

УДК 535.433:539.26

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ НА ИНТЕРПРЕТАЦИЮ ДИФРАКТОГРАММ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЁНОК ИЗ ТОКАМАКА Т-10

В.С. Неверов¹, В.В. Волошинов², А.Б. Кукушкин¹, А.С. Тарасов²

¹*Институт физики токамаков НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

²*Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, Россия*

Проведён численный анализ влияния кластеризации молекул на ранее предложенную интерпретацию результатов дифрактометрии углеводородных плёнок, образованных внутри вакуумной камеры токамака Т-10. Моделирование кластеризации простых углеводородных молекул $C(D, H)_4$, $C_2(D, H)_4$, $C_6(D, H)_6$ и молекул на основе искривлённого графена (фуллерены и торoidalные нанотрубки) проведено методами молекулярной динамики с жёсткими фрагментами. Показано, что ранее неучтённые корреляции атомов $C-C$, $C-D(H)$ в аморфном углеводородном компоненте снижают расчётные значения интенсивности рассеяния в диапазоне значений модуля вектора рассеяния $5 < q < 20 \text{ nm}^{-1}$ за счёт гомогенизации рассеивающей среды на масштабах $\sim 1 \text{ nm}$. Учёт таких корреляций не влияет на дифрактограммы при $q > 20 \text{ nm}^{-1}$. Результаты указывают на необходимость введения в процедуру определения структурного состава плёнок, аналогичных таковым из токамака Т-10, кластеров, образованных налипанием Ван-дер-Ваальса углеводородных молекул на «графеновые» наночастицы. Это упростит задачу математической оптимизации до прежнего уровня сложности, но уже на расширенном ансамбле объектов и позволит рассчитывать дифрактограммы этих объектов на распределённых вычислительных ресурсах. Предложен модифицированный алгоритм идентификации структурного состава по результатам совместной рентгеновской и нейтронной дифрактометрии.

Ключевые слова: численное моделирование, оптимизационные методы, углеродные наноструктуры, рентгеновская дифракция, пылевые осадки, токамак.

INFLUENCE OF MOLECULAR CLUSTERING ON THE INTERPRETATION OF DIFFRACTOGRAMS OF HYDROCARBON FILMS FROM TOKAMAK T-10

V.S. Neverov¹, V.V. Voloshinov², A.B. Kukushkin¹, A.S. Tarasov²

¹*Tokamak Physics Institute NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia*

²*Institute for Information Transmission Problems (Kharkevich Institute) of Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

The influence of molecule clustering on the formerly suggested interpretation of diffraction patterns of hydrocarbon films, formed in the vacuum vessel of tokamak T-10, is analyzed numerically. The modeling of clustering of simple hydrocarbon molecules $C(D, H)_4$, $C_2(D, H)_4$, $C_6(D, H)_6$ and molecules composed of a curved graphene (fullerenes and toroidal nanotubes) is carried out with Rigid Body Molecular Dynamics method. It is shown that formerly neglected atomic correlations $C-C$, $C-D(H)$ in the amorphous hydrocarbon component decrease the calculated values of the scattered intensity in the range of scattering vector modulus $5 < q < 20 \text{ nm}^{-1}$ because of homogenization of scatters on the spatial scale of $\sim 1 \text{ nm}$. The allowance for these correlations does not change the diffraction patterns in the range $q > 20 \text{ nm}^{-1}$. The results suggest the necessity to introduce to the procedure of determining the structural content of the films, similar to those from tokamak T-10, the clusters formed by the Van der Waals adhesion of hydrocarbon molecules to “graphene” nanoparticles. This simplifies the mathematical optimization to the former level of complexity — but for an extended ensemble of objects — and enables one to calculate the diffraction patterns of these objects using the distributed computing resources. A modified algorithm of structural content identification on the basis of a joint x-ray and neutron diffractometry is suggested.

Key words: numerical modeling, optimization methods, carbon nanostructures, x-ray diffraction, dust deposits, tokamak.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена развитию расчётно-теоретической модели [1—7] для интерпретации результатов рентгеновской и нейтронной дифрактометрии углеродных наноматериалов, получаемых в электрических разрядах, в том числе в установках управляемого термоядерного синтеза. Как и ранее, разработанная методика применяется в интерпретации данных рентгеновской дифрактометрии углеводородных плёнок, осаждённых внутри вакуумной камеры токамака Т-10, проведённой на синхротронном источнике в НИЦ «Курчатовский институт».

Ранее обратная задача восстановления топологического состава широкого класса углеродных наноструктур в диапазоне размеров ~ 1 — 10 nm по рентгеновской дифрактометрии аморфных сред была сформулирована в [1—5] для широкого класса углеводородных плёнок с наночастицами из искривлённого графена в предположении малого влияния корреляции атомов водорода и углерода в аморфном углеводородном компоненте плёнки. Кроме учёта главного эффекта в дифракции рентгеновского излучения — интерференции излучения, рассеянного отдельными атомами в составе углеродных наночастиц в

плёнках с доминирующим присутствием углерода, учитывались также и другие каналы интерференции излучения: интерференции при рассеянии разными наноструктурами; интерференции излучения, рассеянного атомами углерода, дейтерия (водорода) и примесей, с излучением, рассеянным атомами наноструктур. Так, на примере регулярных и нерегулярных кластеров фуллеренов C_{60} было показано, что эффекты от кластеризации наноструктур снижают значения интенсивности рассеяния в малоугловом диапазоне за счёт гомогенизации среды на соответствующем пространственном масштабе и могут улучшить совпадение с экспериментом в области малых значений модуля вектора рассеяния q ($q < 5 \text{ нм}^{-1}$), не включённых в интерпретируемый диапазон. Здесь было показано, что ошибка от отбрасывания эффекта интерференции рассеяния разными наноструктурами (на примере фуллеренового кластера) и полностью аморфным углеродным компонентом (случайный ансамбль атомов) может быть ощутимой при $q < 20 \text{ нм}^{-1}$, однако главную роль играют интерференции рассеяния отдельными атомами аморфной среды между собой. Это значит, что в процедуре оптимизации (минимизации разности экспериментального и расчётного распределения рассеянного излучения по углам) вместо квадрата форм-фактора атома углерода следует подставлять модельную кривую рентгеновской дифракции аморфной углеродной среды конечной плотности, рассчитываемую тем же численным кодом XaNSoNS [6], которым рассчитывались и дифрактограммы углеродных структур. В итоге было показано, что для исследуемого типа плёнок указанные эффекты интерференции не влияют на наиболее вероятный структурный состав. Напомним, что нами был выбран тип плёнки, наиболее исследованный разными диагностиками, — однородные золотистые плёнки толщиной $\sim 20\text{—}30$ мкм и площадью поверхности чешуйки $\sim 0,5 \text{ см}^2$ с однородным по всей плёнке отношением $D/C \cong 0,5$ и $H/C \cong 0,1$ (см. подробнее [8—11]). Измерения рассеяния синхротронного рентгеновского излучения на этих плёнках в диапазоне значений модуля вектора рассеяния $q \sim 5\text{—}70 \text{ нм}^{-1}$ были интерпретированы путём решения задачи оптимизации на широком классе углеродных наноструктур (трубки, эллипсоиды, тороиды и половинные фрагменты всех этих структур) с учётом аморфного компонента и тяжёлых примесей. Показано, что широкие максимумы интенсивности на $q \sim 10, 30$ и 50 нм^{-1} могут быть обусловлены наноструктурами, образованными неплоским однослойным графеном, и соответствующими наиболее вероятными кандидатами оказываются тороиды типа предсказанных в [12, 13] размером 2—3 нм.

В работах [1—5] аморфная среда, в действительности представляющая собой совокупность углеводородных соединений, была представлена хаотичным ансамблем атомов. Однако влияние корреляции атомов в углеводородных кластерах так и оставалось неучтённым эффектом, и думалось, что его роль будет существенной только в диапазоне $q > 25 \text{ нм}^{-1}$, отвечающем малым корреляционным расстояниям ($< 0,25 \text{ нм}$).

В настоящей работе проведён численный анализ влияния корреляции расположения молекул в кластерах простых углеводородных молекул $C(D, H)_4$, $C_2(D, H)_4$, $C_6(D, H)_6$, что соответствует молекулам с sp^3 - и sp^2 -связями и с ароматическими кольцами, на ранее предложенную интерпретацию результатов дифрактометрии углеводородных плёнок, образованных внутри вакуумной камеры токамака T-10. Моделирование кластеризации углеводородных и углеродных молекул проведено методами молекулярной динамики с жёсткими фрагментами с помощью созданного численного кода. Анализ эффектов корреляции позволил нам сформулировать пути учёта эффектов кластеризации аморфного (в данном случае углеводородного) компонента для различных задач по восстановлению структурного состава широкого класса углеродных наноматериалов. Это, в свою очередь, потребовало модифицировать алгоритм [7] идентификации структурного состава по результатам совместной рентгеновской и нейтронной дифрактометрии.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим задачу кластеризации углеводородных молекул при фиксированном химическом составе углеводородных молекул в аморфном компоненте образца. За счёт сил Ван-дер-Ваальса такие молекулы могут формировать скопления (кластеры), а также взаимодействовать с другими структурными компонентами образца. Поэтому пространственное распределение таких молекул в образце не будет случайным. Для моделирования возможной «упаковки» (кластеризации) углеводородных молекул, а также аналогичных процессов с участием углеродных наноструктур, нами был создан численный код, в основе которого лежит метод молекулярной динамики с жёсткими фрагментами [14]. В этом методе мо-

лекулы рассматриваются как твёрдые тела, а разрыв и образование химических связей, а также изменение конфигурации (углов) этих связей запрещены. Для описания взаимодействия молекул для простоты нами использован парный атомный потенциал Леннарда—Джонса

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left[\left(\frac{R_{\text{opt}}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{\text{opt}}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

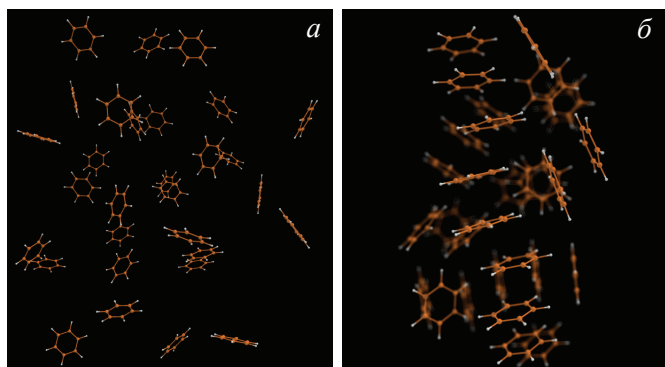


Рис. 1. Кластер из 30 молекул бензола в начале (а) и конце (б) МД-моделирования. На рисунке б добавлена глубина резкости для выделения на переднем плане расположенной вертикально группы из восьми молекул бензола, ориентированных параллельно друг другу. На заднем плане внизу видна расположенная горизонтально группа из пяти молекул бензола, ориентированных параллельно друг другу

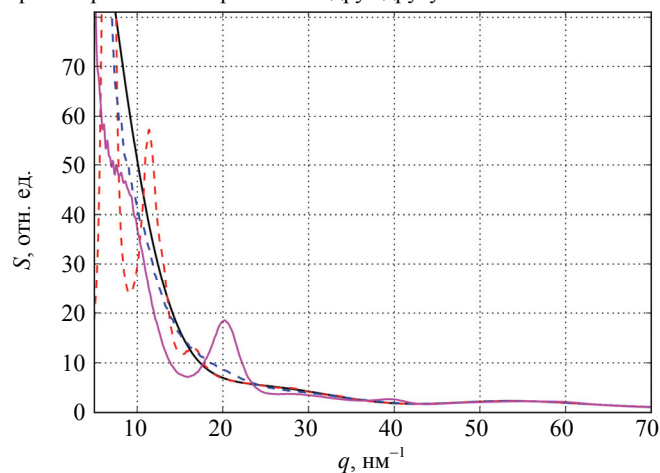


Рис. 2. Рентгенограммы кластера из 5000 молекул бензола в начале, промежуточной точке и конце МД-моделирования, для сравнения приведена порошковая (т.е. усреднённая по ориентации молекулы) рентгенограмма уединённых молекул бензола: — — — одиночная молекула C_6H_6 ; - - - — кластер C_6H_6 до МД-моделирования; - - - — кластер C_6H_6 на промежуточном шаге; — — — кластер C_6H_6 после МД-моделирования. Резкие пики на красной пунктирной кривой связаны с особенностями начального распределения молекул, случайного по их пространственной ориентации, но квазиупорядоченного по положению их центров

расстояния между молекулами. На рис. 2 показаны расчётные рентгеновские дифрактограммы таких кластеров, но уже из 5000 молекул бензола до и после МД-моделирования, а также на промежуточном шаге. Видно, что после МД-моделирования появляется пик на 20 nm^{-1} , отвечающий межплоскостному расстоянию $0,314 \text{ nm}$ между молекулами бензола, выстроенными в параллельных плоскостях.

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ НА ИНТЕРПРЕТАЦИЮ ДИФРАКТОГРАММ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЁНОК ИЗ ТОКАМАКА T-10

За основу нами были выбраны результаты оптимизации структурного состава исследуемых плёнок по критерию L_2 (минимизации суммы квадратов ошибки для всех точек по q) для плотности плёнок $1,4 \text{ г/см}^3$ (см. табл. в [3]). По результатам этой оптимизации в [3] был сконструирован модельный образец, в котором 81% всех атомов углерода находится в структурном компоненте (в основном в тороидальных

где r_{ij} — расстояния между атомами разных молекул (относительное положение атомов в составе одной молекулы жёстко фиксировано); R_{opt} — точка минимума; ϵ — глубина потенциальной ямы. Потенциал (1) обрезается на расстоянии $r_{ij} > 3 R_{\text{opt}}$.

Поскольку нас интересует стационарное решение динамической задачи, отвечающее минимуму потенциальной энергии, для ускорения получения результата был введён сток кинетической энергии. Для описания вращения твёрдых тел использовалось кватернионное представление [15]. Численный код был распараллелен при помощи программного интерфейса MPI (Message Passing Interface). Основные вычисления проводились на вычислительном кластере НРС2 НИЦ «Курчатовский институт».

Продемонстрируем работу численного кода на ансамбле из 30 молекул бензола (C_6H_6). На рис. 1, а показан такой ансамбль со случайной пространственной ориентацией молекул в начальный момент времени. На рис. 1, б показан этот же ансамбль после выполнения молекулярно-динамического моделирования (МД-моделирования) с заданным параметром $R_{\text{opt}} = 0,35 \text{ nm}$.

Видно, что соседние молекулы бензола выстраиваются в параллельных плоскостях, так как только при такой их взаимной ориентации условие минимума парной потенциальной энергии вида (1) $r_{ij} \sim R_{\text{opt}}$ будет выполнено для наибольшего количества пар атомов. Кроме того, наблюдается взаимное смещение молекул, подобное смещению графеновых листов в графите. Этот эффект также отвечает минимальной потенциальной энергии системы. Эффект имеет локальный характер из-за быстрого затухания потенциалов с увеличением

углеродных нанотрубок [12, 13], но также малая часть (~6%) в фуллереновых кластерах), а 19% — в аморфном компоненте, которая ранее моделировалась случайным набором атомов углерода. Здесь мы сконструировали модельные образцы, в которых аморфный углеродный компонент представлен углеводородными молекулами, и провели МД-моделирование кластеризации таких молекул как между собой, так и с углеродными структурами описанным способом. Нами были выбраны наиболее простые углеводородные молекулы $C(D, H)_4$, $C_2(D, H)_4$, $C_6(D, H)_6$. В качестве варьируемых параметров выступал как химический состав углеводородов, так и параметр R_{opt} из (1). Были рассмотрены два варианта возможного химического состава углеводородов. В первом варианте атомы углерода распределены по выбранным молекулам с равной вероятностью: $1/3$ в $C(D, H)_4$, $1/3$ в $C_2(D, H)_4$ и $1/3$ в $C_6(D, H)_6$. Доля молекул в аморфном компоненте равна 0,6, 0,3 и 0,1 соответственно. В таком варианте примерно 25% атомов D(H) остаются «не занятыми» в углеводородах, они добавлялись в образец уже после МД-моделирования в виде молекул D_2 и H_2 , как и атомы микропримесей. Во втором варианте атомы углерода распределены поровну между молекулами $C(D, H)_4$ и $C_2(D, H)_4$, и доля молекул в аморфном компоненте равна $2/3$ и $1/3$ соответственно. В таком варианте только 4% атомов D(H) «не заняты» в углеводородах. Для параметров R_{opt} также были рассмотрены два варианта. В первом варианте R_{opt} варьировался (в зависимости от типов взаимодействующих молекул) в диапазоне 0,17—0,3 нм, во втором варианте — в диапазоне 0,25—0,3 нм. Итого было рассчитано четыре варианта.

На рис. 3 показан вид модельного образца из 84,5 тыс. атомов после МД-моделирования и добавления молекул D_2 и атомов примесей с химическим составом углеводородов $C(D, H)_4$ (0,6), $C_2(D, H)_4$ (0,3), $C_6(D, H)_6$ (0,1) и параметром R_{opt} , варьируемым в пределах 0,25—0,3 А. Средняя массовая плотность такого образца составляет $1,1 \text{ г/см}^3$, однако в центральной части она несколько выше.

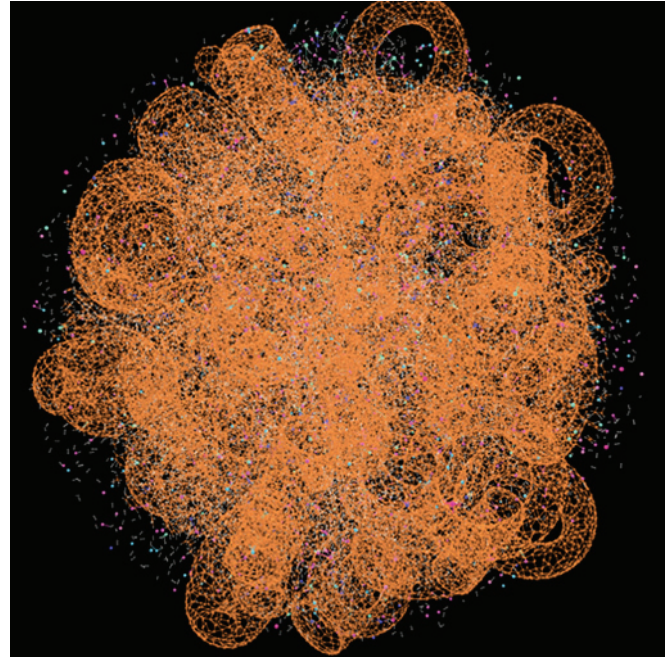


Рис. 3. Вид модельного образца из 84,5 тыс. атомов после МД-моделирования. Средняя массовая плотность $1,1 \text{ г/см}^3$ (плотность в центральной части выше). Углеводороды: $C(D, H)_4$ (0,6), $C_2(D, H)_4$ (0,3), $C_6(D, H)_6$ (0,1). Параметр R_{opt} варьируется в пределах 0,25—0,3 нм. Атомы разных элементов показаны разным цветом

На рис. 4 представлено сравнение расчётных рентгеновских дифрактограмм модельных образцов с разным химическим составом углеводородов и разными параметрами R_{opt} . Показаны рентгенограммы до и после МД-моделирования, что позволяет оценить её роль. Видно, что слишком маленький параметр $R_{opt} = 0,17$ нм приводит к увеличению значений интенсивности рассеяния на $q < 7 \text{ нм}^{-1}$ (на графиках эта об-

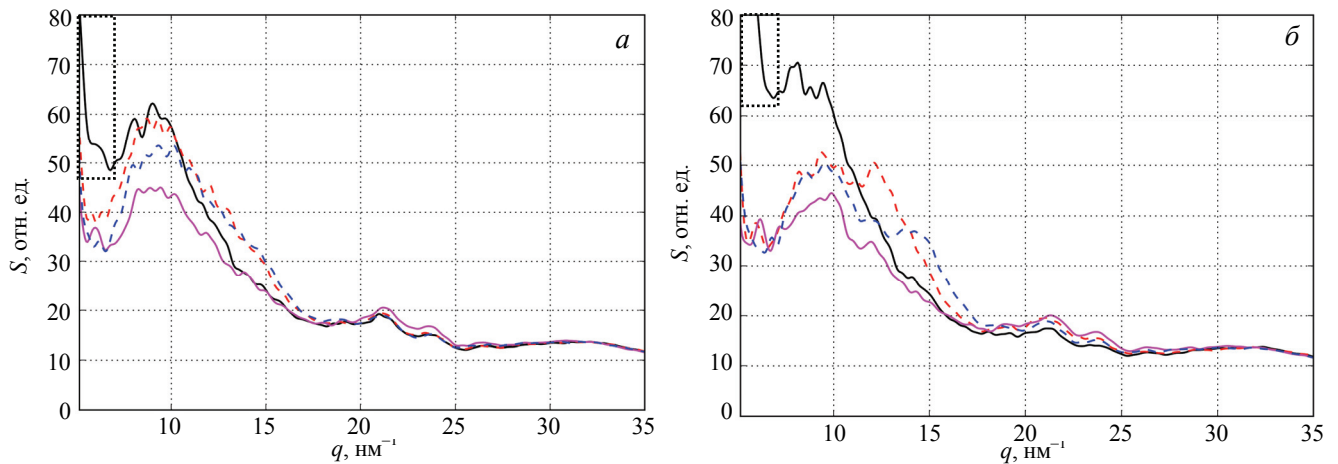


Рис. 4. Сравнение расчётных рентгеновских дифрактограмм модельных образцов с разным химическим составом углеводородов: *a* — $C(D, H)_4$ (0,6), $C_2(D, H)_4$ (0,3), $C_6(D, H)_6$ (0,1); *б* — $C(D, H)_4$ (2/3), $C_2(D, H)_4$ (1/3), и разными параметрами R_{opt} . Показаны рентгенограммы: до (---) и после (—) МД-моделирования для $R_{opt} = 0,17$ —0,3 нм и (--- и —) для $R_{opt} = 0,25$ —0,3 нм соответственно

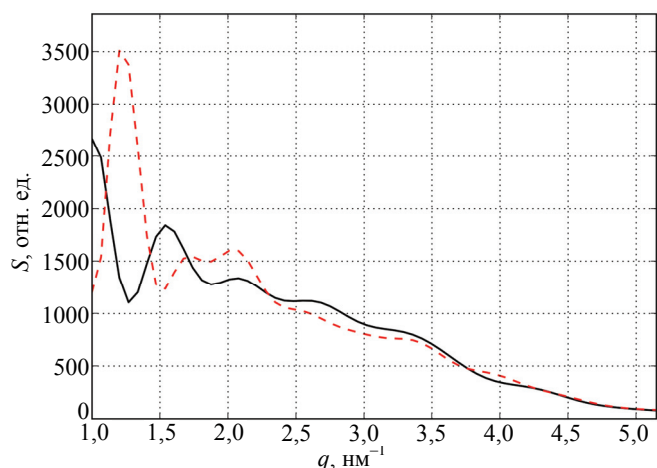


Рис. 5. Зависимость расчётной малоугловой рентгеновской дифрактограммы от размера модельного образца с химическим составом углеводородов $C(D, H)_4$ (2/3), $C_2(D, H)_4$ (1/3) и $R_{opt} = 0,17$ нм: — 84 500 атомов, - - - 42 250 атомов

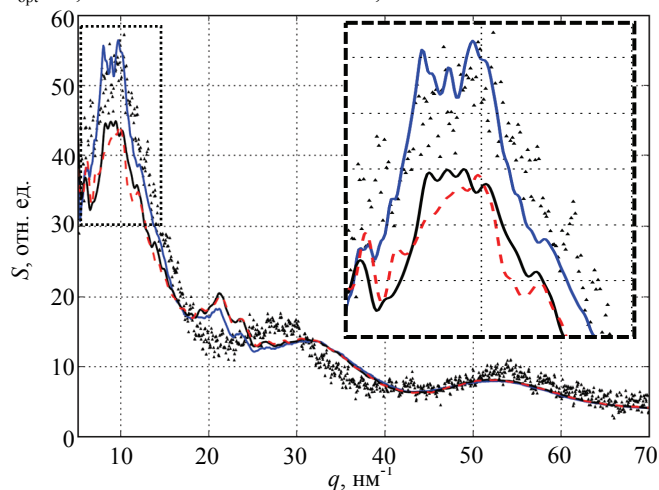


Рис. 6. Сравнение расчётных рентгеновских дифрактограмм модельных образцов с разным химическим составом углеводородов (— 60% $C(D, H)_4$, 30% $C_2(D, H)_4$, 10% $C_6(D, H)_6$; - - - 67% $C(D, H)_4$, 33% $C_2(D, H)_4$) и умеренной кластеризацией ($R_{opt} = 0,25$ — $0,3$ нм) с расчётной дифрактограммой образца без учёта корреляций C—D(H) (— см. рис. 9 в [3]) и с экспериментальной рентгенограммой углеводородных плёнок из токамака Т-10 (· · ·)

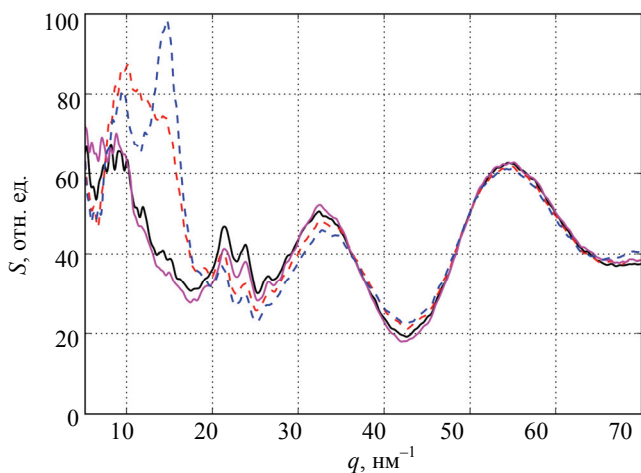


Рис. 7. Сравнение расчётных нейтронных дифрактограмм модельных образцов с разным химическим составом: $C(D, H)_4$, $C_2(D, H)_4$, $C_6(D, H)_6$ до (- - -) и после (—) МД-моделирования; $C(D, H)_4$, $C_2(D, H)_4$ до (- - -) и после (—) МД-моделирования

ласть отмечена пунктирным прямоугольником), что вызвано образованием локальных кластеров углеводородных молекул с высокой плотностью.

То, что данный эффект не может быть убран рассмотрением образцов большего размера, показано на рис. 5, где приведены малоугловые дифрактограммы образцов с отличающимся вдвое числом атомов. Видно, что различия в дифрактограммах, связанные с увеличением размера образца, ощутимы лишь при $q < 3,5$ nm^{-1} . Модельные кривые при $q < 7$ nm^{-1} для сильно и неоднородно кластеризованных образцов с $R_{opt} = 0,17$ нм резко отличаются от экспериментальных данных. Отсюда следует, что такая сильная и неоднородная кластеризация отсутствует в исследуемых плёнках. Наличие менее сильной и более однородной кластеризации ($R_{opt} = 0,25$ нм) вполне совместимо с экспериментальными данными, поэтому далее будем рассматривать только такую кластеризацию.

На рис. 6 показано сравнение расчётных рентгеновских дифрактограмм модельных образцов с разным химическим составом углеводородов и параметром $R_{opt} = 0,25$ — $0,3$ нм с расчётной дифрактограммой образца без учёта корреляций C—D(H) и с экспериментальной рентгеновской дифрактограммой углеводородных плёнок из токамака Т-10. Новые расчётные кривые довольно близки к эксперименту, но всё же дают более низкий основной пик — $q \sim 10$ nm^{-1} (на графике эта область увеличена), что вызвано гомогенизацией рассеивающей среды на масштабе ~ 1 нм. Это означает возможность небольшого изменения наиболее вероятного структурного состава исследуемых плёнок при последовательном учёте изучаемых эффектов корреляции в задаче математической оптимизации. Отметим, что учёт наиболее простых углеводородных молекул и их кластеризации не изменил дифрактограмм в области пиков на $q \sim 30$ nm^{-1} и $q \sim 55$ nm^{-1} , ответственных за пространственные корреляции атомов в графене.

И наконец, проиллюстрируем учёт эффектов корреляции для спектров нейтронного рассеяния на модельном образце. Сравнение расчётных нейтронных дифрактограмм модельных образцов с разным химическим составом углеводородов показано на рис. 7. Расчёты спектров нейтронного рассеяния необходимы для идентификации структурного состава аморфных углеродных наноматериалов по результатам совместной рентгеновской и нейтронной дифрактометрии. Алгоритм такой идентификации был разработан в [7].

Как и в случае рентгеновских дифрактограмм, на нейтронных виден эффект понижения интенсив-

ности рассеяния, обусловленный гомогенизацией среды на пространственном масштабе $\sim 1 \text{ нм}^{-1}$ и связанный с налипанием Ван-дер-Ваальса углеродных молекул на «графеновые» наночастицы. Этот эффект усилен ещё и тем, что атомы C и D не различимы для нейтронного рассеяния из-за близких сечений рассеяния.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛГОРИТМ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РЕНТГЕНОВСКОЙ И НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Здесь мы кратко опишем два возможных направления модификации алгоритма идентификации структурного состава углеродистых наноматериалов по результатам совместной рентгеновской и нейтронной дифрактометрии, разработанного в [7].

Первое направление модификации алгоритма [7] подсказано полученными результатами. Они указывают на необходимость введения в процедуру определения структурного состава плёнок, аналогичных таковым из токамака T-10, кластеров, образованных налипанием Ван-дер-Ваальса углеводородных молекул на «графеновые» наночастицы. Это необходимо для практической реализуемости расчётов, осуществляющих математическую оптимизацию восстановления структурного состава плёнок. Такого рода процедура — введение в массив кандидатных объектов новых, более сложных объектов, составленных из первичных кандидатных объектов, уже использовалась нами: при интерпретации дифрактограмм плёнок из токамака T-10 были дополнительно учтены кластеры молекул фуллерена [3]. Кроме того, эффекты интерференции излучения, рассеянного атомами аморфного компонента, были учтены следующим путём: в процедуре оптимизации интенсивность углеродного фона и фона от примесей, подставляемого в виде квадратов форм-факторов соответствующих уединённых атомов, была заменена на интенсивность рассеяния аморфной углеводородной средой конечной плотности с примесями для различных значений этой плотности в диапазоне, подсказанном имеющимися экспериментальными данными. На нынешнем этапе, когда нами проводится более точное описание возможной структуры аморфного компонента, уместно дополнить состав кандидатных структур следующими комплексными объектами:

- кластерами углеводородных молекул с разной степенью слипания молекул в кластере;
- кластерами, образованными налипанием углеводородных молекул на «графеновые» наночастицы, с разной степенью прилипания Ван-дер-Ваальса углеводородных молекул к «графеновой» наночастице.

Здесь различие в степени слипания/прилипания характеризуется параметрами модельных потенциалов взаимодействия атомов, находящихся в различных жёстких молекулах. Эффекты вариации таких параметров были показаны в терминах вариации параметра R_{opt} .

Такой подход необходим для линеаризации задачи математической оптимизации с дополнительным учётом новых корреляций. Он позволит избежать радикального усложнения и массово рассчитывать дифрактограммы кандидатных объектов на распределённых вычислительных ресурсах, как и до введения дополнительного учёта новых корреляций.

Второе направление модификации алгоритма [7] связано с совершенствованием процедуры оптимизации. Задача совместной оптимизационной идентификации структурного состава образца по данным двух экспериментов, а именно рентгеновской и нейтронной дифрактометрии, оказалась невыпуклой задачей (для каждого из трёх критериев оптимизации в [7]) из-за наличия билинейных ограничений с участием дополнительной переменной t , имеющей смысл неизвестного отношения масс вещества, давших вклад в кривые рассеяния в двух экспериментах (см. условия (7) в [7]). Для таких задач непосредственное применение пакетов численных методов нелинейной оптимизации, например, IPOPT, вообще говоря, позволяет найти только локальные минимумы погрешностей. Поэтому для поиска приближенного решения (с заданной заранее точностью по значению целевой функции) предложен алгоритм типа ветвей-и-границ, т.е. задача оптимизационной идентификации трактовалась как задача глобальной оптимизации. Ветвление алгоритма производится по интервалам значений скалярной переменной t . Благодаря тому, что при фиксированном значении t задачи являются либо линейными (для L_1 и L_{inf} , см. в [7] уравнения (8) и (10) соответственно), либо выпуклыми квадратичными (для L_2 , см. в [7] уравнение (9)), поиск приближенно оптимальных решений может проводиться в результате параллельного решения набора задач для динамически формируемого набора значений параметра t . Для оценки точности нахождения оптимума следует использовать стандартный приём релаксации билинейных соотношений линейными неравенствами и формирования оценочных, уже выпуклых задач для всё более коротких интервалов значений t . Решение этих оценочных задач также проводится параллельно.

Данный алгоритм реализован на языке оптимизационного моделирования AMPL. Для распараллеливания решения независимых задач на многоядерном сервере применяется утилита parallel, <http://www.gnu.org/software/parallel>. Решение задач линейного программирования проводится пакетом CLP, <https://projects.coin-or.org/Clp>, а квадратичных — пакетом IPOPT, <https://projects.coin-or.org/Ipopt>.

На основе указанной реализации алгоритма средствами программного инструментария Mathcloud, www.mathcloud.org, создан Веб-сервис. Он позволяет либо удалённо использовать алгоритм непосредственно из браузера (задавая значение весового коэффициента K , точность минимизации критериев и другие параметры), либо интегрировать его в составные вычислительные сценарии, выполняемые системой управления заданиями Mathcloud. Результаты использования прототипа распределённого программного комплекса для идентификации наноструктурного (в диапазоне 1—10 нм) состава углеродистых наноматериалов по результатам совместной рентгеновской и нейтронной дифрактометрии в режиме автоматического выполняемого вычислительного сценария будут представлены в последующих работах.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведён численный анализ влияния корреляции атомов в углеводородных кластерах простых углеводородных молекул $(C(D, H)_4, C_2(D, H)_4, C_6(D, H)_6)$ на ранее предложенную интерпретацию результатов рентгеновской дифрактометрии углеводородных плёнок, образованных внутри вакуумной камеры токамака Т-10. Для моделирования кластеризации углеводородных и углеродных молекул нами создан численный код, позволяющий находить различные пространственные конфигурации групп молекул при сохранении структур каждой молекулы в кластере. Для этого использован так называемый метод молекулярной динамики с жёсткими фрагментами.

Такой код воспроизводит ожидаемые эффекты, например, слипание бензольных колец параллельно друг другу (см. рис. 1, 2), и позволяет получить новые структурные образования при взаимодействии «графеновых» наночастиц, возможное присутствие которых в исследуемых плёнках показано предыдущим анализом, с углеводородными молекулами. Показано, что эти эффекты видны на дифрактограммах. Так, прослежен эффект гомогенизации среды вокруг «графеновых» наночастиц при прилипанию Ван-дер-Ваальса углеводородов к «графеновым» наночастицам и ослаблении пика рентгеновского рассеяния на $q \sim 10 \text{ нм}^{-1}$, отвечающего размеру наиболее представленных наночастиц (см. рис. 4, 6).

Сравнение расчётных рентгеновских дифрактограмм для модельного образца (см. рис. 3), отвечающего наиболее вероятному структурному составу без учёта изучаемых эффектов корреляции, показало, что рассмотренные кандидаты на структурный состав аморфного компонента образца не должны иметь сильную локальную кластеризацию, поскольку таковая давала бы сильные пики на $q \sim 5 \text{ нм}^{-1}$, которых нет в экспериментальных данных (см. рис. 4, область, отмеченная пунктиром). Нами проверено, что эти пики не связаны с конечностью размера самого модельного образца (см. рис. 5). Расчётные кривые для умеренной кластеризации кандидатных углеводородов довольно близки к эксперименту, но всё же дают более низкий основной пик на $q \sim 10 \text{ нм}^{-1}$ (см. рис. 6, увеличенная область), что для этого типа плёнок означает, во-первых, отсутствие сильной кластеризации молекул на масштабе несколько нанометров и, во-вторых, возможность небольшого изменения наиболее вероятного структурного состава при последовательном учёте изучаемых эффектов корреляции в задаче математической оптимизации.

Анализ указанных эффектов позволяет нам сформулировать пути учёта кластеризации аморфного (в данном случае углеводородного) компонента в более широком диапазоне флуктуаций неоднородности на масштабе ~ 1 —10 нм для различных задач по восстановлению структурного состава широкого класса углеродных наноматериалов. Результаты указывают на необходимость введения в процедуру определения структурного состава плёнок, аналогичных таковым из токамака Т-10, кластеров, образованных налипанием Ван-дер-Ваальса углеводородных молекул на «графеновые» наночастицы, что упростит задачу математической оптимизации до прежнего уровня сложности, хотя и на расширенном ансамбле объектов, и позволит рассчитывать дифрактограммы этих объектов на распределённых ресурсах.

Для обоснованного решения задачи идентификации наноструктурного (в диапазоне 1—10 нм) состава углеродистых наноматериалов по результатам совместной дифрактометрии потребовалась модификация алгоритма [7]. Этот модифицированный алгоритм использовался при создании прототипа распределённого программного комплекса, реализующего сценарий совместного численного анализа результатов обоих экспериментов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» П.В. Минашину, В.А. Ранцеву-Картину и П.А. Сдвиженскому за помощь в работе, Б.Н. Колбасову и А.А. Сковороде — за детальный анализ статьи, А.Е. Городецкому, Н.Ю. Свечникову, В.Г. Станкевичу и Ю.М. Гаспаряну — за полезные обсуждения. Авторы также благодарны А.П. Афанасьеву за поддержку сотрудничества между НИЦ «Курчатовский институт» и Центром грид-технологий и распределённых вычислений (<http://dcs.isa.ru>) ИППИ РАН и О.В. Сухорослову — за техническую поддержку в работе с вычислительной инфраструктурой MathCloud.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 12-07-00529-а и № 13-07-00987). Основные расчёты выполнены на вычислительных ресурсах Многофункционального вычислительного кластера (МВК) НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kukushkin A.B., Neverov V.S., Marusov N.L., Semenov I.B., Kolbasov B.N., Voloshinov V.V., Afanasiev A.P., Tarasov A.S., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V., Chernozatonskii L.A. — Chem. Phys. Lett., 2011, vol. 506, p. 265.
2. Неверов В.С., Кукушкин А.Б., Марусов Н.Л., Семёнов И.Б., Волошинов В.В., Афанасьев А.П., Тарасов А.С., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2010, вып. 1, с. 7.
3. Неверов В.С., Кукушкин А.Б., Марусов Н.Л., Семёнов И.Б., Волошинов В.В., Афанасьев А.П., Тарасов А.С., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 1, с. 13.
4. Chernozatonskii L.A., Neverov V.S., Kukushkin A.B. — Phys. B: Cond. Matter., 2012, vol. 407, p. 3467.
5. Волошинов В.В., Неверов В.С. — Информационные технологии и вычислительные системы, 2011, т. 4, с. 10.
6. Неверов В.С. — Современные проблемы науки и образования, 2013, т. 6, с. 3 (<http://online.rae.ru/1349>).
7. Neverov V.S., Voloshinov V.V., Kukushkin A.B., Tarasov A.S. — Preprint ArXiv, Computational Physics (physics.comp-ph), 2013, <http://arxiv.org/abs/1301.3418>.
8. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Свечников Н.Ю., Смирнов В.П., Станкевич В.Г., Химченко Л.Н. — Успехи физических наук, 2010, т. 80, № 10, с. 1055.
9. Станкевич В.Г., Свечников Н.Ю., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А. и др. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 1, с. 3.
10. Кислов А.Я., Сковорода А.А., Спицын А.В. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2010, вып. 2, с. 19.
11. Kolbasov B.N., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Neverov V.S., Kukushkin A.B., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Sukhanov L.P., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Rajarathnam D., Khimchenko L.N. — J. Nucl. Mater., 2011, vol. 415, p. S266.
12. Chernozatonskii L.A. — Phys. Lett. A, 1992, vol. 170, p. 37.
13. Gal'pern E.G., Stankevich I.V., Chistyakov A.L., Chernozatonskii L.A. — Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostr., 1994, vol. 2(1), p. 1.
14. Ciccotti G., Ryckaert J.P. — Computer Physics Reports, 1986, vol. 4(6), p. 346.
15. Rapaport D.C. — J. Comp. Phys., 1985, vol. 60, p. 306.



Владислав Сергеевич Неверов, н.с., к.ф.-м.н.; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Владимир Владимирович Волошинов, заведующий лабораторией, к.ф.-м.н.; Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, 127994, Москва, Большой Каретный пер., д. 19, стр. 1, Россия



Александр Борисович Кукушкин, в.н.с., д.ф.-м.н., лауреат премий им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия
kuka@nfi.kiae.ru



Алексей Сергеевич Тарасов, с.н.с., к.ф.-м.н.; Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, 127994, Москва, Большой Каретный пер., д. 19, стр. 1, Россия

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2013 г.

Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 1, с. 62—69.