспечивается большой выборкой экспериментальных исследований структур различных типов аэрогелей с использованием общепринятых аналитических методов и современного оборудования; тестированием предлагаемых в работе клеточно-автоматных моделей и алгоритмов на ряде модельных задач; проверкой адекватности разработанных моделей путем сопоставления с экспериментальными данными.

Апробация. Основные результаты диссертационной работы были представлены на международной научной конференции 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Барселона, 2018); на двух международных семинарах в рамках проекта «Новое поколение нанопористых органических и гибридных аэрогелей для промышленного применения: от лаборатории к промышленному производству», проходивших в г. Москва и г. Гамбург в 2016-2018 гг.; в рамках Международной Молодежной Летней Школы «Аэрогели: от лаборатории к производству», Москва, 11-14 июля 2017; в рамках Второй Международной Молодежной Летней Школы «Аэрогели: от лаборатории к производству», Москва, 21-23 августа 2019.

Личный вклад автора. На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в планировании и разработке исследования и алгоритмов, написании программ, проверке адекватности и интерпретации полученных данных, формулировании выводов, написании публикаций, отчетов по проектам, выступлениях с докладами на конференциях и семинарах.

На защиту выносятся.

Системный анализ получения различных типов аэрогелей, а также их характеристик. В качестве метода получения экспертной информации был разработан опросный лист, который позволяет систематизировать подходы к получению различных типов аэрогелей.

Алгоритмы (DLCA, OSM, MultiRLA, BPCA, Random Walker и на основе кривых Безье) генерации различных типов аэрогелей, разработанные с использованием клеточно-автоматного подхода, а также рекомендации по использованию разработанных алгоритмов для генерации структур для различных типов аэрогелей.

Разработанные алгоритмы и методы визуализации, трансформации и анализа информации, объединенные в компьютерный программный комплекс для мультимасштабного моделирования аэрогелей. Разработанный компьютерный комплекс и опросный лист – это главный этап (сбор и анализ различных экспериментальных данных, возможность проведения компьютерных вычислительных экспериментов) построения системы на основе искусственного интеллекта, с помощью которой будет возможно наладить производство материалов с заданными параметрами и свойствами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 6 работ в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получено 4 свидетельства о регистрации прав на программное обеспечение.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 189 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 175 наименований и пяти приложений, содержит 37 таблиц и 77 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена и обоснована актуальность поставленной задачи.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы и изучены современное состояние и тенденции использования клеточных автоматов и аэрогелей. Рассмотрены основные подходы моделирования структур и свойств материалов с помощью клеточных автоматов, а также проведен системный анализ моделирования процессов с помощью клеточных автоматов в химической технологии. Рассмотрены механизмы получения аэрогелей на основе полимочевины, целлюлозы, полиамида, полиуретана и хитозана. На основании обзора литературы были поставлены основные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены собранные и систематизированные для дальнейшей обработки информации экспериментальные данные по получению различных типов аэрогелей. Были изучены методы получения различных типов аэрогелей, их характеристики, а также изображения сканирующей электронной микроскопии. Всем партнерам был разослан опросный лист (Таблица 1), систематизирующий всю необходимую информацию и содержащий несколько разделов (гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка, химическая природа полученного аэрогеля, аналитические результаты) для сбора информации, необходимой для моделирования структуры аэрогелей. Эти разделы позволяют декомпозировать сложные процессы получения аэрогелей на отдельные задачи.

Таблица 1 – Структура опросного листа

<p>I. Гелеобразование</p> <ul style="list-style-type: none"> • Исходные материалы и их соотношение, используемые катализаторы; • Механизм гелеобразования (внутреннее отверждение, диффузионное гелеобразование и т. д.) • Истинная плотность (плотность основы аэрогеля); • Форма геля (монолит, частицы и т.д.) с типичными размерами. 	<p>II. Замена растворителя</p> <ul style="list-style-type: none"> • Тип растворителя; • Стадии процесса (количество обменов, концентрации растворителей, время); • Усадка образцов
<p>III. Сверхкритическая сушка</p> <ul style="list-style-type: none"> • Геометрия автоклава: общий объем, размеры рабочего объема, расположение входов/выходов и их количество; инженерные аспекты (при наличии); • Объем исходного геля, место в автоклаве; • Объем дополнительного растворителя; • Описание этапов: <ul style="list-style-type: none"> — Вывод системы на стационарный режим: температура/давление/скорость; 	<p>IV. Химическая природа полученного аэрогеля</p> <ul style="list-style-type: none"> • Химическая структура полученного аэрогеля (указать химические группы, расположенные на поверхности аэрогеля); • Гидрофильные/гидрофобные свойства.

<ul style="list-style-type: none"> — Условия эксплуатации: время, температура, давление, расход CO₂; изменения циклов условий сушки (при наличии); — Разгерметизация системы: скорость; • Остаточная влажность (при наличии). 	
V. Аналитические результаты <ul style="list-style-type: none"> • Пористость; • Полная усадка; • Площадь удельной поверхности; • Распределение пор по размерам; • СЭМ-изображения (высокое разрешение); • Характеристики механической прочности (при наличии) 	

Партнеры из университета Патрас (Греция) исследовали и сравнили три метода синтеза порошков аэрогеля из полимочевины. Порошкообразные материалы, полученные тремя способами (Рис. 1), были охарактеризованы с точки зрения скелетной и объемной плотности, площади поверхности по методу БЭТ с помощью сорбционной азотной порозиметрии и микроморфологии с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

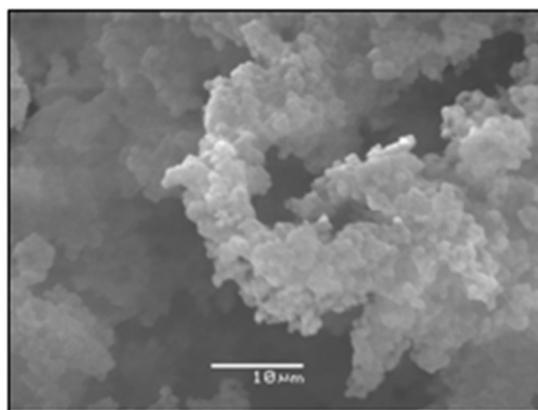
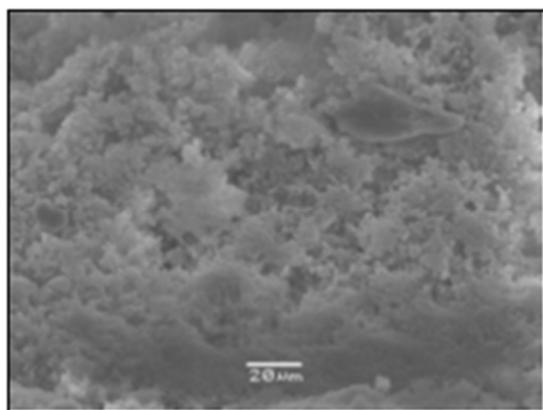


Рисунок 1 – СЭМ-изображения аэрогеля основе полимочевины (рецепт 5.5; N110)

Аэрогель на основе целлюлозы (Рис. 2) был получен партнером CEMEF (Центр обработки материалов, исследовательский центр MINES ParisTech, Париж, Франция) из растворов «целлюлоза–ионная жидкости» с помощью растворения целлюлозы, регенерации и сверхкритической сушки. Полученные аэрогели имели площадь удельной поверхности в диапазоне 250-300 м²/г, пористость – 90-95%.

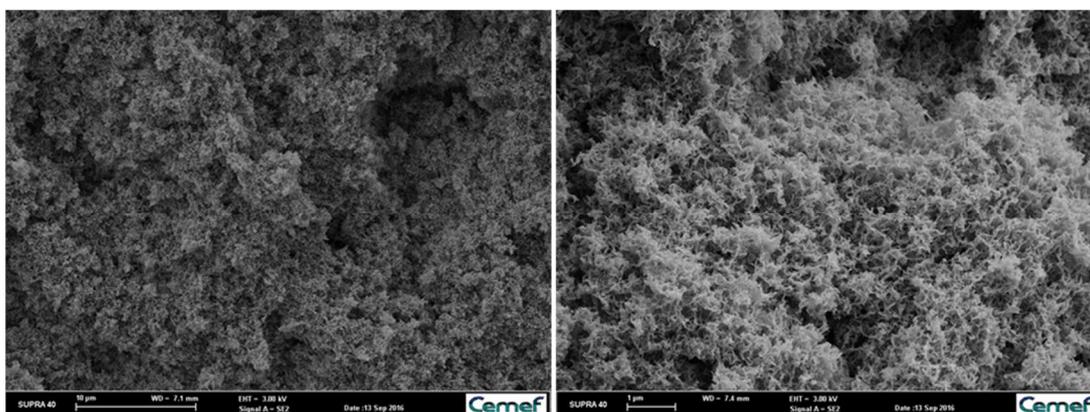


Рисунок 2 – СЭМ-изображения аэрогеля на основе целлюлозы

Партнеры из университета Патрас (Греция) подготовили (Рис. 3) монолиты полиамидных аэрогелей, синтезировав их из Desmodur RE и пиромеллитовой кислоты (полностью детали получения аэрогелей описаны в Приложении 3). Площадь удельной поверхности, определенная с помощью метода БЭТ для полученных образцов, составила 188-210 м²/г, а средний диаметр пор – 9-12 нм.

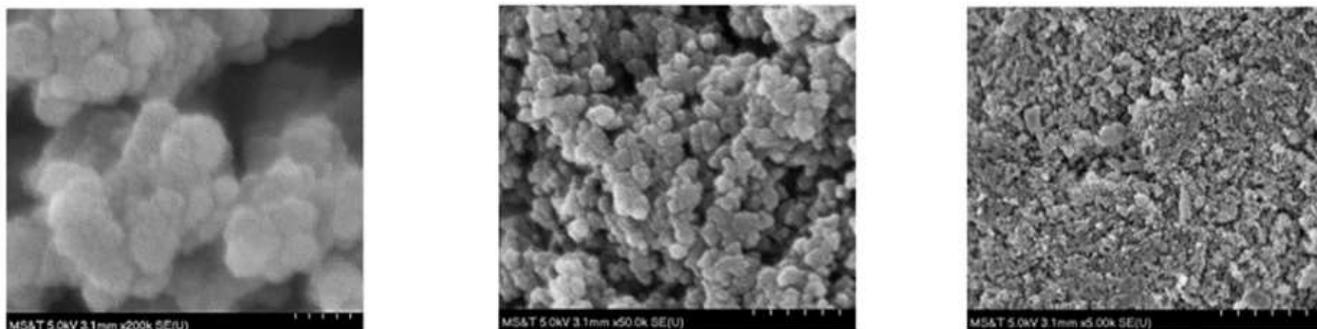


Рисунок 3 – Фотография и СЭМ-изображения аэрогеля на основе полиамида (образец РА-15)

Партнерами из университета Патраса (Греция) были осуществлены синтез и характеристика синтетических полиуретановых аэрогелей на основе уретан-норборненовых мономеров дендритного типа.

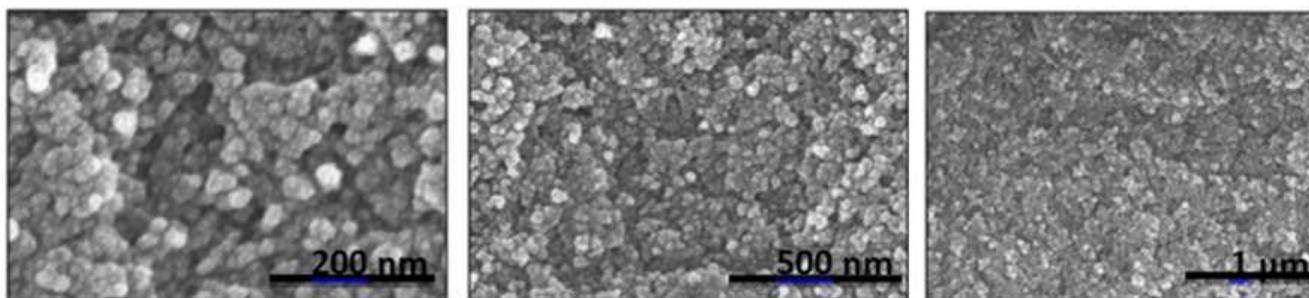
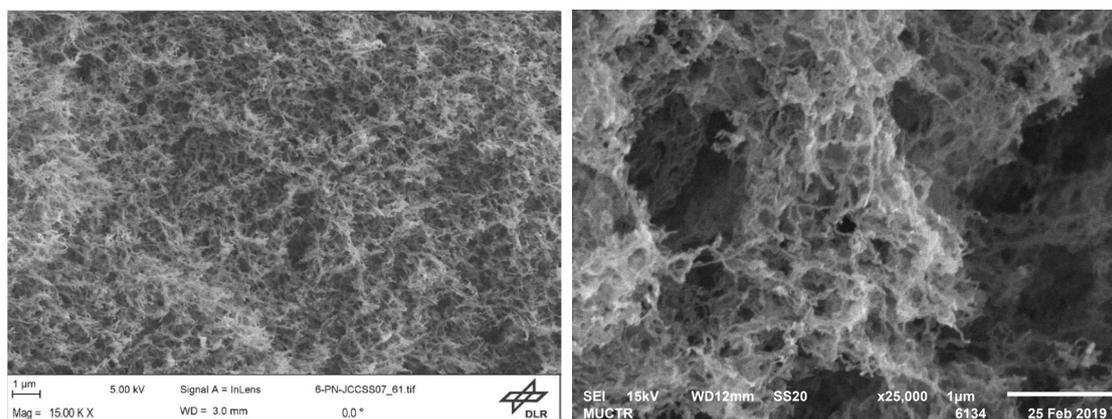


Рисунок 4 – СЭМ-изображения монолитов аэрогелей на основе полиуретана (образец aLNor-xx)

Полученные аэрогели (Рис. 4) имеют большую площадь удельной поверхности по БЭТ (60–300 м²/г), чем их аналоги на основе других мономеров (21–60 м²/г); кроме того, аэрогели обладают высокой пористостью (68–98%) и состоят из сферических частиц диаметром до 28 нм.

Производство частиц аэрогеля на основе хитозана от лабораторного до пилотного масштаба было разработано в лаборатории партнера DLR (Немецкий центр Аэронавтики, Гамбург, Германия). Микрочастицы аэрогеля хитозана готовили золь-гель методом с использованием техники струйной резки с последующей суперкритической сушкой в сверхкритическом СО₂. Полученные аэрогели (Рис. 5а) имеют большую площадь удельной поверхности по БЭТ (239 м²/г), а пористость составила 91%.



а)

б)

Рисунок 5 – СЭМ-изображение аэрогеля на основе хитозана: а) образец 1; б) образец 2

Кроме того, были проведены дополнительные эксперименты в лабораториях кафедры ХФИ РХТУ им. Д.И. Менделеева по получению частиц аэрогеля на основе хитозана (Рис. 5). Этот процесс включает следующие основные стадии: приготовление исходного раствора хитозана в уксусной кислоте, приготовление сшивающего агента, формирование геля хитозана, многоступенчатая замена водного растворителя спиртом, сверхкритическая сушка. Для получения гелевых частиц на основе хитозана применяли капельный метод. Полученные аэрогели имели большую площадь удельной поверхности по БЭТ ($143\text{--}526\text{ м}^2/\text{г}$), а пористость составила 98-99%.

Таким образом, разработанный опросный лист позволяет собрать информацию о процессе получения различных типов аэрогелей, чтобы затем установить причинно-следственные связи, которые повлияли на получение различных структур аэрогелей. Кроме того, опросный лист позволяет собирать информацию о производстве новых типов аэрогелей, что позволит и в будущем анализировать варианты разрешения системных проблем, связанных с разработкой новых материалов, с помощью использования методов искусственного интеллекта (ИИ), для которых сбор, анализ и систематизация данных обо всех параметрах процесса получения материалов являются критически важными этапами. Еще одной важной целью разрабатываемых решений является создание цифровых двойников различных типов аэрогелей, с помощью которых можно было бы модифицировать или создавать аэрогели с новыми структурами, т.е. создавать новые материалы с заданными свойствами.

Целевыми показателями, используемыми для разработки алгоритмов генерации структур аэрогелей, описанных в третьей главе, являются площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам, а входными данными являются пористость аэрогелей, размер генерируемой структуры, а также диаметр волокон или глобул. Таким образом, собрав данные экспертов по получению различных типов аэрогелей, была подготовлена почва для разработки алгоритмов генерации структур аэрогелей и программного комплекса по исследованию структур аэрогелей и процессов, протекающих в них.

В третьей главе описаны алгоритмы генерации структур аэрогелей, на основе которых был разработан программный комплекс по изучению аэрогелей.

Разработан алгоритм для модели агрегации, ограниченной реакцией, с множественными центрами (MultiRLA), основанной на агрегации, ограниченной реакцией, но со множеством центров агрегации частиц (Рис. 6а). Этот алгоритм дает возможность учитывать различные процессы, происходящие между отдельными частицами, но делает это за счет высокой вычислительной сложности. Этот алгоритм очень гибкий, что означает, что его можно адаптировать в соответствии с потребностями и поставленными задачами. В качестве входных данных в алгоритме используются диаметр глобулы d , минимальная пористость E_{min} , объем поля $V_{общ}$, количество центров кристаллизации $CristCent$, вероятность агрегации глобулы при столкновении por . На основе заданного значения пористости E_{min} рассчитывается максимальное количество глобул в структуре $CountMax$, после чего на поле инициализируются центры кристаллизации в количестве $CristCent$, а счетчик общего количества глобул в структуре $CurrCnt$ принимает начальное значение равным $CristCent$. Если выполняется условие $CurrCnt < CountMax$, то это сигнализирует о том, что генерируемая структура пока не достигла нужной пористости, т.е. количество глобул в структуре меньше необходимого, поэтому внутри радиуса зарождения генерируется новая глобула со случайным набором координат на доступном месте внутри структуры и проверяется занятость соседних ячеек: если у глобулы нет соседей, то она перемещается в соответствии с маской перехода до тех пор, пока рядом с ней не окажутся другие глобулы (т.е. пока с ними не произойдет столкновение), после чего глобула в соответствии с заданной вероятностью либо будет агрегирована в структуру, либо продолжит свое движение, пока не произойдет следующее столкновение. Идентичный процесс осуществляется и в том случае, когда глобула была сгенерирована в ячейке уже окруженной соседями. Генерация глобул будет продолжаться, пока общее количество глобул в генерируемой структуре не станет равным $CountMax$.

Разработанный алгоритм для модели баллистической агрегации «частица-кластер» (ВРСА) работает с частицами, которые следуют прямолинейным траекториям между начальной точкой и положением затравки (Рис. 6б). Кластер, формирующийся в этой модели, очень равномерно заполнен и имеет почти дискообразную форму. Этот алгоритм был выбран для описания в первую очередь волокнистых структур, хотя может использоваться и для структур, состоящих из глобул. В качестве входных данных в алгоритме используются диаметр глобулы d , минимальная пористость E_{min} , объем поля $V_{общ}$, количество центров кристаллизации $CristCent$. Следующим шагом является проверка условия $CurrCnt < CountMax$: если оно выполняется, то генерируемая структура еще не достигла нужной пористости, а количество глобул меньше необходимого, поэтому внутри радиуса зарождения на доступном месте генерируется новая глобула, а затем проверяется занятость соседних ячеек другими глобулами: если рядом есть другие глобулы, то происходит агрегация новой глобулы в структуру, иначе глобула начинает в случайном направлении двигаться по прямой, пока не столкнется с другой глобулой, агрегируясь в структуру.

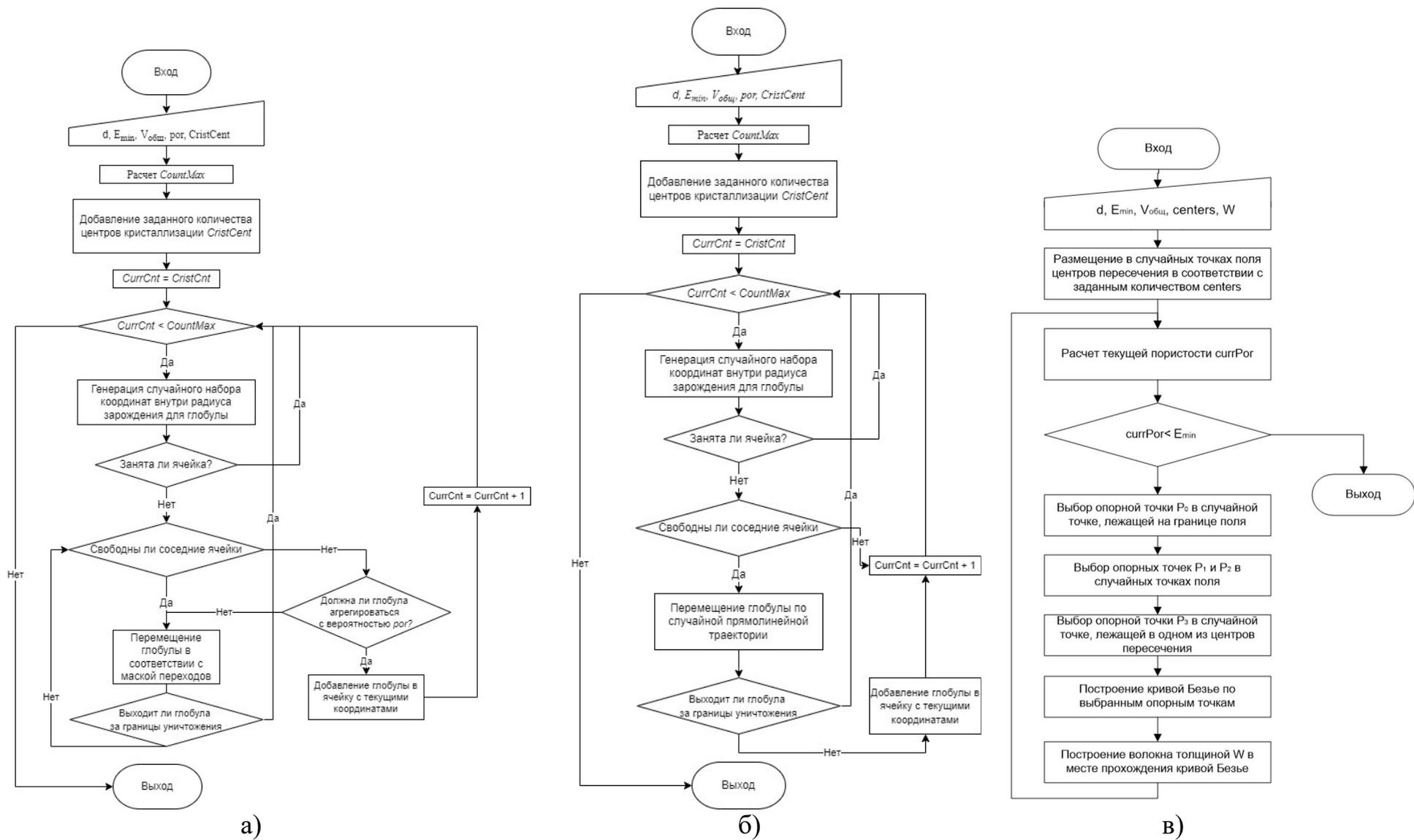


Рисунок 6 – Блок-схемы алгоритмов: а) MultiRLA; б) VPCA; в) кривые Безье

Генерация новых глобул будет продолжаться пока общее количество глобул в генерируемой структуре не достигнет *CountMax*, после чего работа алгоритма считается завершенной, и необходимо сохранить структуру.

Разработан алгоритм для модели перекрывающихся сфер (OSM), который можно описать следующим образом: объем заполняется слабо перекрывающимися сферами, затем необходимо удалить сферы до получения желаемой пористости и при условии существования связей между всеми сферами. Блок-схема и описание работы алгоритма приведены в диссертации.

Разработан алгоритм для модели кластерной агрегации с ограничением диффузии (DLCA). Частицы, перемещающиеся в соответствии с броуновским движением, собираются в набор кластеров, которые в конечном итоге могут столкнуться друг с другом, образуя результирующие кластеры. Блок-схема и описание работы алгоритма приведены в диссертации.

Random Walker — это алгоритм общего назначения, описывающий случайное движение отдельных частиц. Когда в объем добавляется несколько частиц, их траектории образуют структуру, состоящую из волокон. Этот алгоритм можно использовать и для аэрогелей, содержащих частицы. Блок-схема и описание работы алгоритма приведены в диссертации.

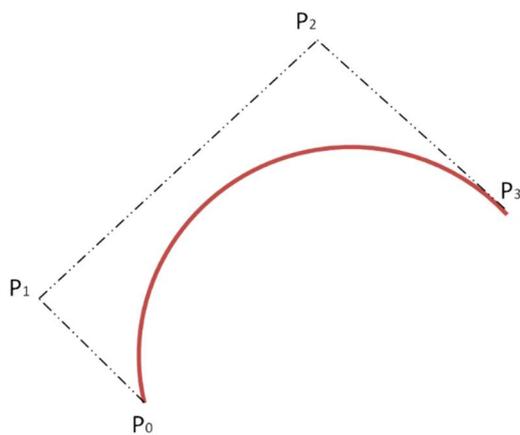


Рисунок 7 – Кривая Безье третьего порядка

При генерации структур аэрогелей на основе хитозана с использованием ранее описанных методов оказалось, что внутреннюю структуру аэрогелей необходимо исследовать более полно, т.к. распределение пор по размерам в сгенерированных структурах сильно отличалось от экспериментальных данных. Для более адекватного моделирования волокнистой структуры аэрогелей был использован алгоритм на основе генерации кривых Безье (Рис. 6в). Его основной принцип работы состоит в том, что на поле генерации строятся кривые Безье (Рис. 7) третьего порядка на основе 4 опорных точек, а структура аэрогеля размещается в месте их прохождения.

Таким образом, алгоритм позволяет получить структуру, состоящую из пересекающихся волокон, геометрия которых соответствует реальным. В качестве входных данных в алгоритме используются диаметр волокна d , минимальная пористость E_{min} , объем поля $V_{общ}$, количество центров пересечения волокон *centers*, и толщину волокна W . Пористость и толщина волокна определяются в соответствии с экспериментальными данными. Количество центров пересечения - это эмпирический параметр, значение которого подбирается для конкретной структуры. Перед началом работы на поле в случайных клетках размещаются центры пересечения. После этого случайно выбираются опорные точки P_0 , P_1 , P_2 и P_3 , при этом P_0 лежит на одной из граней поля, а P_3 - в одном из центров пересечения. P_1 и P_2 выбираются в случайных точках на поле. По этим опорным точкам строится кривая Безье. Все клетки, которые лежат на ней,

переходят в состояние «волокно». Далее толщина волокна увеличивается, пока не достигнет заданной. Алгоритм работает до тех пор, пока не достигнет заданной пористости.

Для всех моделей генерации основными входными данными являются пористость, диаметр глобулы или волокна и размер генерируемой структуры.

Программный комплекс, структура которого представлена на Рис. 8а, для генерации структур аэрогелей и моделирования процессов, происходящих в них, представляет собой набор различных КА методов и алгоритмов, реализованных в форме отдельных тесно интегрированных между собой модулей рабочего процесса (Рис. 8б) комплекса, что гарантирует гибкость и простоту разработки: нет жестких привязок к языкам программирования, используемым библиотекам или фреймворкам, т.к. единственное условие для каждого модуля – самодостаточность, обеспечиваемая возможностью работы с каждым модулем через их запуск из командной строки. Более подробно программная реализация будет рассмотрена в Главе 4.

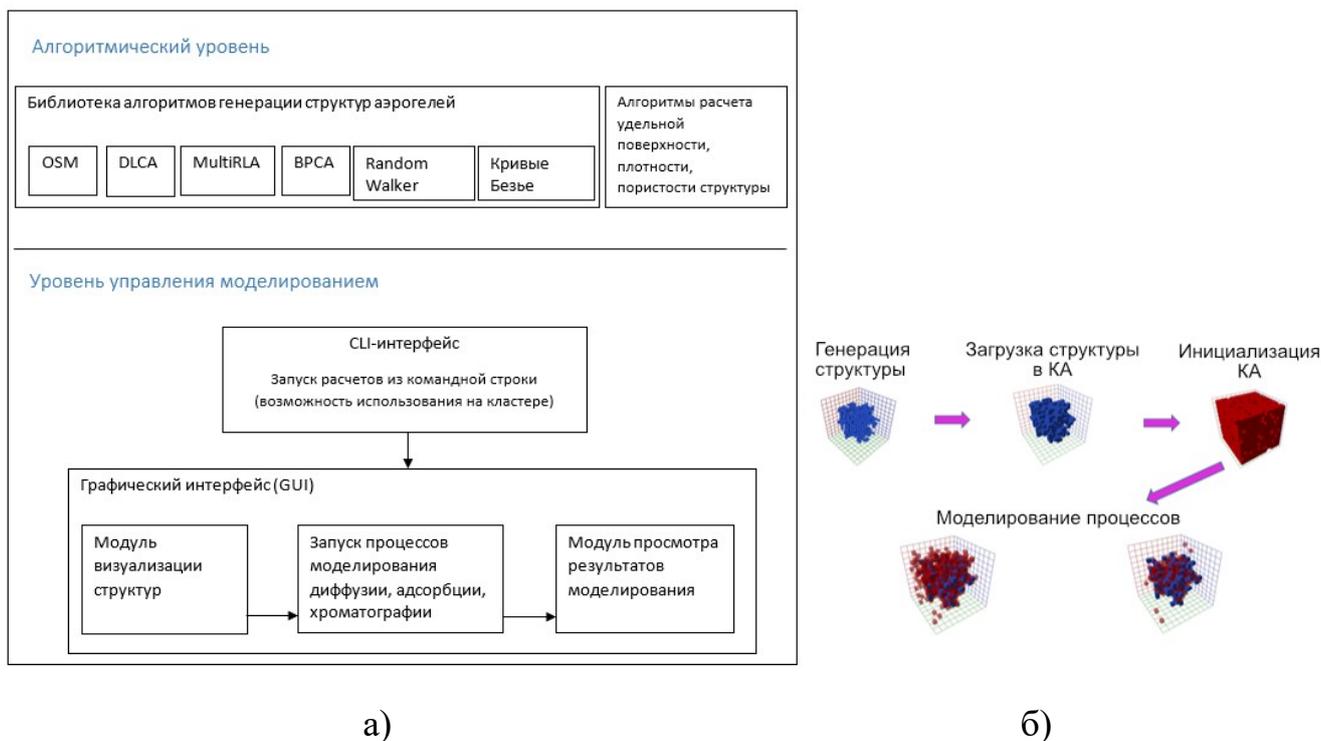


Рисунок 8 – Компьютерный программный комплекс: а) структура; б) рабочий процесс

Данные из опросных листов (Глава 2) позволили получить необходимую информацию о структурах различных типов аэрогелей и их характеристиках (площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам) для генерации структур (Рис. 9) аэрогелей на основе полимочевины, целлюлозы, хитозана, полиамидов и полиуретанов.

С помощью разработанного компьютерного программного комплекса были проведены и проанализированы результаты вычислительных экспериментов,

позволивших оценить зависимость времени генерации структур аэрогелей от входных данных (пористость, средний диаметр пор/волокон).

Варьировались такие параметры, как размер грани куба (700нм, 800нм, 900нм), внутри которого генерировались структуры аэрогелей, диаметр глобул или волокнистых структур (28нм, 32нм, 36нм, 40нм), кроме того, при моделировании использовались все разработанные алгоритмы (BPCA, DLCA, MultiRLA, OSM и RW).

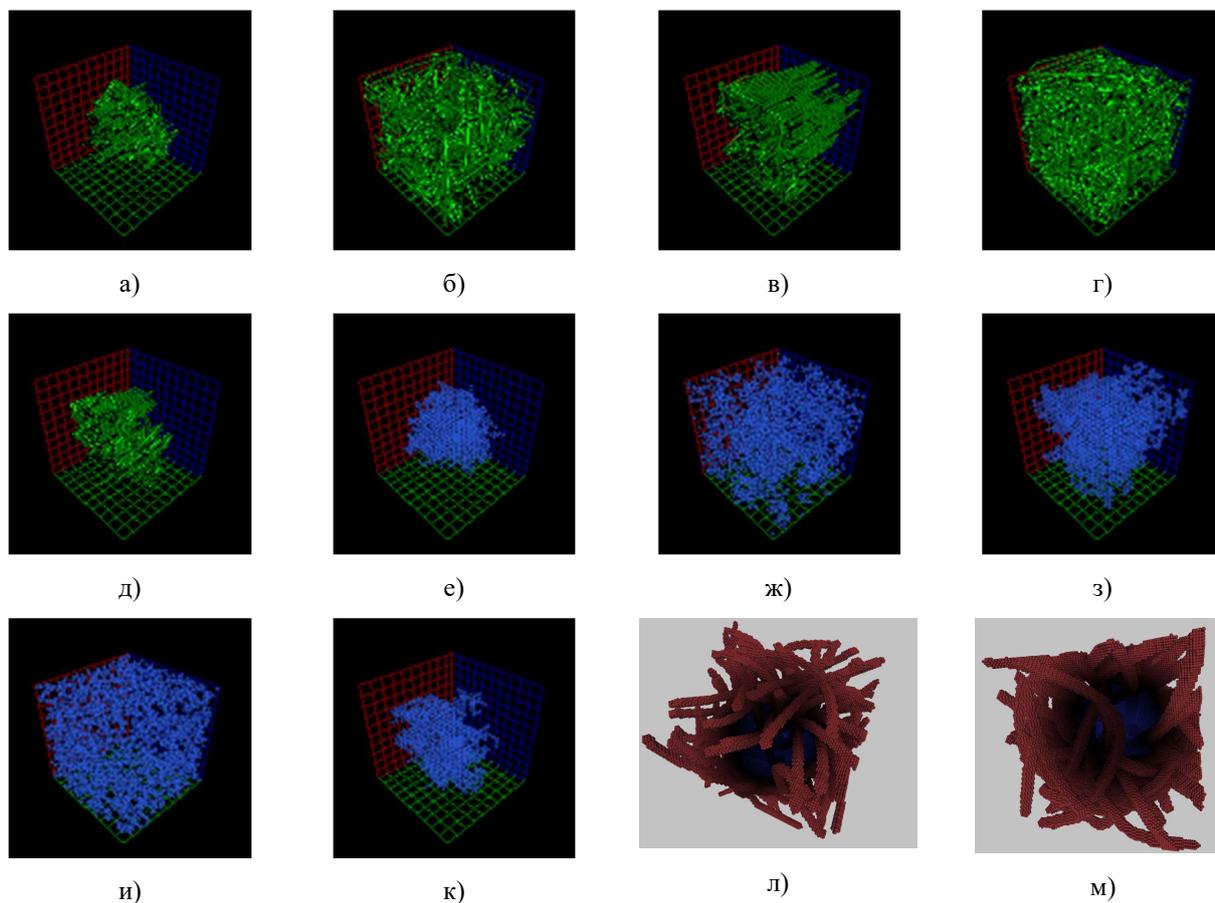


Рисунок 9 – Сгенерированные различными методами структуры (волокнистые и состоящие из глобул) с размерами поля 700x700x700 нм с радиусом элемента 14 нм. а, е – BPCA; б, ж – DLCA; в, з – MultiRLA; г, и – OSM; д, к – RW; л, м – структуры, сгенерированные алгоритмом на основе кривых Безье, размер поля 320x320x320нм, размер клетки 2 нм.

Было проведено сравнение быстродействия алгоритмов. На Рисунке 10 представлены графики зависимости скорости генерации структуры от ее размера. Из Рисунка 10 видно, что время, необходимое для генерации структур, при количестве элементов больше 50 (т.е. по одной из осей можно разместить 50 глобул или волокон указанного диаметра) будет составлять от 200 мин и больше, что значительно усложняет изучение структур больших размеров.

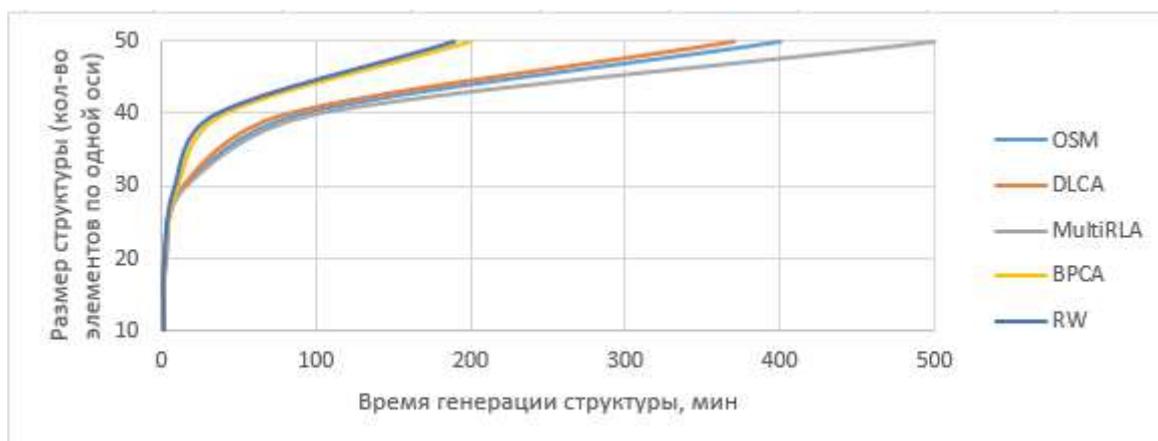


Рисунок 10 – Сравнение быстродействия работы алгоритмов генерации структур аэрогелей

Используя результаты предварительных вычислительных экспериментов и данные из опросных листов, были проведены вычислительные эксперименты по генерации структур (Таблица 2) для различных типов аэрогелей и выданы рекомендации на основе полученных результатов по использованию алгоритмов для генерации структур различных типов аэрогелей. Основные критерии оценки сгенерированных структур – площадь удельной поверхности и средний диаметр пор; кроме того, для этих критериев была произведена оценка средней относительной ошибки.

Таблица 2 – Сводная таблица вычислительных экспериментов

Код аэрогеля	Тип аэрогеля
PUA-G	Аэрогель на основе полимочевины (образец N5), пористость: 97.1% (Приложение 1)
PUA-F	Аэрогель на основе полимочевины (образец PUA-4%-3x), пористость 91% (Приложение 1)
CLS	Аэрогель на основе целлюлозы, пористость 91% (Приложение 2)
PAM	Аэрогель на основе полиамида, пористость 85% (Приложение 3)
PUR	Аэрогель на основе полиуретана, пористость 95% (Приложение 4)
CTS	Аэрогель на основе хитозана, пористость 91%

На основе проведенных вычислительных экспериментов и расчетов средней относительной ошибки для площади удельной поверхности и среднего диаметра пор (Таблица 3) можно сделать вывод и рекомендации о том, что для генерации структур аэрогелей на основе полимочевины наиболее подходящими методами являются OSM и DLCA в случае если структура состоит из глобул, что хорошо согласуется как с общепринятой теорией, так и с предоставленным экспериментальными данными. Если структура аэрогелей на основе полимочевины состоит из волокнистых структур, наиболее подходящими методами являются BPCA и RW, при использовании которых результаты генерации хорошо согласуются с предоставленным экспериментальными данными.

Таблица 3 – Сводная таблица результатов вычислительных экспериментов *

Аэрогель	Средняя относительная ошибка	Методы генерации структур				
		OSM	DLCA	MultiRLA	BPCA	RW
PUA-G	для площади удельной поверхности, %	4.27	0.90	11.23	5.61	-
	для ср. диаметра пор, %	15.08	16.92	1038.46	1284.62	-
PUA-F	для площади удельной поверхности, %	14.44	7.09	22.83	0.26	3.94
CLS	для площади удельной поверхности, %	10.91	18.18	0.73	6.91	10.91
PAM	для площади удельной поверхности, %	8.99	22.47	6.74	12.92	-
	для ср. диаметра пор, %	1666.67	875.00	2408.33	2558.33	-
PUR	для площади удельной поверхности, %	8.51	15.43	9.04	20.74	-
CTS	для площади удельной поверхности, %	3.35	2.09	9.21	14.23	10.04
	для ср. диаметра пор, %	1.54	0.00	173.85	175.38	203.08

* Метод RW использовался только для аэрогелей, состоящих из волокнистых структур

На основе генерации структур контрольного образца аэрогеля на основе целлюлозы можно сделать вывод, что наиболее подходящими методами являются MultiRLA, BPCA и RW, при использовании которых результаты генерации хорошо согласуются с предоставленным экспериментальными данными.

В случае контрольного образца аэрогеля на основе полиамида наиболее подходящими методами являются OSM и MultiRLA, при использовании которых результаты генерации хорошо согласуются с предоставленным экспериментальными данными, если рассматривать такой параметр, как площадь удельной поверхности. В то же время результаты моделирования пор по размерам указывают на то, что структура аэрогелей представляет собой сложную форму, и используемые методы генерации не могут детально описать структуру аэрогеля на основе полиамида.

По результатам проведенной генерации структур контрольного образца аэрогеля на основе полиуретана можно сделать вывод о том, что наиболее подходящими методами являются DLCA, OSM и MultiRLA, при использовании которых результаты генерации хорошо согласуются с предоставленным экспериментальными данными, если рассматривать такой параметр, как площадь удельной поверхности. Однако по результатам проведения расчетов распределения пор по размерам можно сделать вывод, что модели DLCA и OSM описывают структуру точнее. Изображения аэрогелей на основе полиуретана сигнализируют о том, что экспериментально полученные структуры представляют собой сложную комбинацию из глобул, объединенных в волокнистые образования, для точного моделирования которых рекомендовано разработать гибридный алгоритм, который бы сочетал в себе возможность одновременного использования как глобул, так и волокнистых структур.

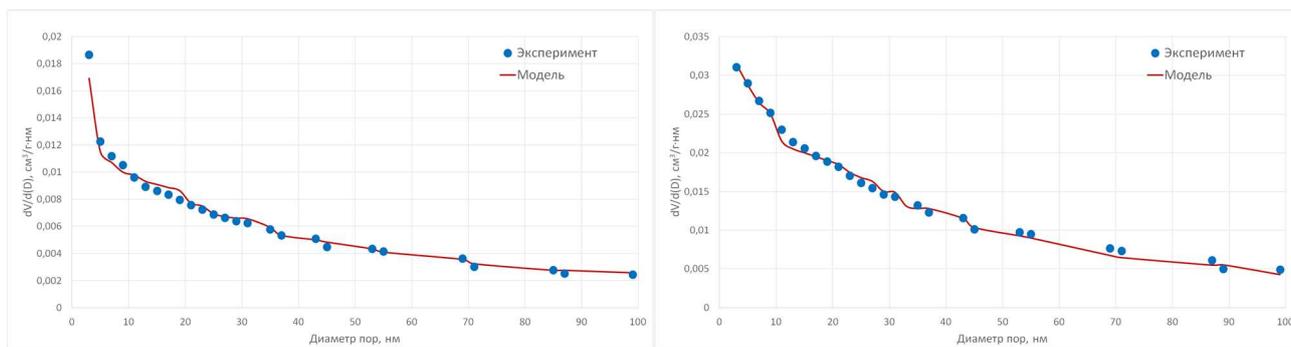


Рисунок 11 – Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе хитозана (образцы 5-6)

На основе генерации структур контрольного образца аэрогеля на основе хитозана можно сделать вывод о том, что наиболее подходящими методами являются DLCA и OSM, при использовании которых результаты моделирования хорошо согласуются с предоставленным экспериментальными данными. Однако, график распределения пор по размерам показывает, что внутреннюю структуру аэрогелей необходимо исследовать более полно, чтобы оптимизировать разработанные алгоритмы, поэтому было принято решение о разработке дополнительного алгоритма для волокнистых структур, который позволил бы точнее моделировать трехмерную структуру. Были проведены дополнительные эксперименты по получению аэрогелей на основе хитозана, а для моделирования структуры использовался алгоритм на основе кривых Безье. По результатам проведенных вычислительных экспериментов отклонение расчетной удельной площади поверхности от экспериментальной не превышает 11%, что говорит о соответствии данной характеристики у цифровых структур и экспериментальных образцов, а также было проведено сравнение кривых распределения пор по размерам (Рис. 11), которое подтвердило успешность применения алгоритма.

В четвертой главе представлен подход к разработке мультимасштабного программного комплекса, описаны различные форматы работы комплекса (пользовательский интерфейс и командная строка), используемые технологии и языки программирования, а также механизмы взаимодействия различных частей разработанного программного решения. Приведены скриншоты (Рис. 12) пользовательского интерфейса для модуля генерации структур, а также для модуля моделирования процессов (диффузии и адсорбции): к реализованному ранее Колночненко А. клеточному автомату с окрестностью Марголуса были разработаны пользовательские интерфейсы, позволяющие проводить численные эксперименты, добавлена визуализация (графики, состояние поля КА на промежуточных итерациях), а также реализован функционал, позволяющий использовать трехмерные структуры аэрогелей.

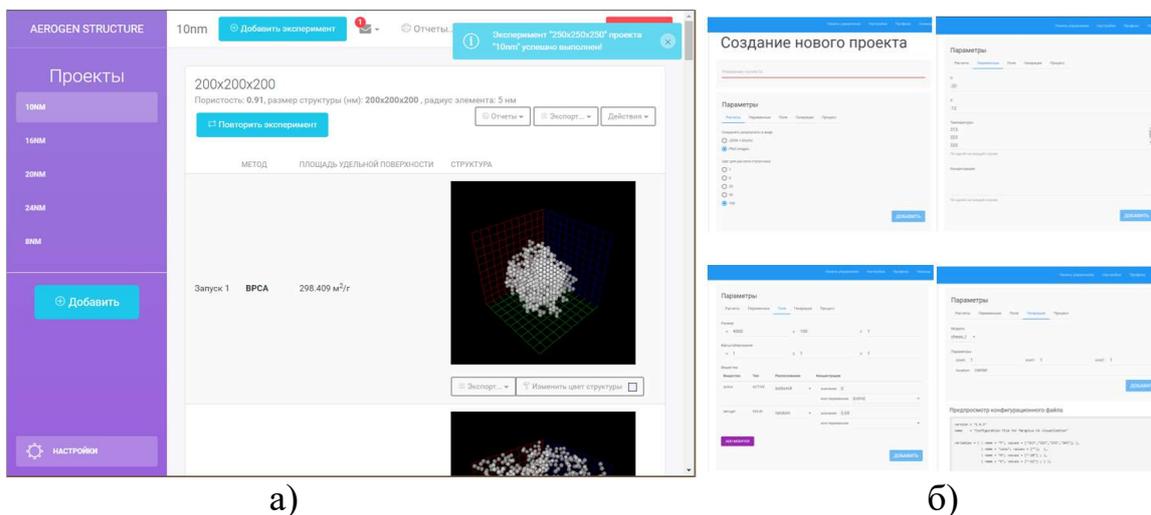


Рисунок 12 – Скриншоты веб-приложений: а) по генерации структур аэрогелей, б) по запуску моделирования процессов внутри структур аэрогелей с использованием клеточно-автоматного подхода

Также были исследованы ключевые характеристики процесса диффузии при проведении вычислительных экспериментов с использованием сгенерированных структур аэрогелей. Для проведения контрольных вычислительных экспериментов использовался аэрогель со следующими характеристиками: диаметр глобул – 10 нм, размер поля – 300x300x300 нм, пористость 91%, использовались структуры, сгенерированные методами OSM, DLCA, RW, BPCA и MultiRLA. При моделировании диффузии (Рис. 13) значения энергии ϵ_{MS} и энтропии s_{MS} (энергии взаимодействия, выраженные как суммы энергетического и энтропийного эффектов и соответствующие энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) устанавливаются равными нулю, исключая таким образом взаимодействие между клетками (адсорбцию), представляющими аэрогель, и клетками активного вещества.

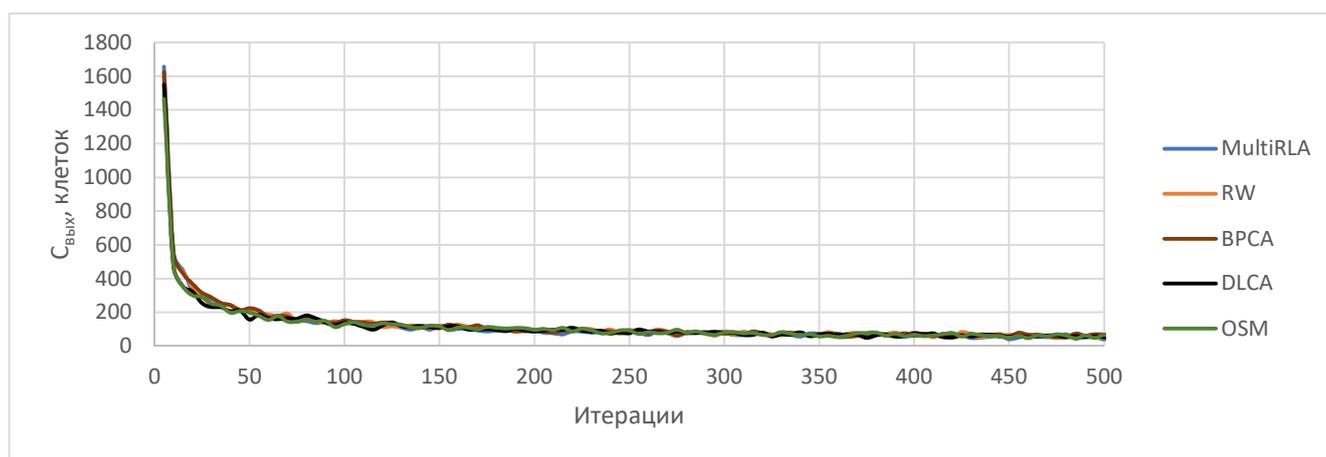


Рисунок 13 – Моделирование процесса диффузии: кривые выхода активных клеток из заданной структуры

Из приведенных результатов видно, что кривые выхода для всех использованных структур имеют сложную зависимость, что соответствует теории. В структурах, сгенерированных по методу BPCA и RW процесс диффузии протекает несколько быстрее, чем в структурах, полученных с помощью методов MultiRLA,

DLCA и OSM. Коэффициент диффузии во всех моделируемых структурах стремится к определенному значению, что согласуется с теорией и ранее опубликованными расчетами, но для 2D структур.

Разработанный компьютерный комплекс и опросный лист представляют собой важнейший этап сбора и анализа экспериментальных данных (предоставленных экспертами при получении различных типов аэрогелей), а также обеспечивают возможность проведения компьютерных вычислительных экспериментов по генерации структур разных типов аэрогелей с использованием различных алгоритмов, что является обучающим этапом построения системы искусственного интеллекта, с помощью которой можно будет проектировать и создавать материалы с заданными свойствами, варьируя технологические параметры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

1. Проведен теоретико-информационный анализ аэрогелей различной природы, а также процессов их получения, где в качестве метода получения экспертного анализа был использован разработанный универсальный опросный лист, состоящий из 5 разделов, декомпозирующих процесс получения аэрогелей на основные логические этапы, который позволяет собирать информацию о получении любого типа аэрогелей.

2. Разработаны методы и алгоритмы генерации структур аэрогелей различной природы на основе проведенного теоретико-информационного анализа с помощью методов DLCA, OSM, MultiRLA, BPCA, Random Walker и кривых Безье.

3. Проведены масштабные вычислительные эксперименты с использованием клеточно-автоматных моделей на основе алгоритмов DLCA, MultiRLA, OSM, BPCA, Random Walker и алгоритма на основе кривых Безье, оценено влияние входных параметров генерации на время генерации структур аэрогелей. Выработаны рекомендации по использованию алгоритмов для генерации структур аэрогелей на основе полимочевины, целлюлозы, полиамида, полиуретана и хитозана.

4. Разработаны методы визуализации, трансформации и анализа информации в виде компьютерного мультимасштабного программного комплекса, реализующего визуализацию в трехмерном пространстве сгенерированных структур аэрогелей, а также их трансфер в клеточно-автоматную модель на основе клеточного автомата Марголуса для изучения различных процессов (адсорбции, диффузии), а также получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

5. Проведена проверка адекватности разработанного программного комплекса и алгоритмов генерации для решения задач исследования процессов, возникающих при использовании аэрогелей.

6. Собранные экспертные данные по производству аэрогелей и разработанный компьютерный мультимасштабный комплекс по созданию цифровых двойников различных типов аэрогелей представляют собой обучающий этап для разработки системы искусственного интеллекта, с помощью которой будет решаться задача создания новых высокопористых материалов с заданными свойствами и характеристиками.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Cellular Automata Modeling of Three-Dimensional Chitosan-Based Aerogels Fibrous Structures with Bezier Curves. I. Lebedev, D. Lovskaya, M. Mochalova, I. Mitrofanov, N. Menshutina, July 2021, *Polymers* 13(15):2511, DOI:10.3390/polym13152511, Q1
2. A Cellular Automata Approach for the Modeling of a Polyamide and Carbon Aerogel Structure and Its Properties. N. Menshutina, I. Lebedev, E. Lebedev, P. Paraskevopoulou, I. Mitrofanov, October 2020, *Gels* 6(4):35, DOI:10.3390/gels6040035, Q2
3. Information System for Selection of Conditions and Equipment for Mammalian Cell Cultivation. N. Menshutina, E. Guseva, D. Batyrgazieva, I. Mitrofanov, February 2021, *Data* 6(3):23, DOI:10.3390/data6030023, Q2
4. Prediction of structure changes of organic-silica aerogels during pyrolysis. M. Gordienko, D. Belous, A. Tyrtysnikov, I. Mitrofanov, E. Lebedev, January 2017, *Computer Aided Chemical Engineering*, DOI:10.1016/B978-0-444-63965-3.50032-5 In book: 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (pp.181-186), Q3
5. Многоуровневое моделирование аэрогелей и их производства. Н. Меньшутина, Е. Лебедев, И. Митрофанов, А. Тыртышников, С. Иванов. *Сверхкритические флюиды, фундаментальные основы, технологии, инновации*, 2017. – С.124-126
6. Моделирование формирования наноструктур фрактального типа с учетом влияния условий проведения "золь-гель" процесса. Н. Меньшутина, А. Тыртышников, И. Митрофанов, Е. Лебедев, С. Иванов. *Сверхкритические флюиды, фундаментальные основы, технологии, инновации*, 2017. – С.256-257
7. Modelling of Aerogels Structures Using Intelligent System «AeroGen Structure». I. Mitrofanov, I. Malysheva, A. Kolnoochenko, N. Menshutina, January 2017 *Computer Aided Chemical Engineering*, DOI:10.1016/B978-0-444-63965-3.50080-5 In book: 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (pp.469-474), Q3
8. MiXCR: Software for comprehensive adaptive immunity profiling. D. Bolotin, S. Poslavsky, I. Mitrophanov, M. Shugay, D. Chudakov, April 2015, *Nature Methods* 12(5):380-1, DOI:10.1038/nmeth.3364, Q1
9. Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение #2018619419 // Модуль генерации структур нанопористых материалов с помощью алгоритма RW (SOFT) Авторы: Меньшутина Н.В., Митрофанов И.В., 6.08.2018
10. Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение #2018619418 // Модуль генерации структур нанопористых материалов с помощью алгоритма ВРСА (SOFT) Авторы: Меньшутина Н.В., Митрофанов И.В., 6.08.2018
11. Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение #2018619416 // Интерфейс модуля запуска генерации структур нанопористых материалов различными методами (SOFT) Авторы: Меньшутина Н.В., Митрофанов И.В., 6.08.2018
12. Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение #2018619225 // Модуль генерации структур нанопористых материалов с помощью алгоритма DLCA (SOFT) Авторы: Меньшутина Н.В., Митрофанов И.В., 2.08.2018