

メソスケールシミュレーションによる 緩衝材の特性評価に関する研究

2021年度研究打ち合わせ

岡山大学 学術研究院 環境生命科学学域
木本 和志

2022/01/14(金), オンライン

経緯：粘土含水系の粗視化MD(CG-MD)

- 粗視化分子動力学法(CGMD: coarse-grained MD) プログラムの開発（～2017年）
- 水分移動を考慮したCGMD法(2018年)
 - 水和水分布を計算の過程更新
 - 水分配置はモンテカルロ(MC)法で更新
 - 全水分量一定
 - MC法では分子間相互作用ポテンシャルエネルギーのみを考慮
- 組織構造解析（2019年）
 - XRDパターン、動径分布関数、間隙分布マップの作成
 - 組織構造の定量的な比較、積層数の評価が目的
 - 実測値との比較に向けた準備として実施
- 系外との水分の授受を考慮した解析（2020年）
 - 化学ポテンシャル一定条件での計算
 - 粘土の吸水能は水とエネルギーによって表現
 - 温度、体積、化学ポテンシャル一定条件の計算→水分量、圧力（膨潤圧）が求まる

まとめと課題(昨年度打合せ資料より)

- 粘土含水系の組織形成シミュレーションにおいて水分量を変化させることができるようCGMD法の拡張を行った
- ここでは、運動方程式を積分する途上で、指数関数を用いてモデル化した水和エネルギーを考慮したモンテカルロ法で、水分の状態更新を行った。
- このような方法で定積、定温、化学ポテンシャル一定の条件で粘土含水系の緩和シミュレーションを行ったところ、化学ポテンシャルが小さいときには吸水による膨潤圧が発生し、化学ポテンシャルが大きいときには脱水により圧力の低下と組織構造の有意な変化が生じることが確認された。

- 1 • 今後は、水和エネルギーの詳細なモデル化を行うことが今後の課題となる。
- 2 • 特に、ナトリウム型モンモリロナイトの膨潤挙動を再現できる水和エネルギーモデルを開発することが重要となる。
- 3 • 分子間相互作用に関するポテンシャルエネルギーと水和エネルギーの比率を正確に評価することや、CGMD法における温度と物理的な温度の対応をつけることも、今後膨潤圧や弾性係数を実測値と比較する上で解決すべき課題となる。

今年度の取り組み

- 水分量の変化を許容したCGMD法
(膨潤挙動のシミュレーションに向けた解析技術の開発)
- 温度、体積/圧力、化学ポテンシャル一定での緩和計算
- 水和エネルギーのモデル化(スメクタイトを想定)
- 計算例：水和エネルギーに応じて、どのような膨潤状態が現れるかを調べる

報告内容

- CGMD法の概要
- 温度、圧力、化学ポテンシャル一定条件での計算
- 水和エネルギーモデル
- 数値解析例
 - 初期モデルの作成
 - 温度、体積、化学ポテンシャル一定での緩和
 - 膨潤状態の頻度分布
- まとめと課題

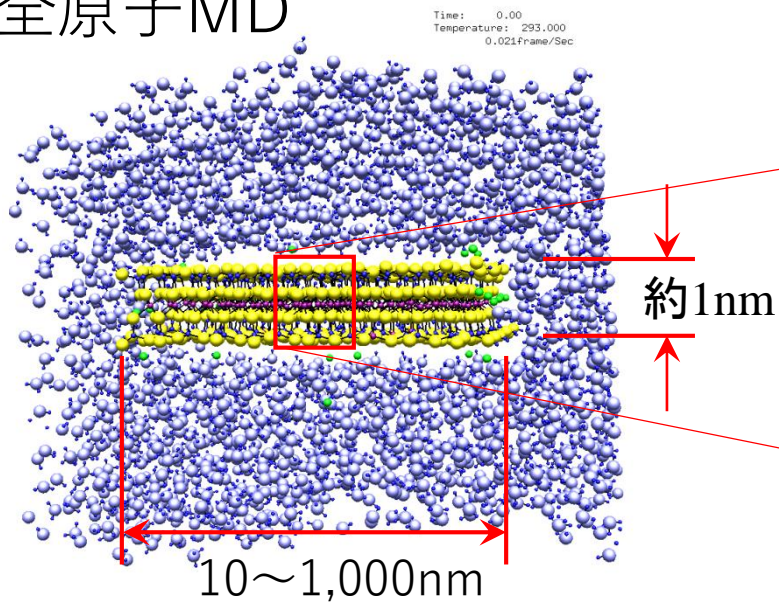
MD と CG-MD

	粒子	粒子間相互作用力	対象スケール	解析対象
全原子MD	原子	原子間相互作用力	数分子程度	粘土層間での 物理化学現象
粗視化MD	粘土分子の 単位格子 + 水和水	粗視化粒子間力	数100分子程度	粘土含水系の水理、 力学挙動や 組織構造

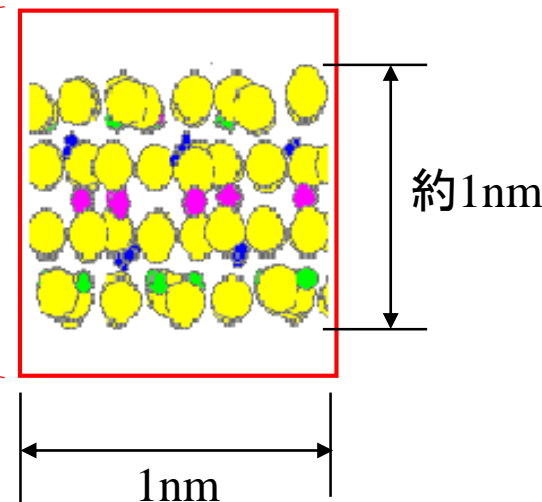
粗視化MD法(諸留、河村の方法)

S. Morodome, "On swelling behavior of montmorillonite with various exchangeable cations and structures of montmorillonite-water system", PhD Thesis submitted to Tokyo Institute of Technology (2009).

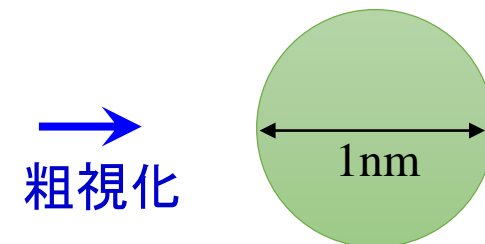
全原子MD



粘土分子の単位構造



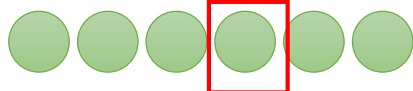
粗視化粒子



質量: $m = 2.468 \times 10^{-24}$ [kg]

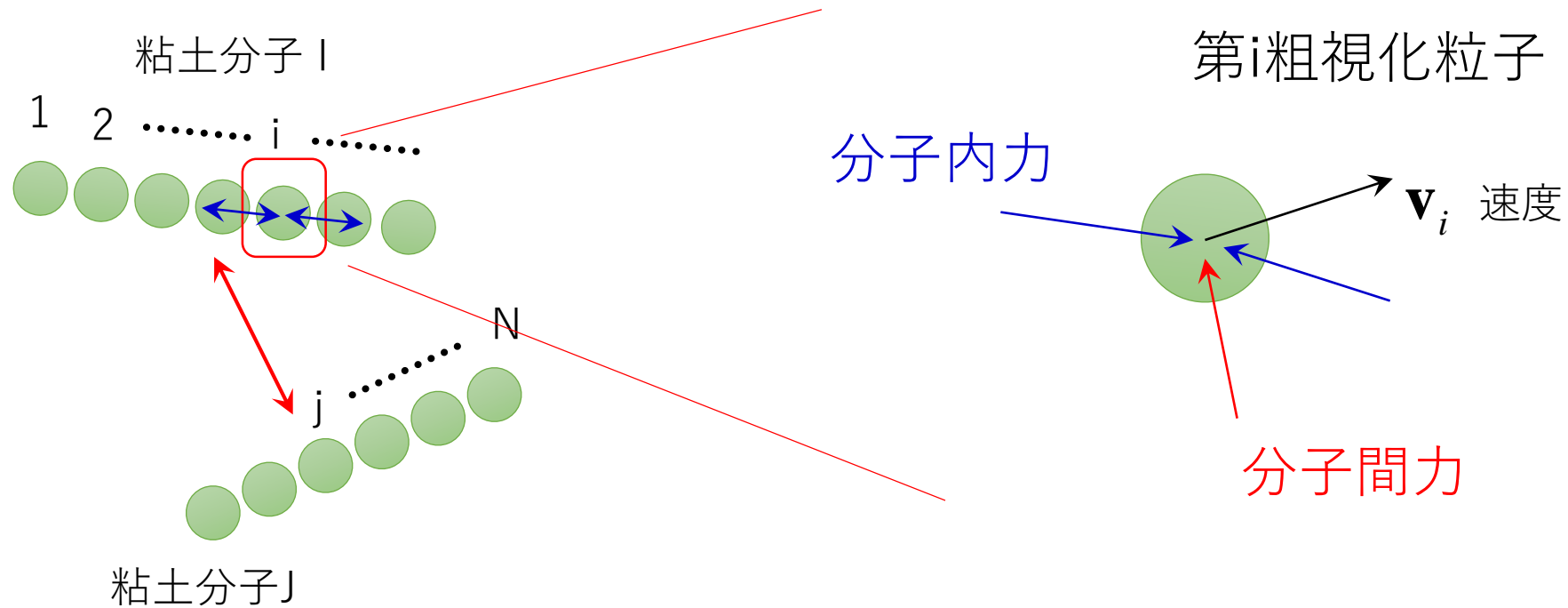
一つの粒子で表現
(内部構造を無視)

粗視化



粗視化粒子を連結して粘土分子を表現

粗視化粒子に作用する力



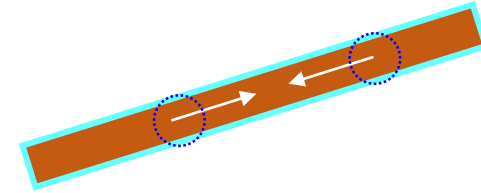
分子間力、分子内力を与えれば、粗視化粒子の運動を計算できる

粗視化粒子間の相互作用

粒子間相互作用力

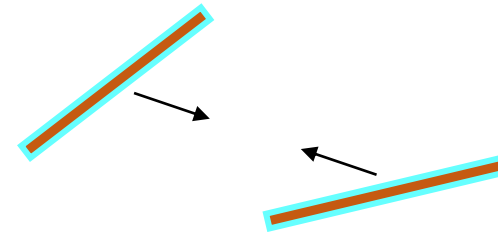
- 分子内相互作用：

⇒ 隣接する粒子を線形バネで結合



- 分子間相互作用：

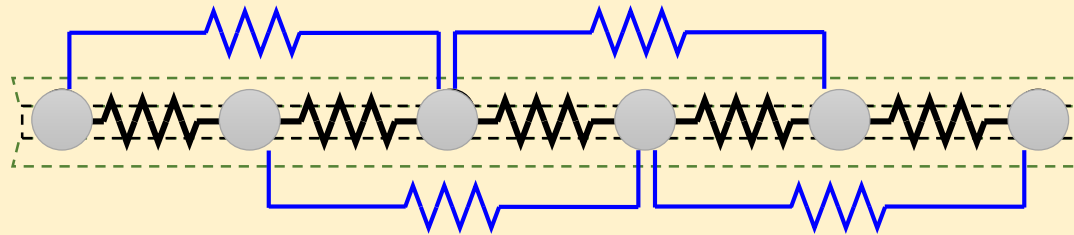
⇒ レナード-ジョーンズポテンシャルで表現



バネ定数等のパラメータは全原子MD計算結果から決定

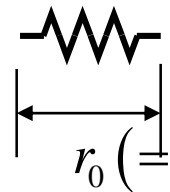
分子内相互作用力

-近接粒子を線形バネで結合-



● : 粗視化粒子 (= 単位構造)

- 最近接粒子間の結合



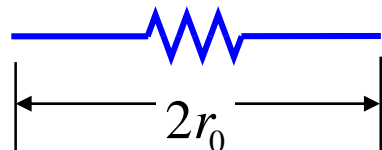
バネ定数 $k_1 (= 2,000 [\text{N/m}])$



軸方向の剛性を付与

← 全原子MDより

- 第二近接粒子間の結合



バネ定数 $k_2 (= 4,000 [\text{kg/s}^2])$



曲げ剛性を付与

← 全原子MDより

分子間相互作用

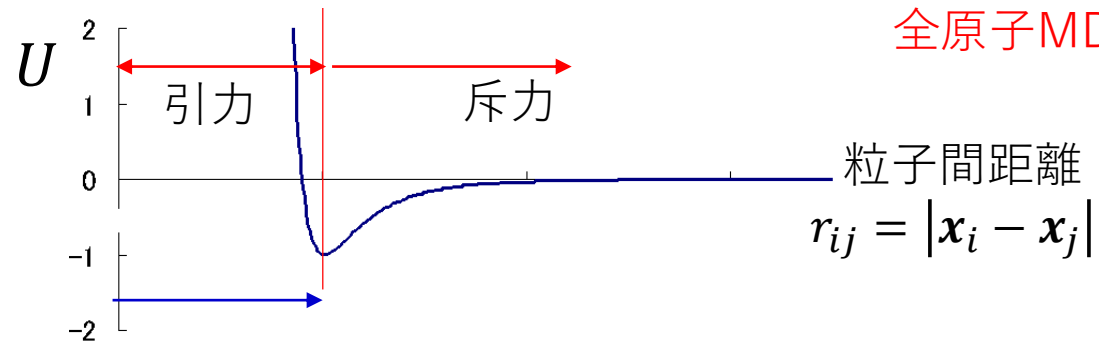
- 全ポテンシャルエネルギー

$$U_{LJ} = \sum_{i \neq j}^n U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma)$$

- Lenard-Jonesポテンシャル U

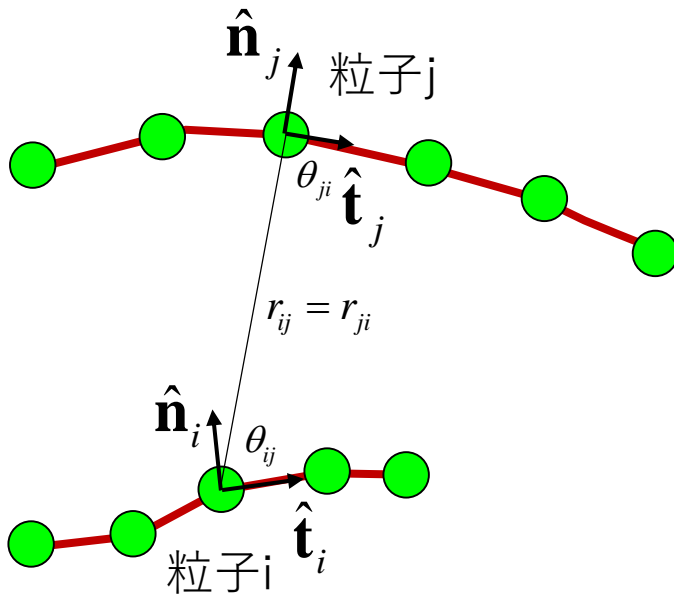
$$U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, (\epsilon = 1.0 \times 10^{-19} [\text{Nm}])$$

全原子MDより

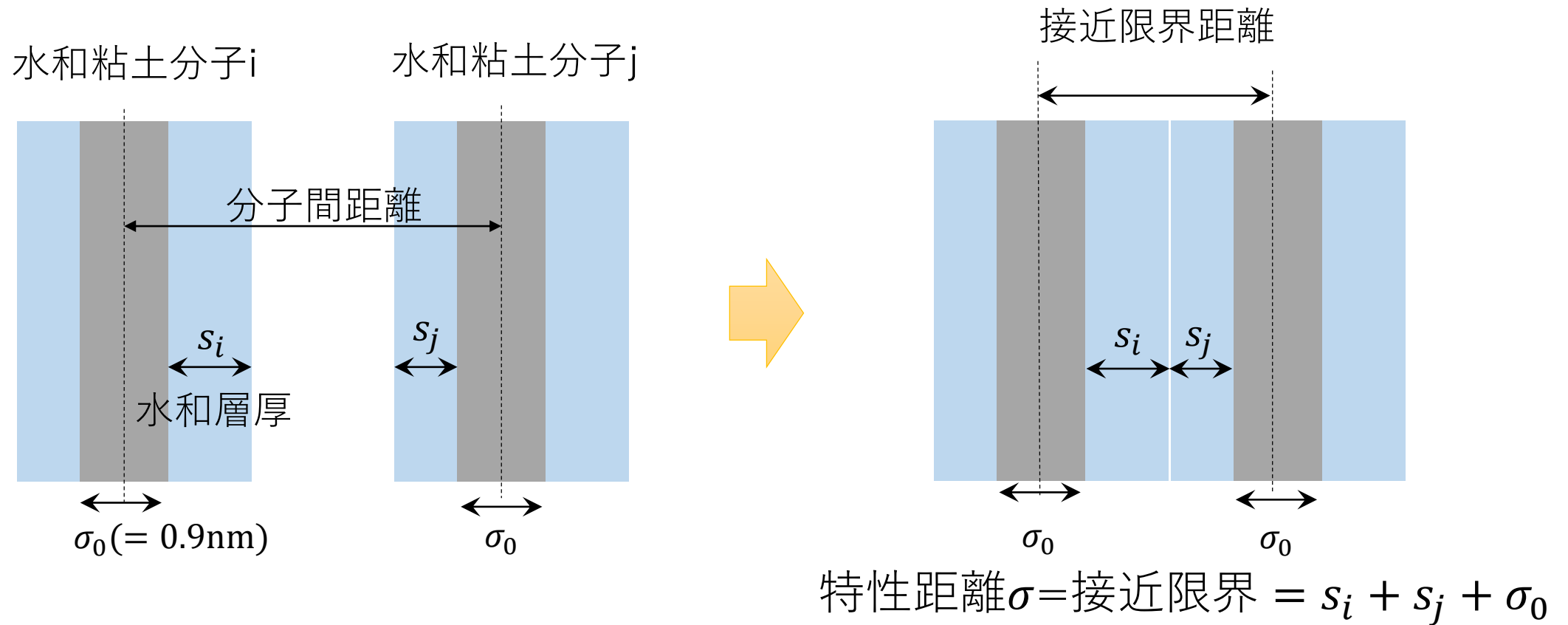


σ : 特性距離

\simeq 粒子の接近限界 \rightarrow 水分量を表すパラメータ



水分量を表す変数



膨潤層数	0	1	2	3
特性距離 σ [nm]	0.9	1.2	1.5	1.8

粗視化粒子毎に水和層厚(s_i)を設定して特性距離を計算

粗視化粒子系のエネルギー(水分量による変化)

全エネルギー：

$$F = U_{LJ} + U_{hyd} + U_N$$

分子間相互作用

水和エネルギー

水分を浸透
させるための
エネルギー

水分量の変化： $s_i \rightarrow s_i + \Delta s_i$

エネルギー増分：

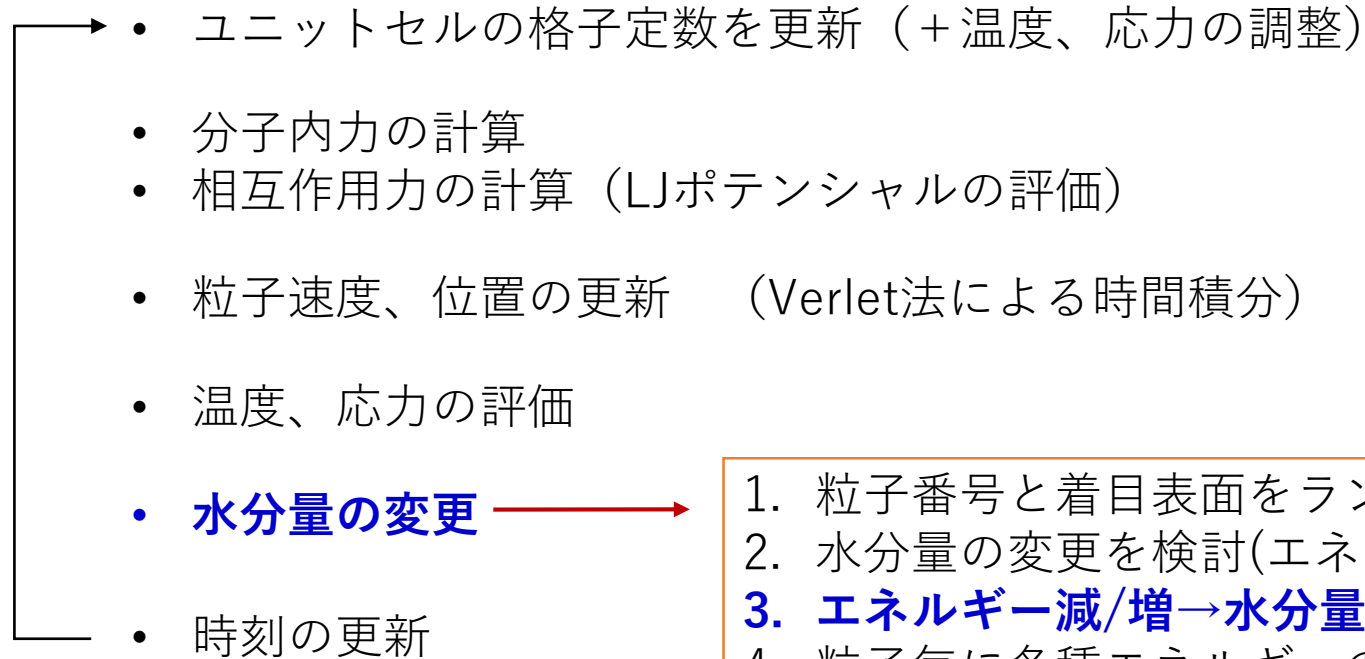
$$\Delta F = \Delta U_{LJ} + \Delta U_{hyd} + \mu \Delta N$$

化学ポテンシャル

大域的に $\Delta F < 0$ の方向へ水分状態を推移させる

CGMD法プログラム

- 計算開始：
初期位置、初期速度、ユニットセルを設定



終了

水分量の変更(MC法)

1. 水分量の変化を**仮定** : $s_i \rightarrow s_i + \delta s_i$

2. エネルギーの変化を計算 : $F \rightarrow F + \delta F$

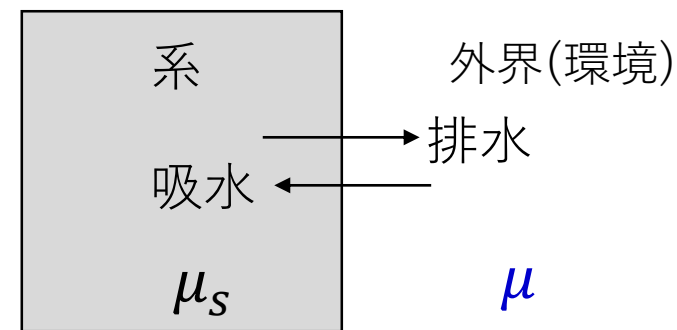
$$\delta F = \underbrace{\delta U_{LJ}}_{\text{分子配置}} + \underbrace{\delta U_{hyd}}_{\text{水和}} + \underbrace{\mu \delta N}_{\text{水分量}}$$

化学ポテンシャル

3. 確率的 P で水分量変化を受け入れ :

$$P = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{\delta F}{k_B \tilde{T}} \right) \right\}$$

k_B : ボルツマン定数、 \tilde{T} : 温度



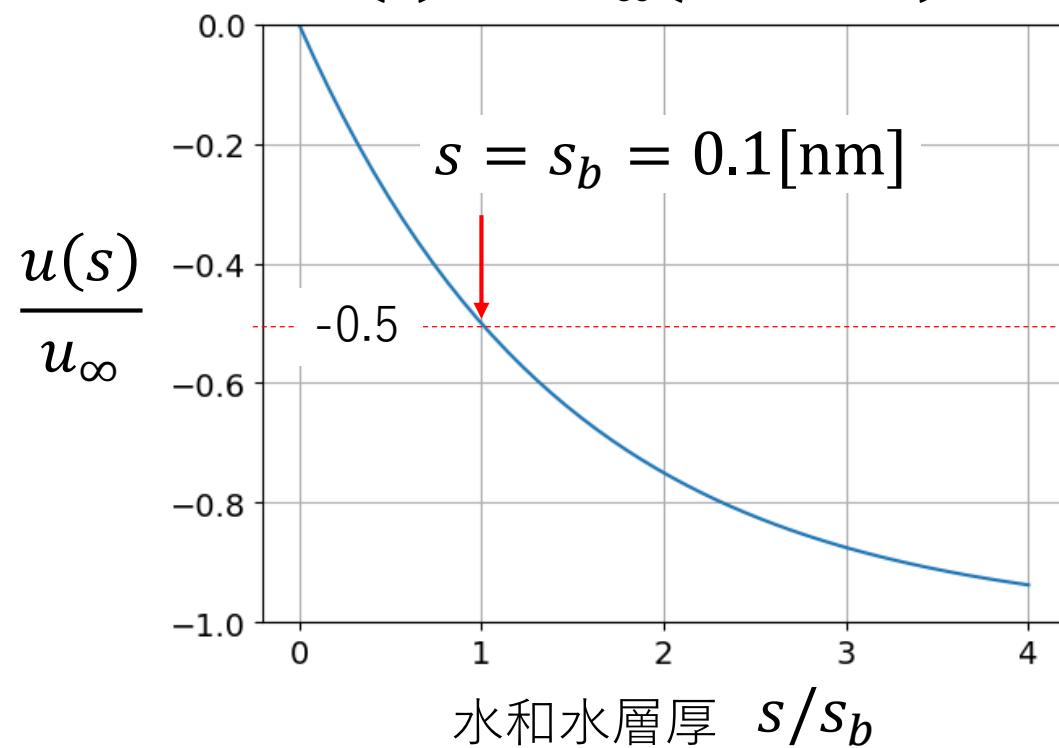
非平衡: $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸水: } \mu_s < \mu \\ \text{排水: } \mu_s > \mu \end{array} \right.$

平衡: $\mu_s = \mu$

水とエネルギーモデル (昨年)

粗視化粒子あたりの水とエネルギー

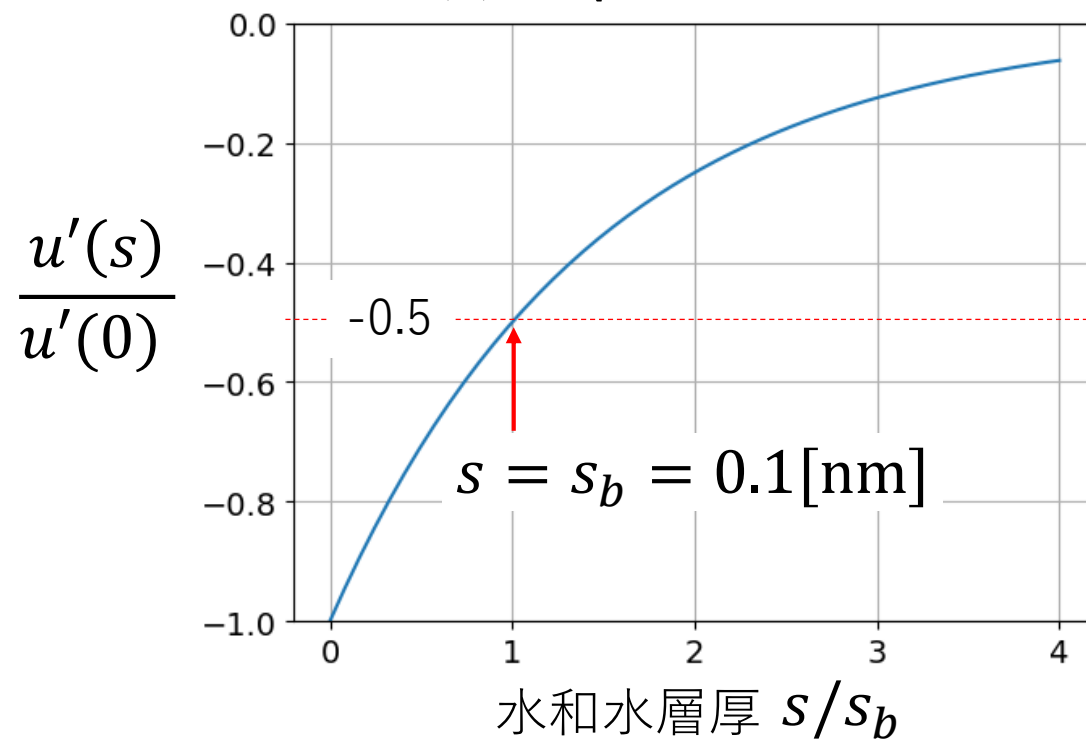
$$u(s) = -u_{\infty}(1 - e^{-\gamma s})$$



水分が**多い**程、エネルギーが**小さい**

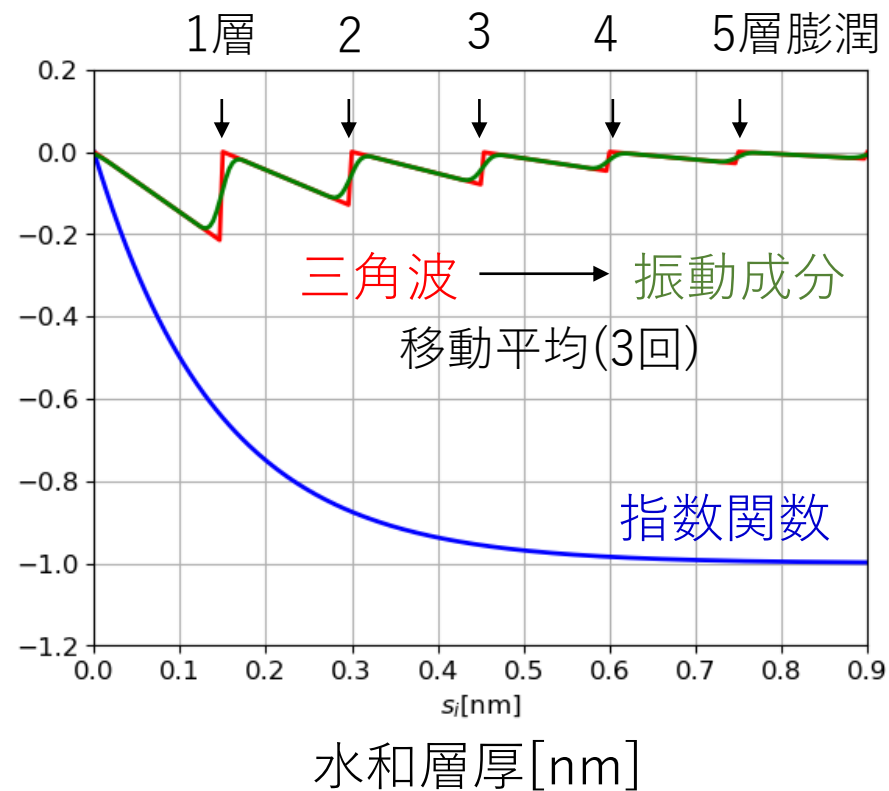
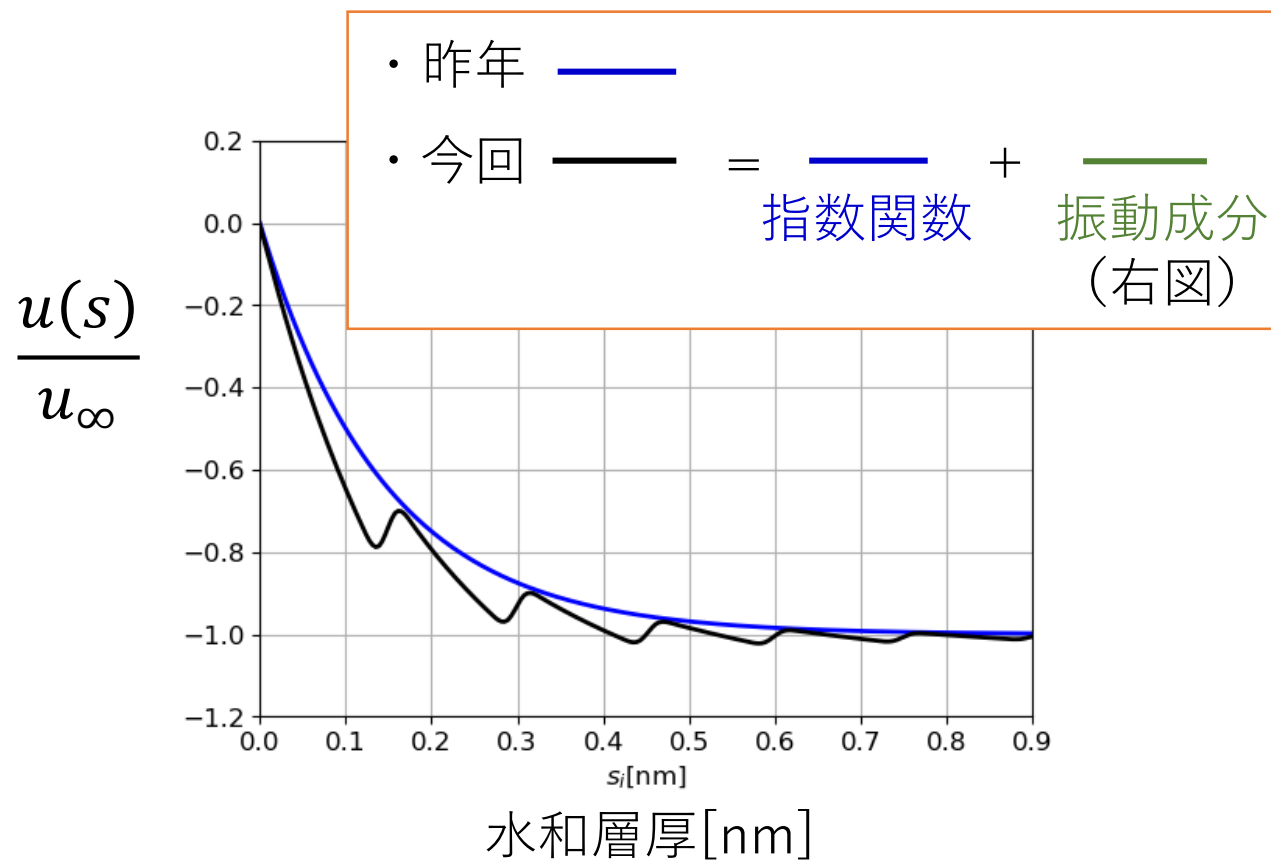
導関数(エネルギー勾配)

$$u'(s) = \gamma u_{\infty} e^{-\gamma s}$$



水分が**少ない**程エネルギー勾配が**大きい**

水とエネルギーモデル (本年)



エネルギーに関するパラメータ設定

$$\text{全エネルギー変化： } \Delta F = \Delta U_{LJ} + \Delta U_{hyd} + \mu \Delta N$$

- 相互作用ポテンシャル $U_{LJ} = U_{LJ}(\sigma(s_i))$
- 水和エネルギー (粒子あたり) $U_{hyd} = \underbrace{u_{\infty} g(s_i)}_{\text{無次元}} \longrightarrow \Delta U_{hyd} = u_{\infty} g'(s_i) \Delta s_i$
- 水分浸透のエネルギー $\mu \Delta N = \mu \frac{\Delta N}{\Delta s_i} \Delta s_i = \tilde{\mu} \Delta s_i$

$$u_{\infty} = \kappa \frac{U_{LJ}}{N}, (\kappa = 5: \text{結合定数}) \quad \text{水和エネルギーと相互作用エネルギーの比率}$$

$$\bar{\mu} = \frac{\tilde{\mu}}{u_{\infty} g'(0)} = 0 \sim 1 \quad \text{水和エネルギー勾配と化学ポテンシャルの比率}$$

計算例

1. 初期モデルの作成

(i) 圧縮凝集

断熱条件でユニットセルを縮小→乾燥密度 $1.6[\text{g}/\text{cm}^3]$ 程度へ

(ii) 冷却＋平衡化

定積で $300[\text{K}]$ へ冷却、水分量は各粒子二層膨潤で固定)

2. 化学ポテンシャル一定への平衡化緩和（定温、定積）

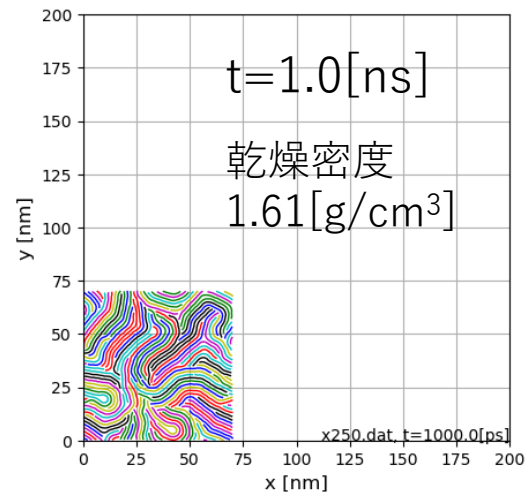
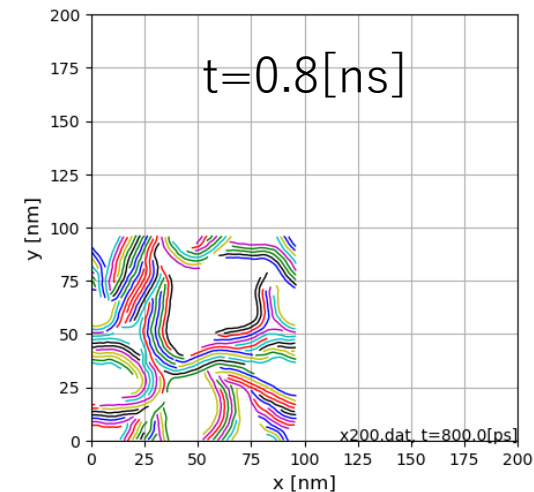
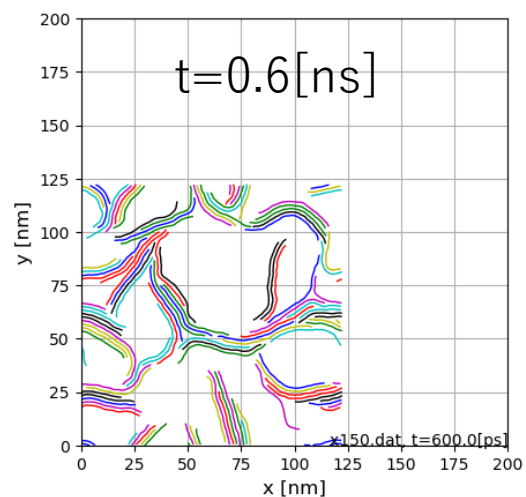
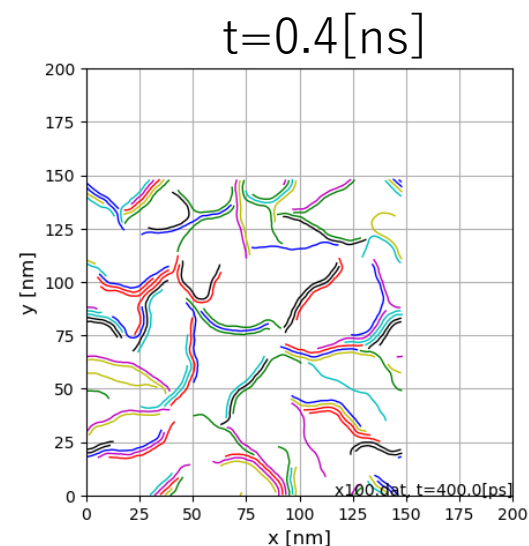
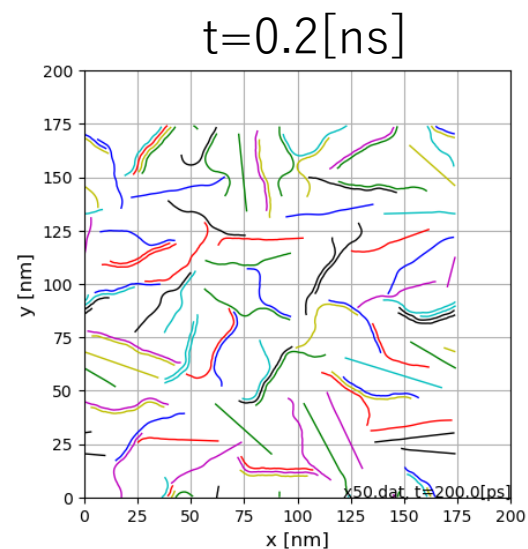
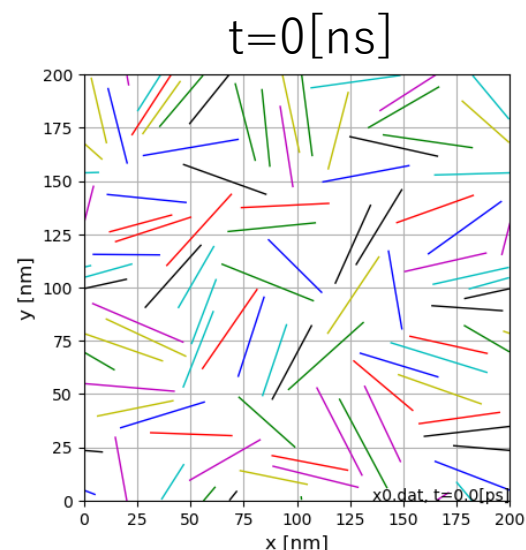
(i) 組織構造

(ii) 水分量と分布

(iii) 応力、エネルギー

} いくつかの化学ポテンシャルで計算

1. 初期モデルの作成(断熱圧縮)

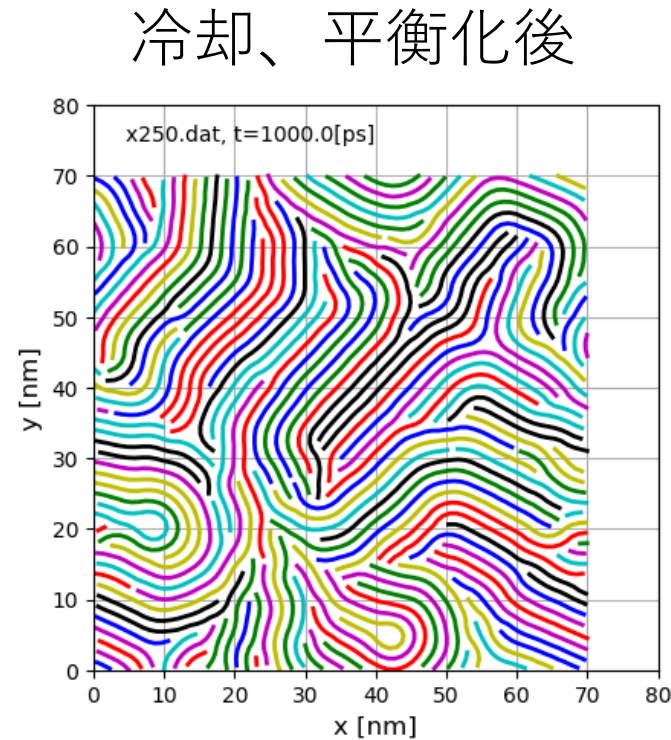
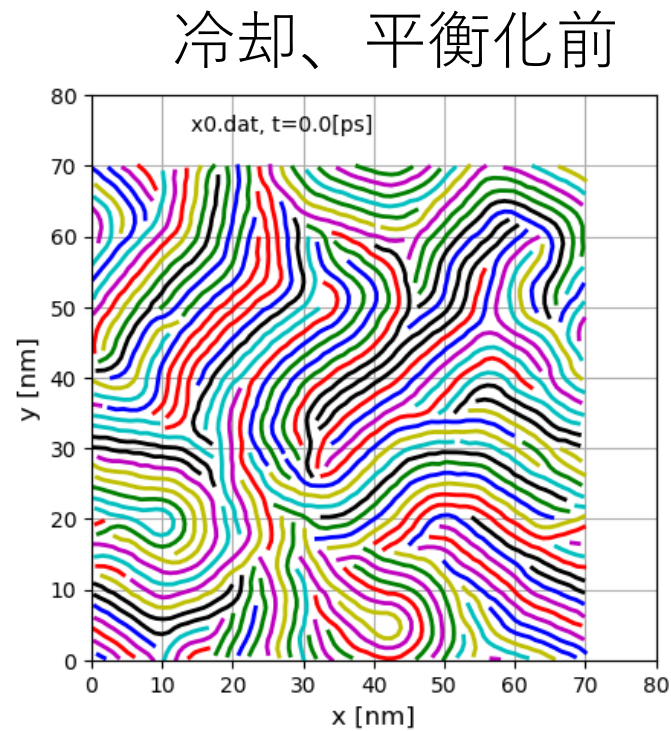


- 分子の数：80
- 粒子数：3,194
- 平均分子長:40[nm]
- 水分量：2層膨潤



300Kまで冷却

1. 初期モデルの作成(冷却後、定温で緩和)



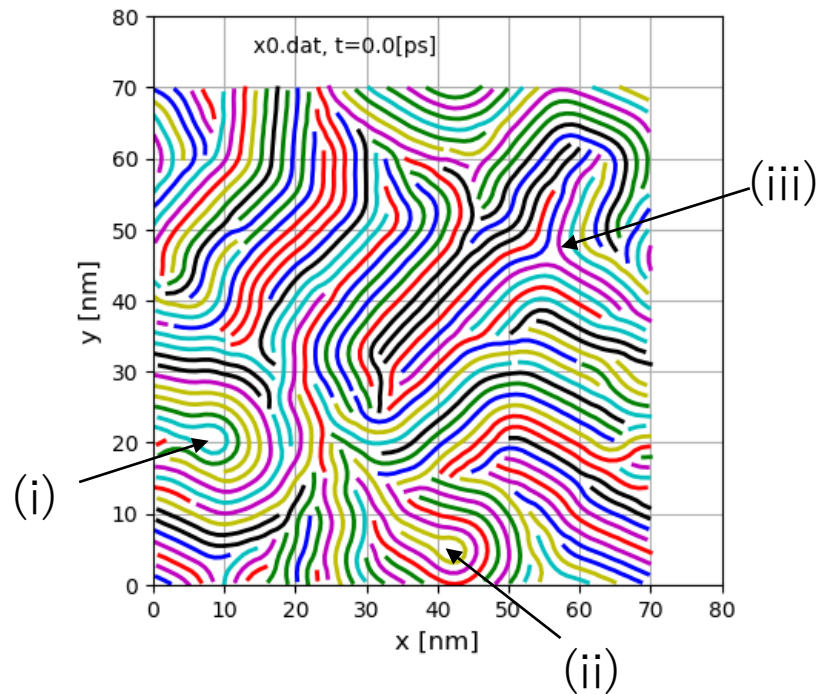
吸水/排水
シミュレーションへ

- 粘土分子の細かな振動が除かれる
- 組織構造(充填状況)にほとんど変化は無い

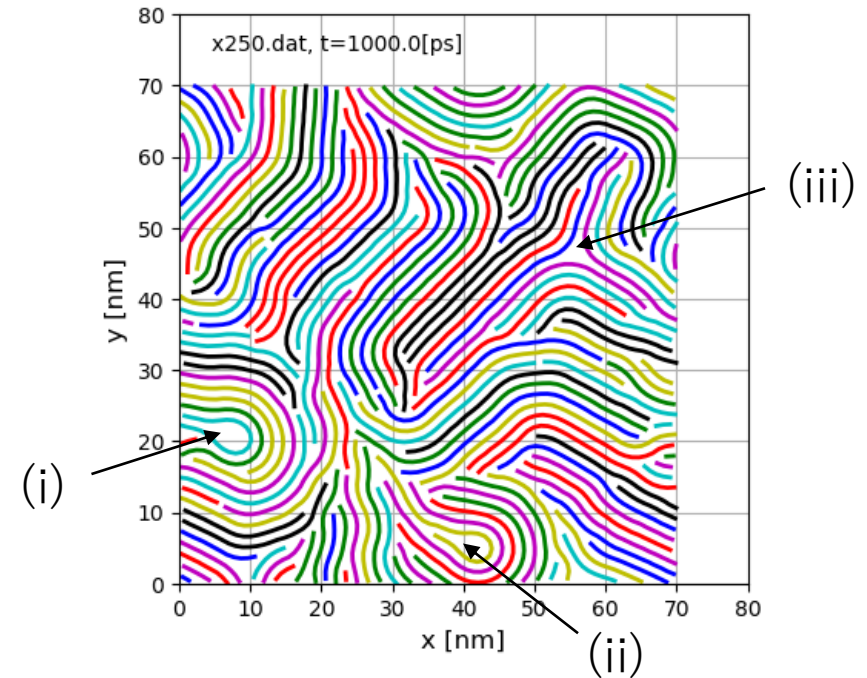
2. 化学ポテンシャル一定での平衡化

$\bar{\mu}=0.3$ の場合

平衡化前



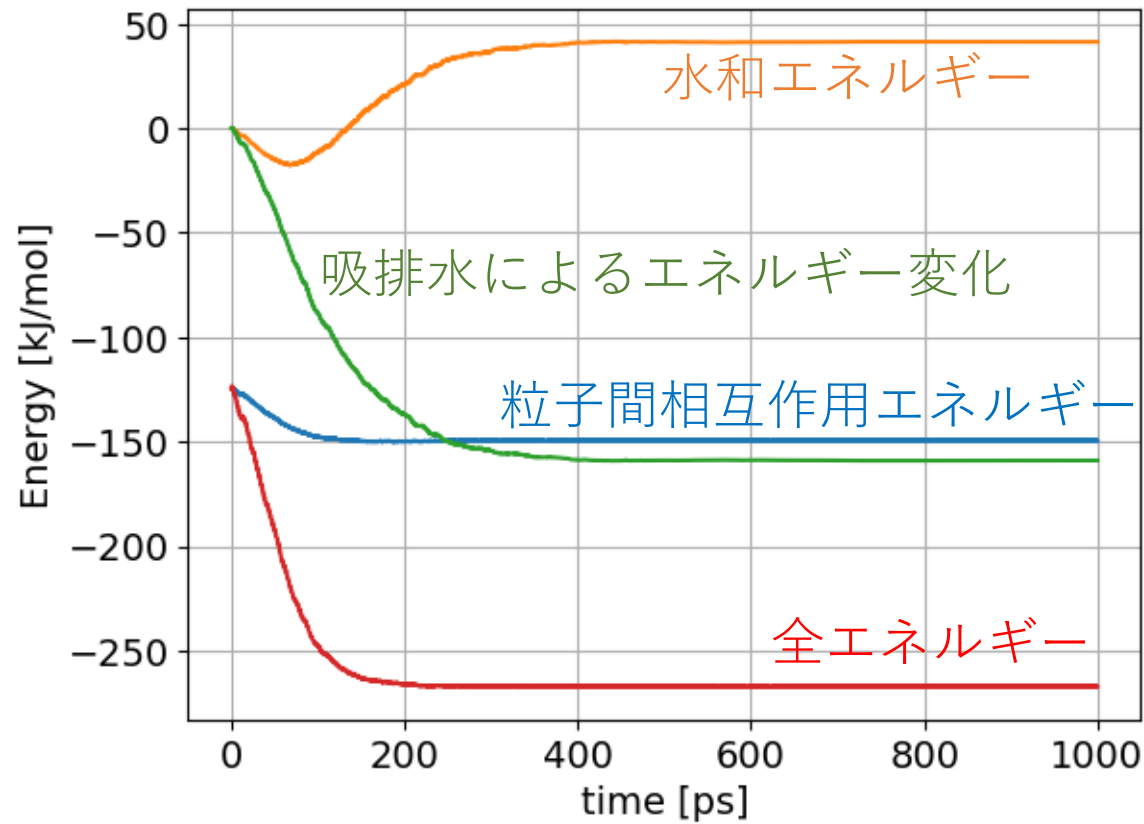
平衡化後



——— 排水 ———→

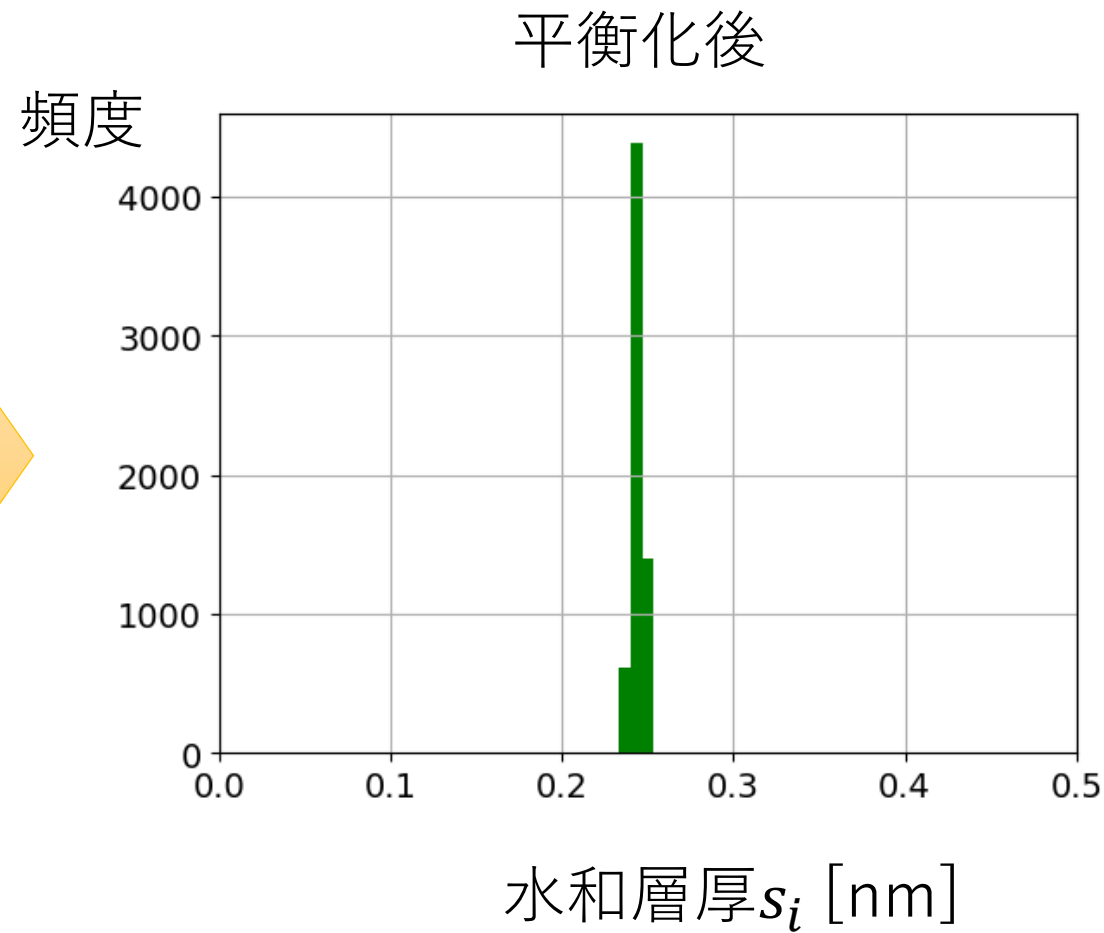
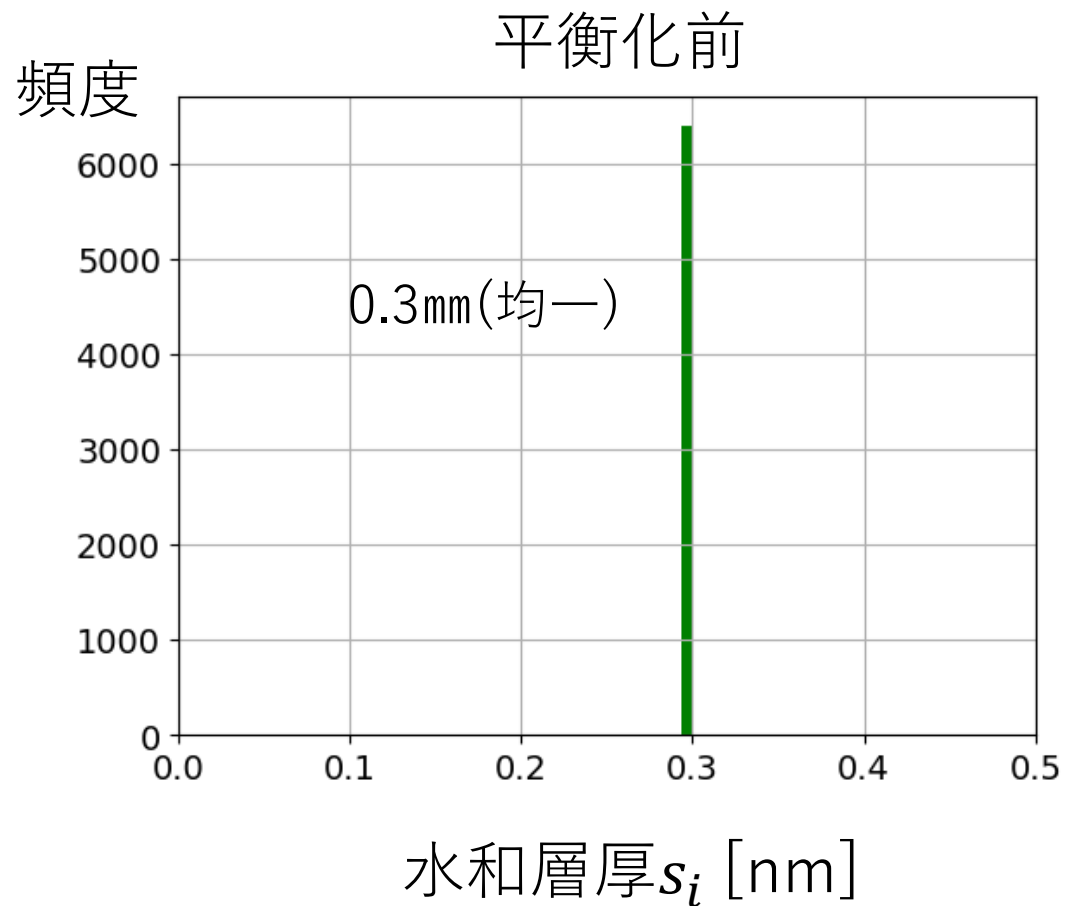
- 間隙が若干拡大する
- 層間距離の変化は小さい

エネルギーの推移



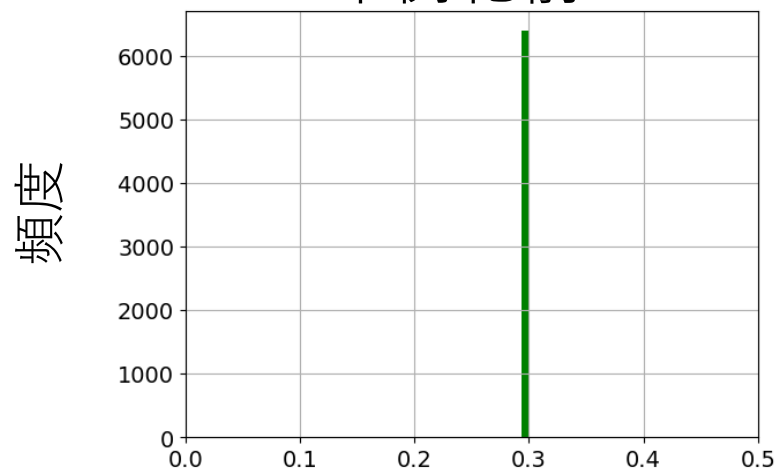
水分の排出によるエネルギー低下と、
粒子間相互作用エネルギーの低下が、
水和エネルギーの増加を上回る
→ 全エネルギーの低下

膨潤状態の変化($\bar{\mu}=0.3$)

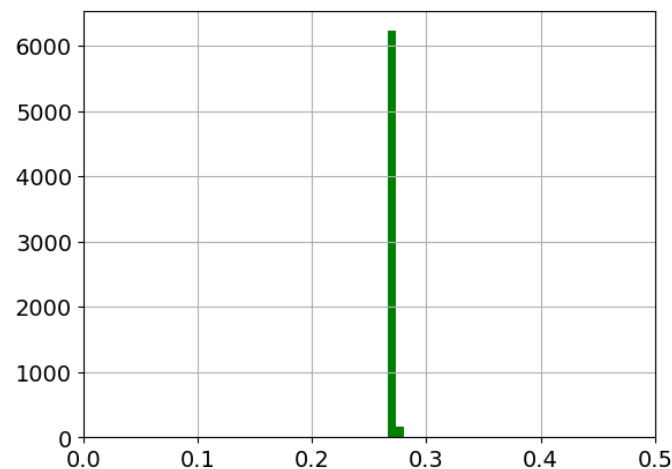


化学ポテンシャルによる膨潤状態の違い

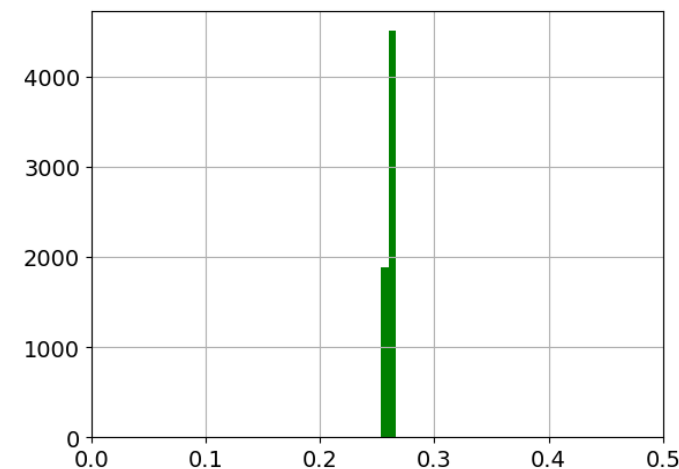
平衡化前



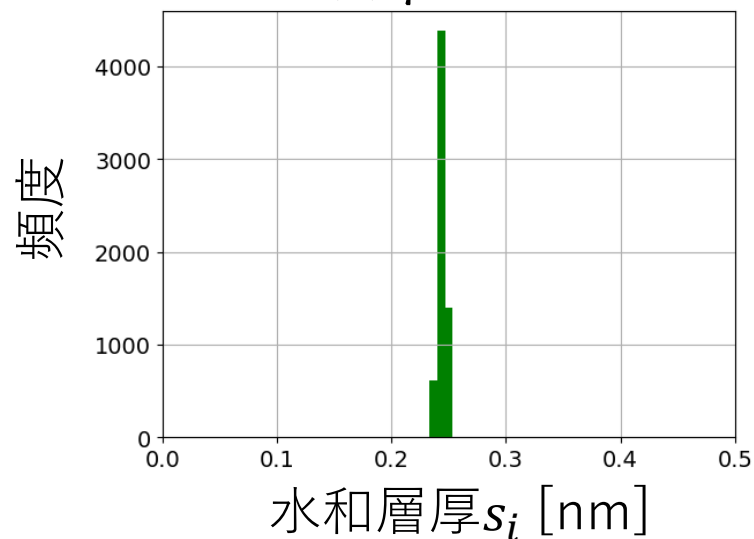
(a) $\bar{\mu}=0.1$



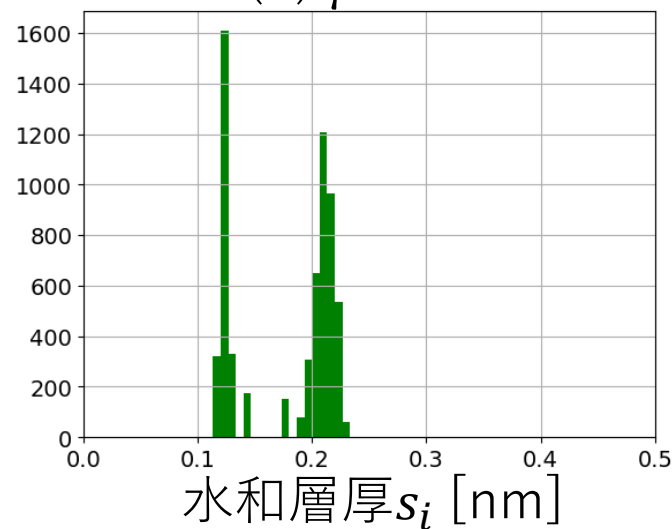
(b) $\bar{\mu}=0.2$



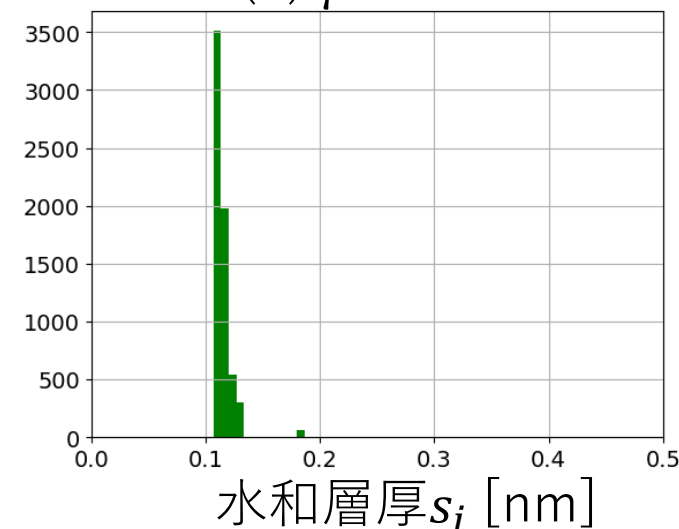
(c) $\bar{\mu}=0.3$



(d) $\bar{\mu}=0.4$

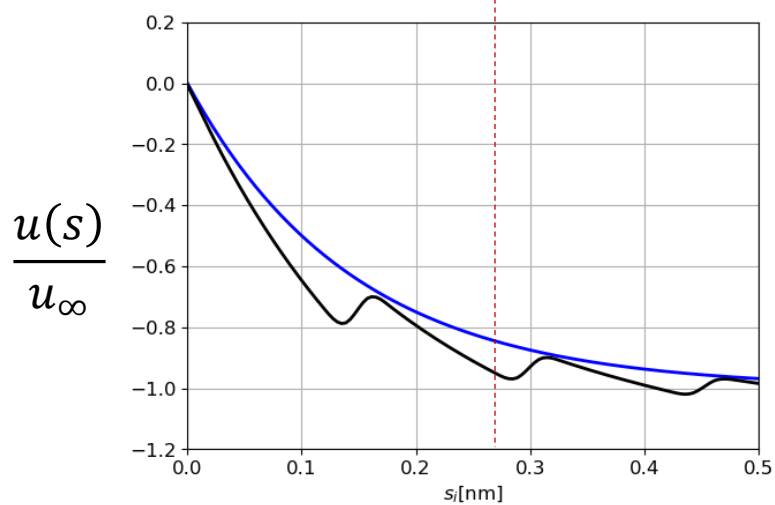
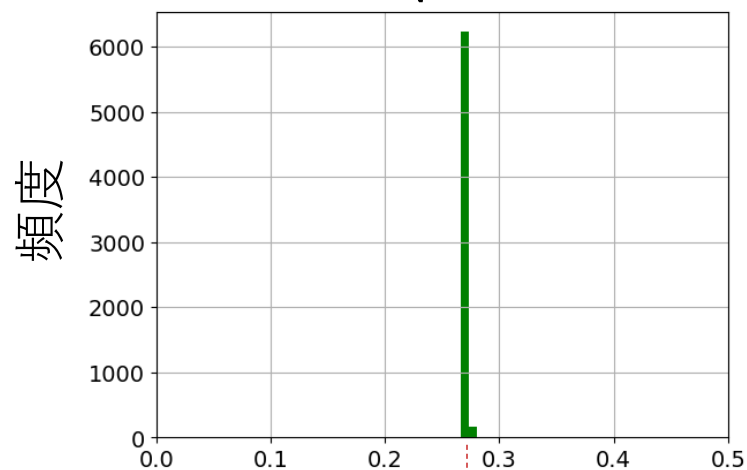


(e) $\bar{\mu}=0.5$



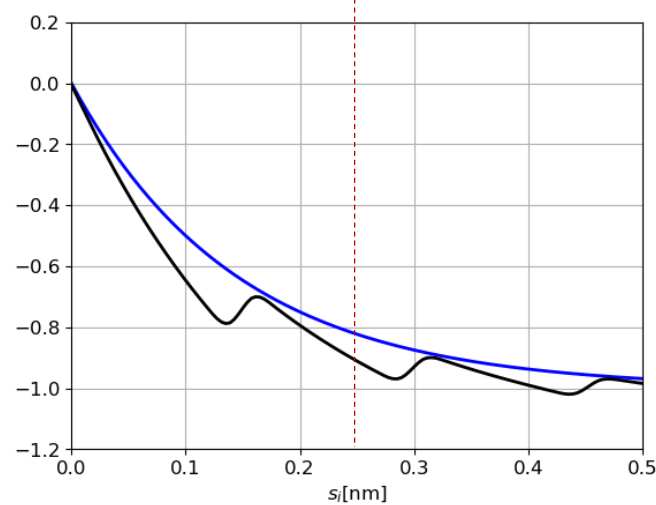
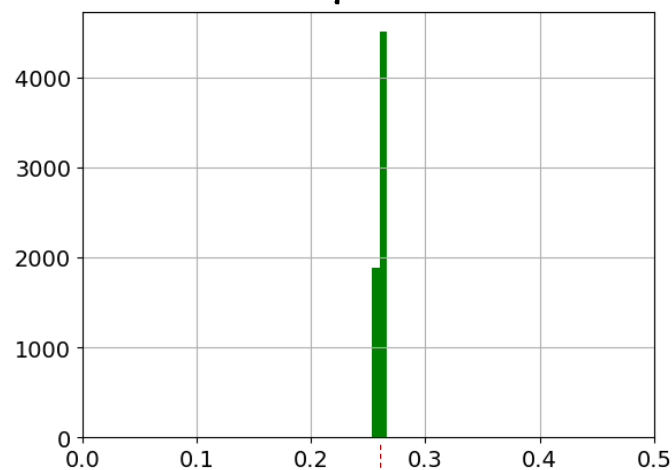
水和エネルギーとの対応

(a) $\bar{\mu}=0.1$



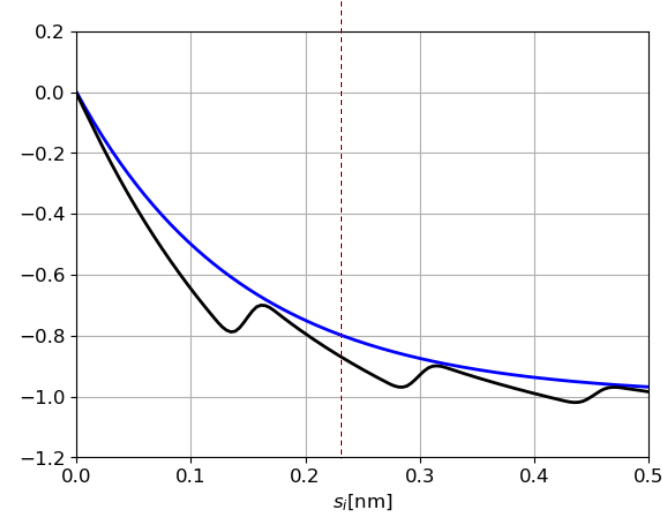
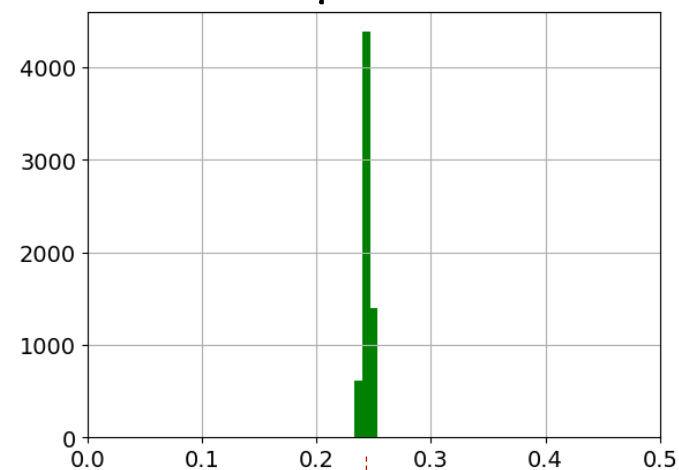
水和層厚 s_i [nm]

(b) $\bar{\mu}=0.2$



水和層厚 s_i [nm]

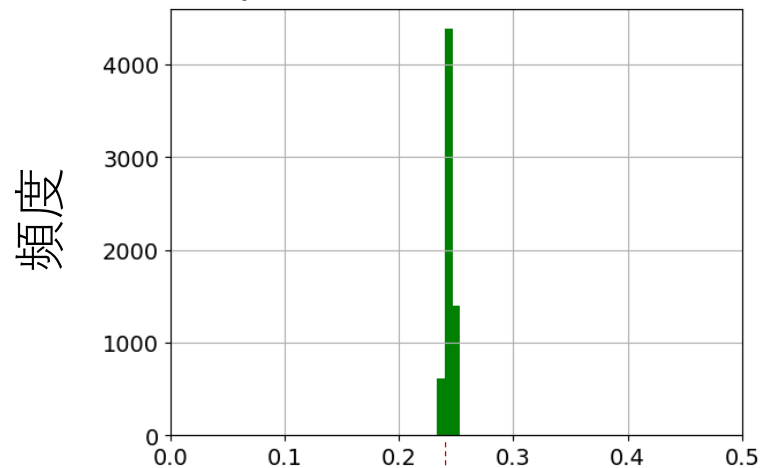
(c) $\bar{\mu}=0.3$



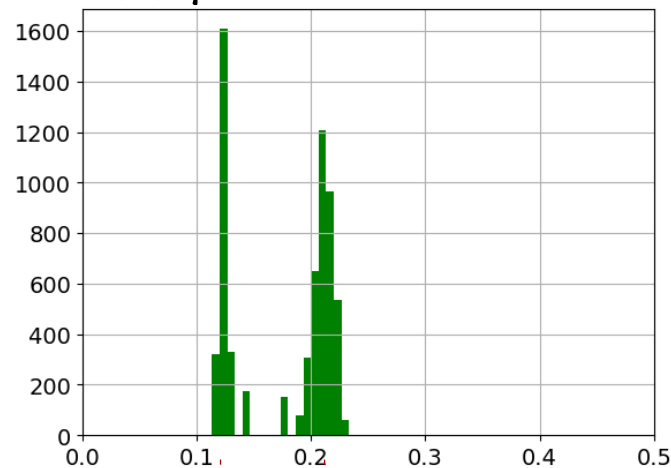
水和層厚 s_i [nm]

水和エネルギーとの対応

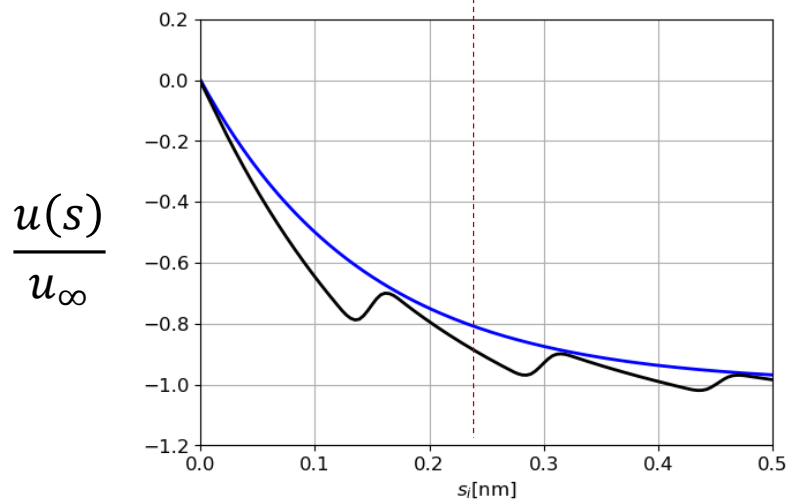
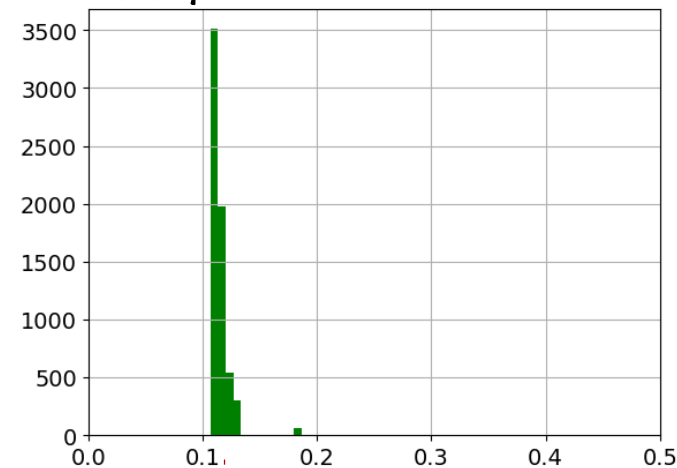
(c) $\bar{\mu}=0.3$



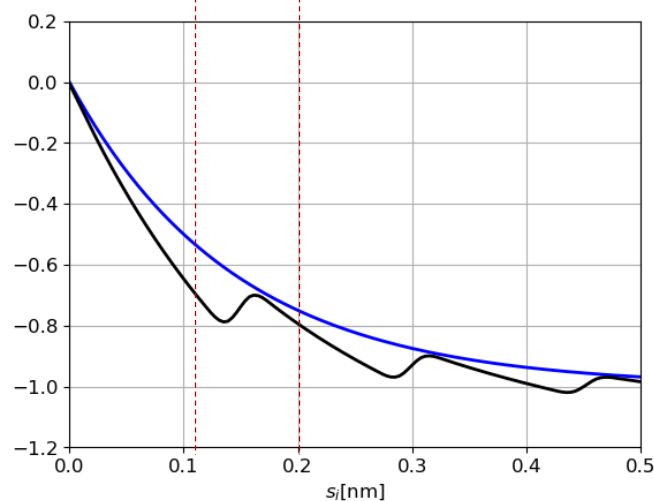
(d) $\bar{\mu}=0.4$



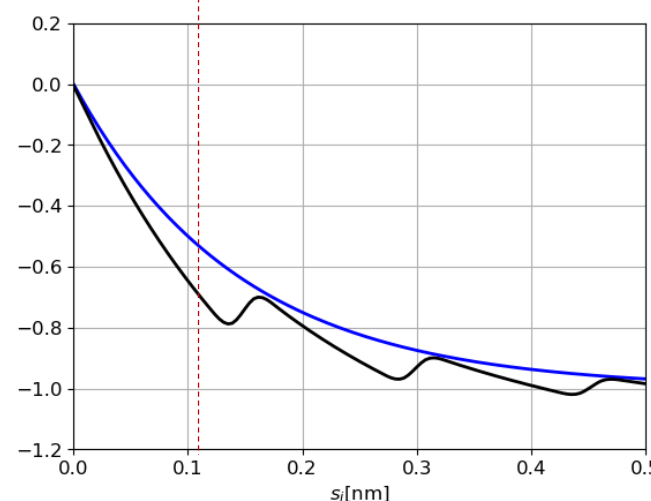
(e) $\bar{\mu}=0.5$



水和層厚 s_i [nm]



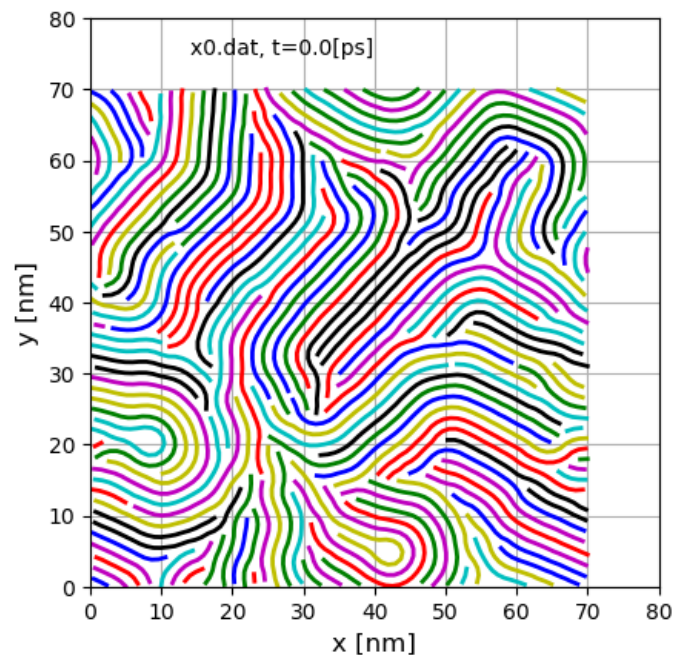
水和層厚 s_i [nm]



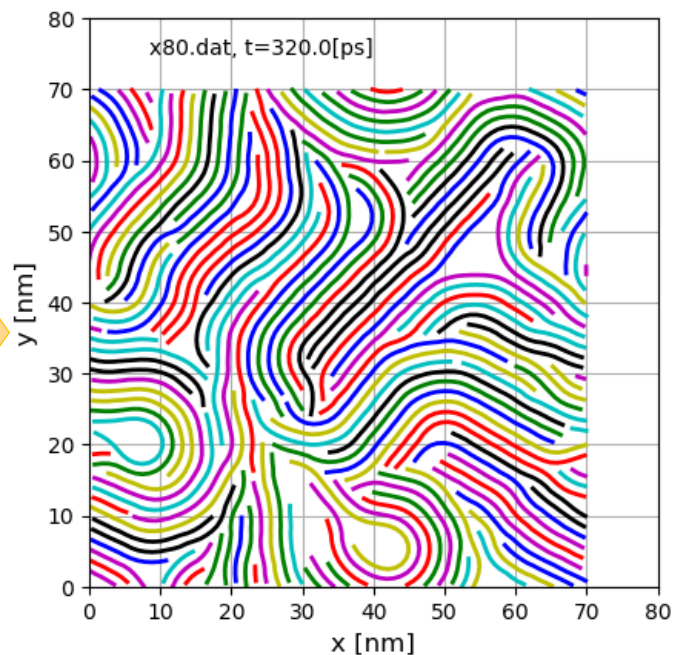
水和層厚 s_i [nm]

組織構造の変化($\bar{\mu}=0.4$)

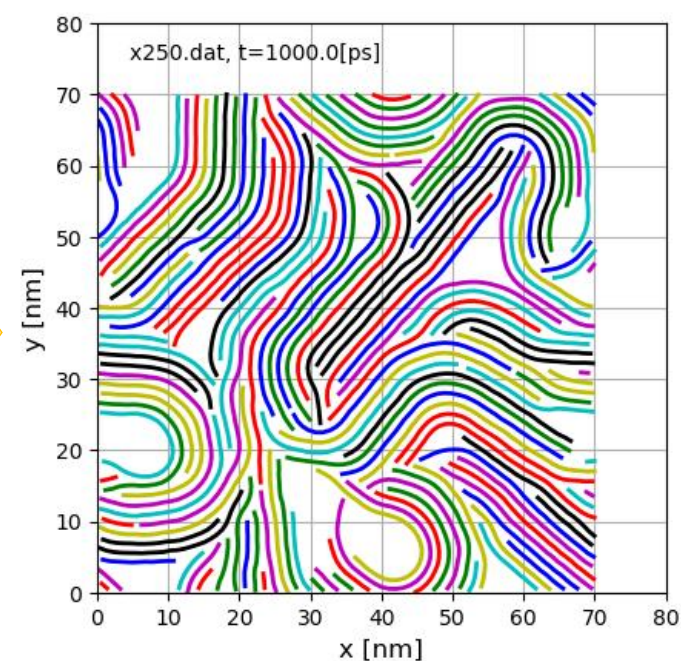
(a) 平衡化前



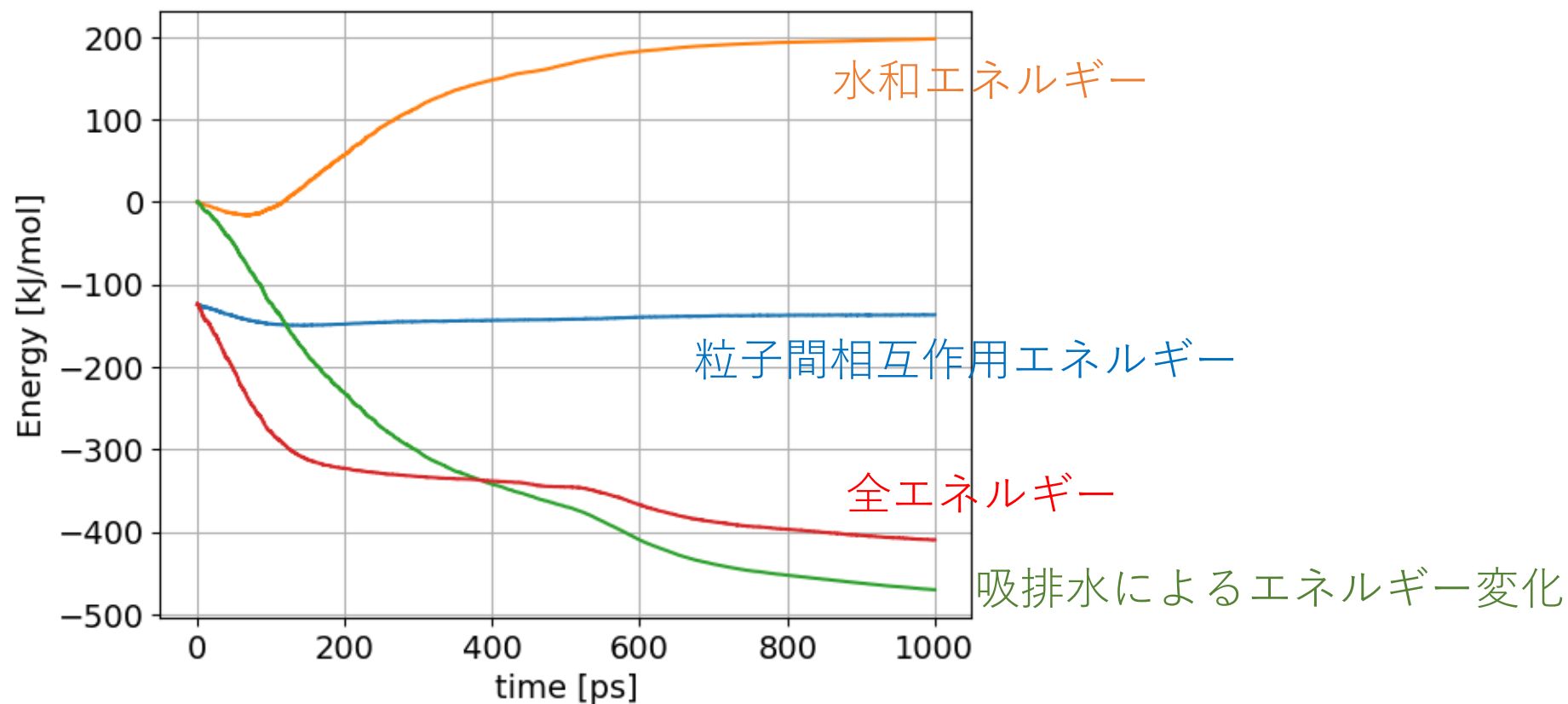
(b) 平衡化中



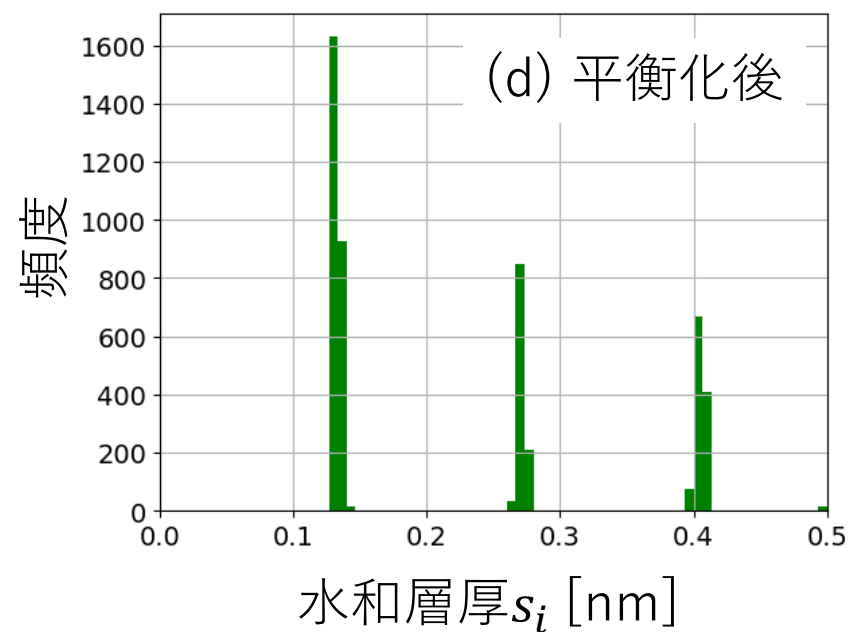
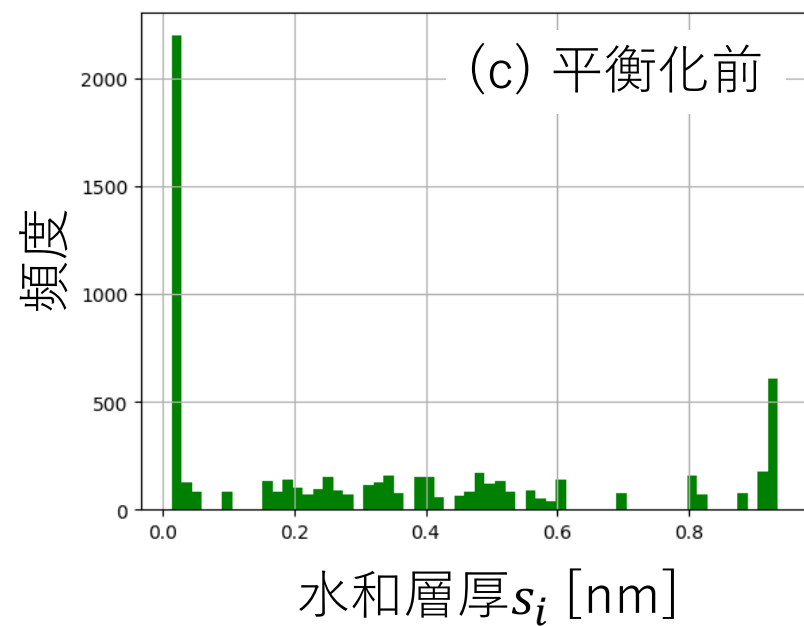
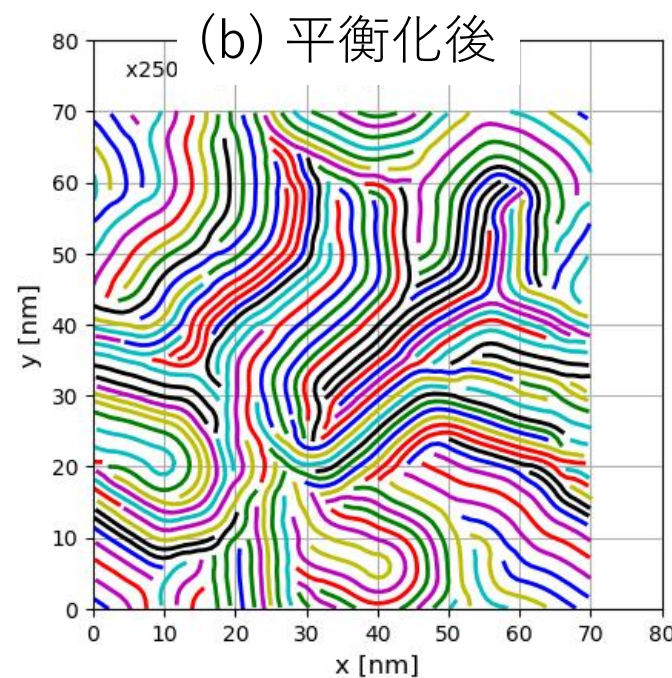
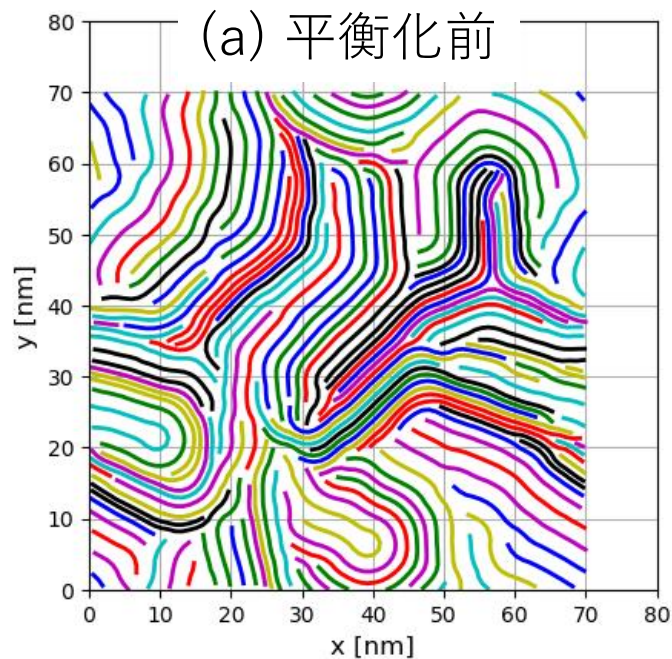
(c) 平衡化後



エネルギーの推移($\bar{\mu}=0.4$)

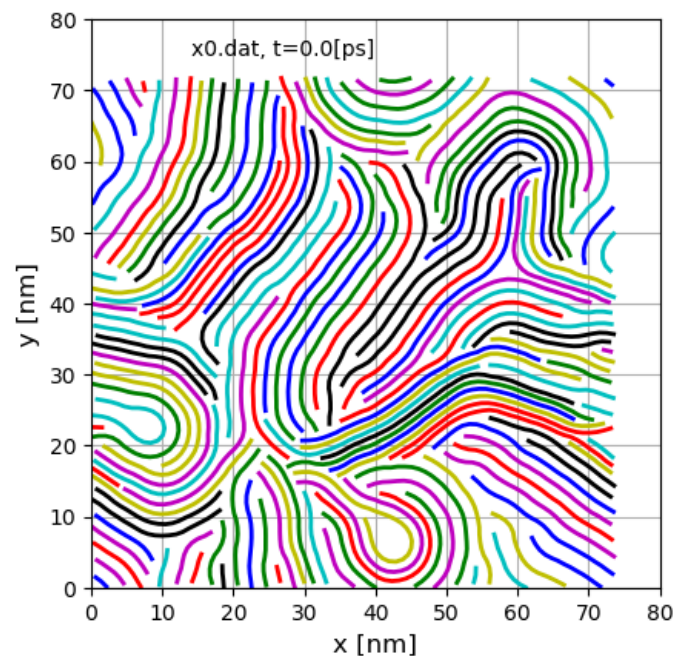


非均一な
水分分布から
の平衡化
($\bar{\mu}=0.1$)

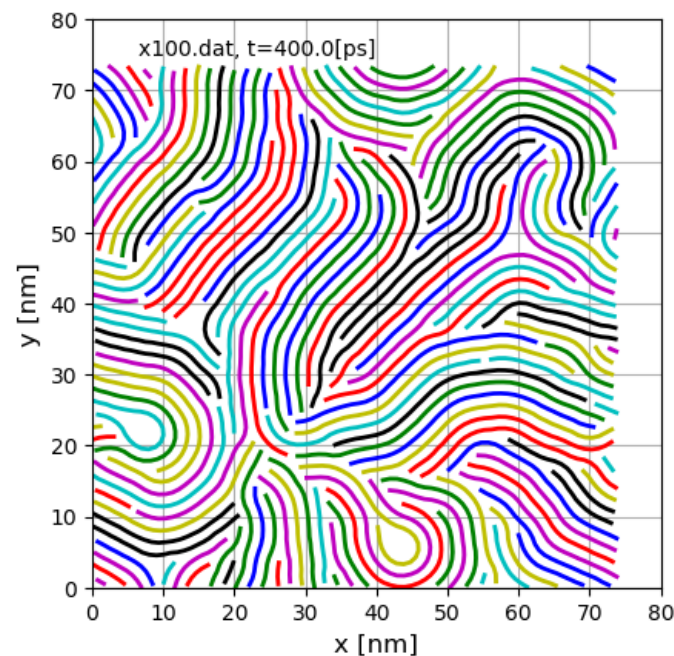


圧力一定での平衡化(50MPa, $\bar{\mu}=0.1$)

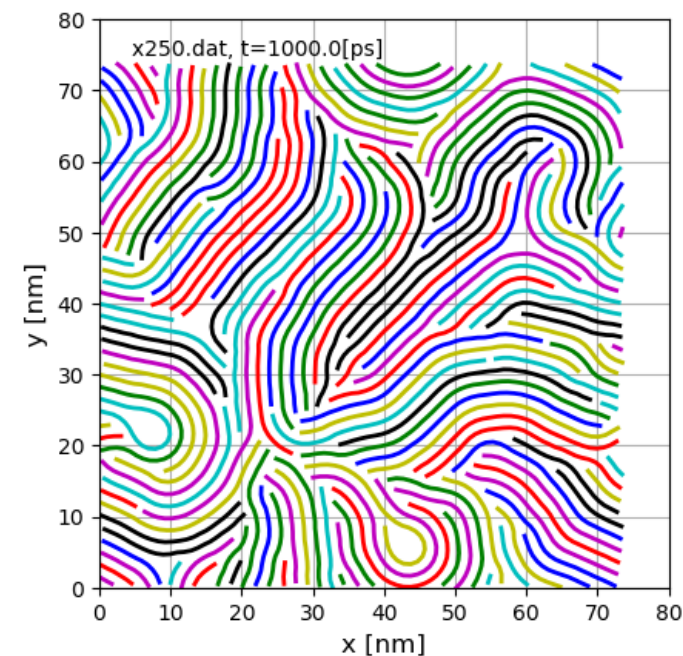
(a) 平衡化前



(b) 平衡化中



(c) 平衡化後

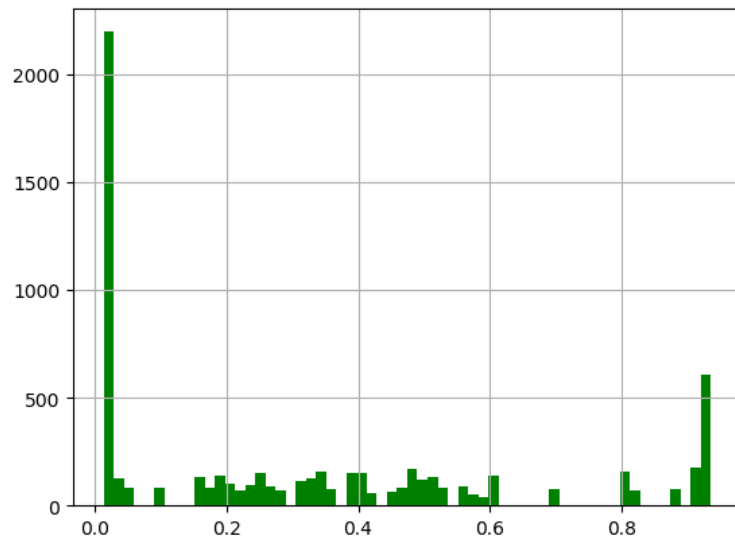


不均一な水分分布

吸水、膨張

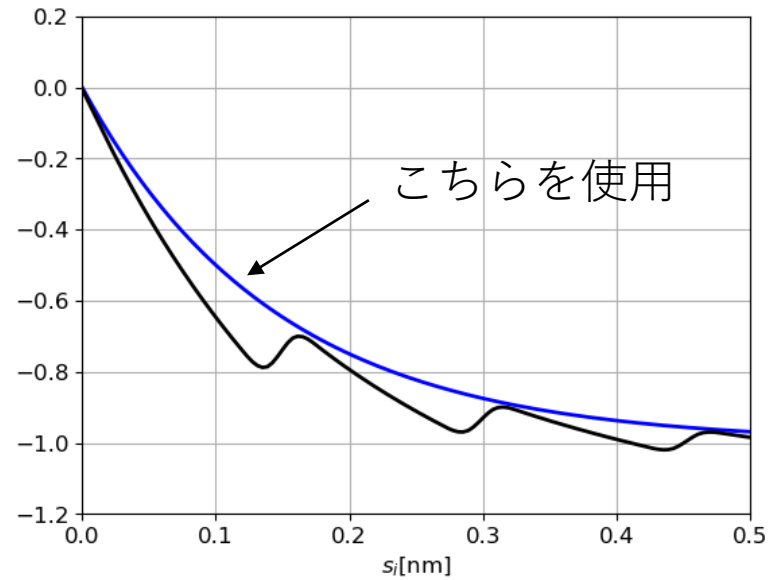
圧力一定での平衡化(50MPa, $\bar{\mu}=0.1$)

(a) 平衡化前



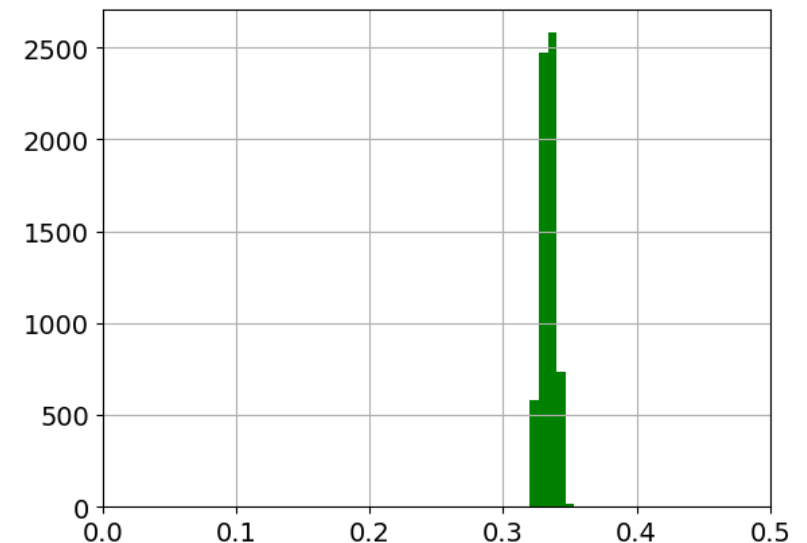
水和層厚 s_i [nm]

(b) 水和エネルギー



水和層厚 s_i [nm]

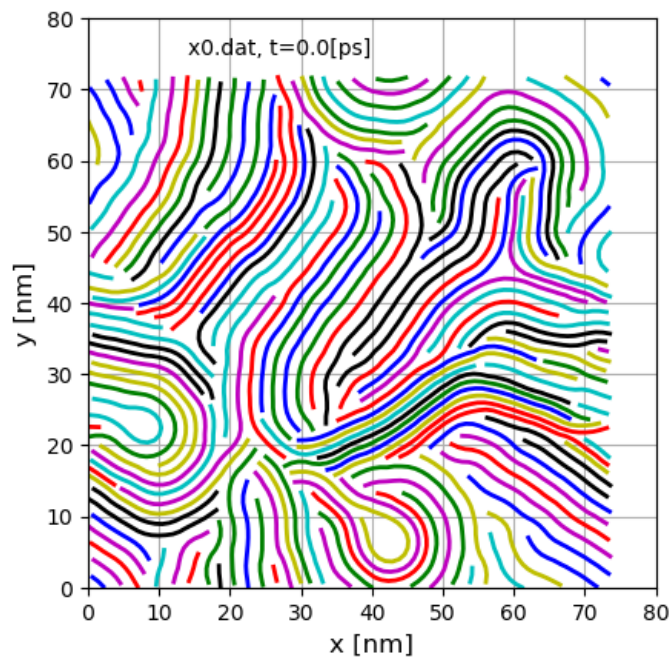
(c) 平衡化後



水和層厚 s_i [nm]

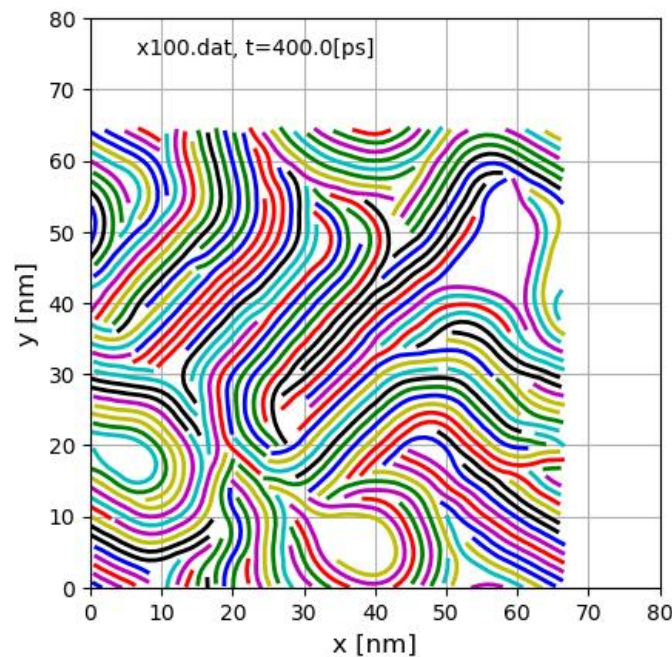
圧力一定での平衡化(50MPa, $\bar{\mu}=0.4$)

(a) 平衡化前

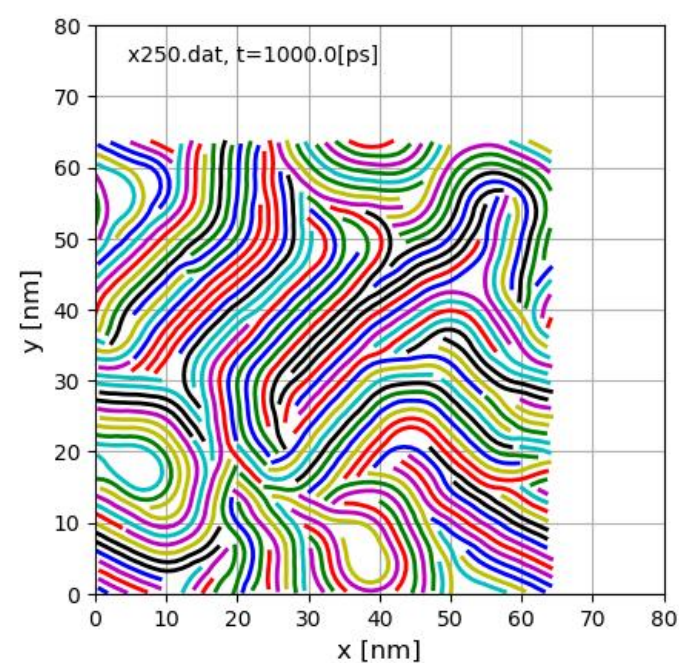


不均一な水分分布

(b) 平衡化中



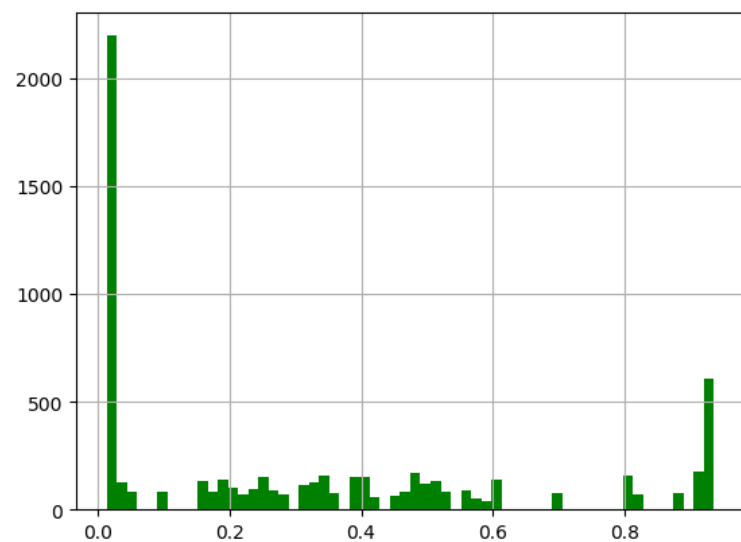
(c) 平衡化後



排水、収縮

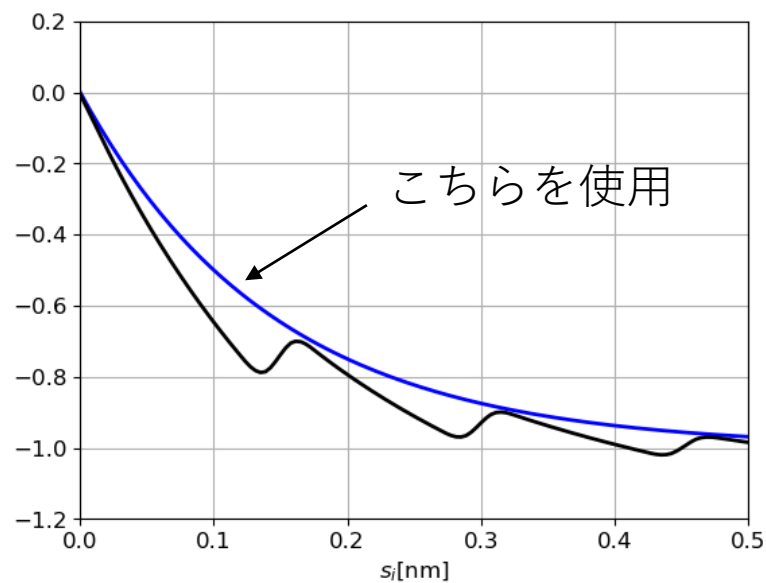
圧力一定での平衡化(50MPa, $\bar{\mu}=0.4$)

(a) 平衡化前



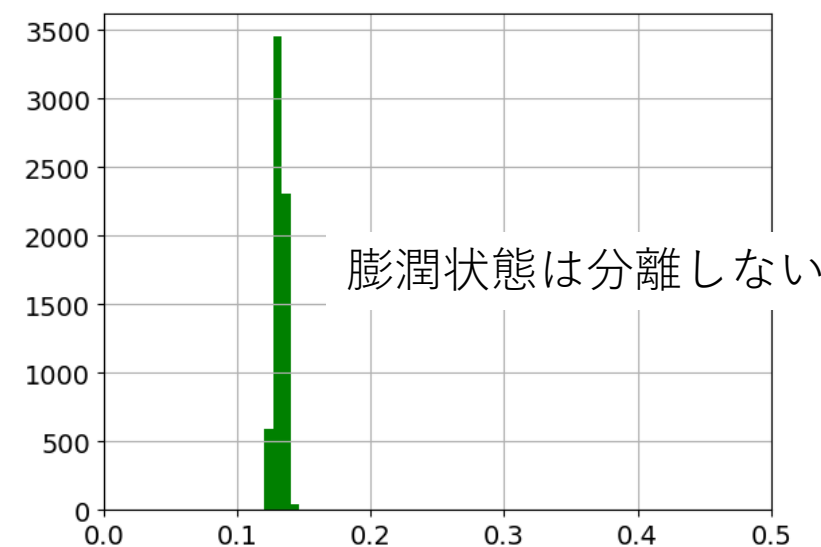
水和層厚 s_i [nm]

(b) 水和エネルギー



水和層厚 s_i [nm]

(c) 平衡化後



水和層厚 s_i [nm]

まとめ

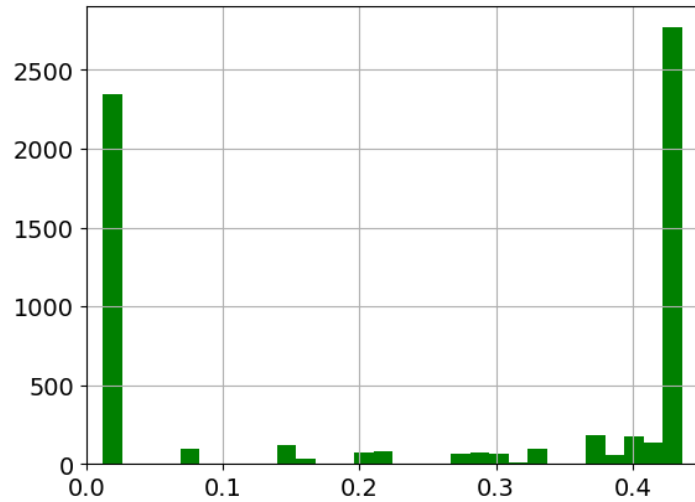
1. 水分の出入りを考慮したCGMD法において、新たな水和エネルギーを用いた吸排水シミュレーションを行った。
2. ここでは、水和エネルギーとして、単調増加する指数関数に平滑化した減衰三角波を加えたものを用いた。
3. これは、スメクタイトの段階的な膨潤を表現するための基礎モデルとして考案したものである。
4. 化学ポテンシャル一定のもと二層膨潤状態から粘土含水系の平衡化を行ったところ、膨潤状態は二層近辺に留まるか、一層膨潤に移行することが分かった。
5. ただし、膨潤状態は水和エネルギーの極小点に一致するように決まる訳ではない。
6. 水分分布が非均一な状態から平衡化を行うと、1~3層膨潤に分離した状態が形成された。このような挙動は単調な水和エネルギーのモデルでは現れない。

課題

1. 水和エネルギーと膨潤状態の関係をより詳しく調べること。
2. 水和エネルギーのパラメータを与える合理的な方法を考案すること。
3. 化学ポテンシャルを計測可能な量と結びつけること
4. 粗視化粒子の内部エネルギーの効果を取り入れ， CGMD 法における温度と物理的な温度の対応をつけること
5. 膨潤、圧密、不飽和浸透問題の解析にCGMD法を応用すること

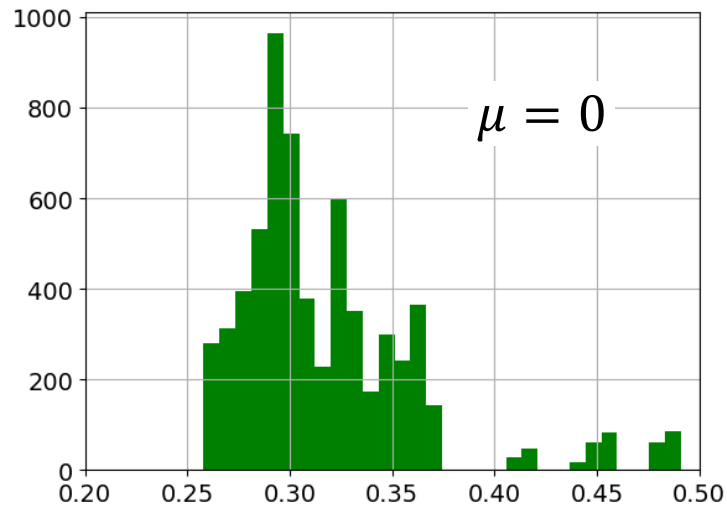
水分配置の変化(昨年度の結果)

緩和開始時
(初期モデル)

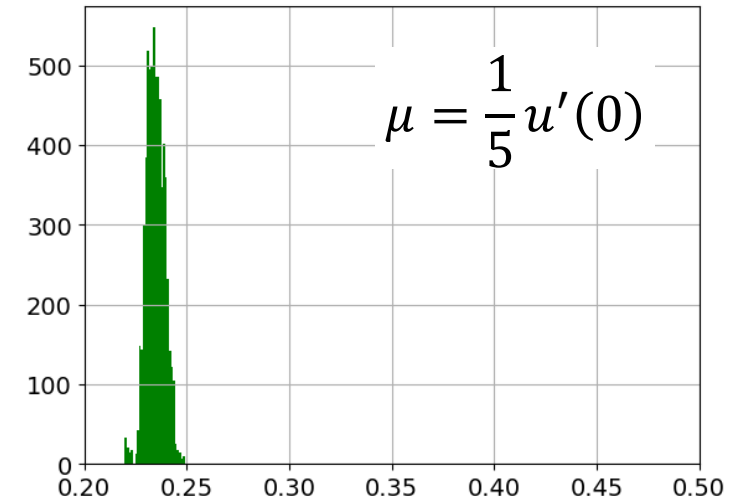


水和水層の厚さ[nm]

緩和終了時

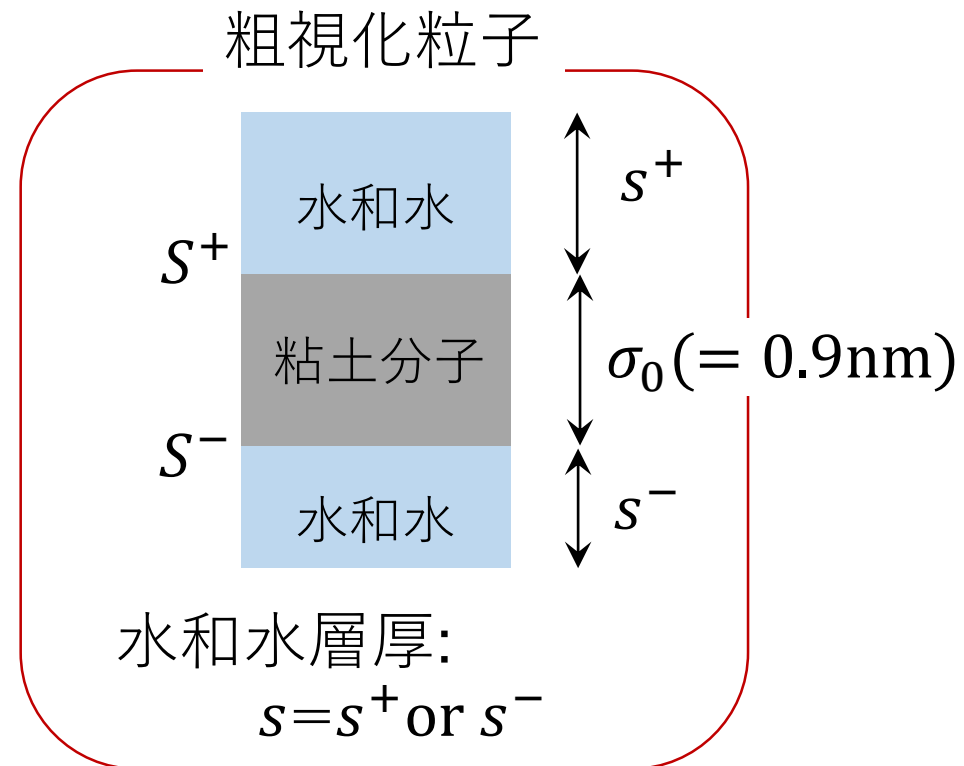
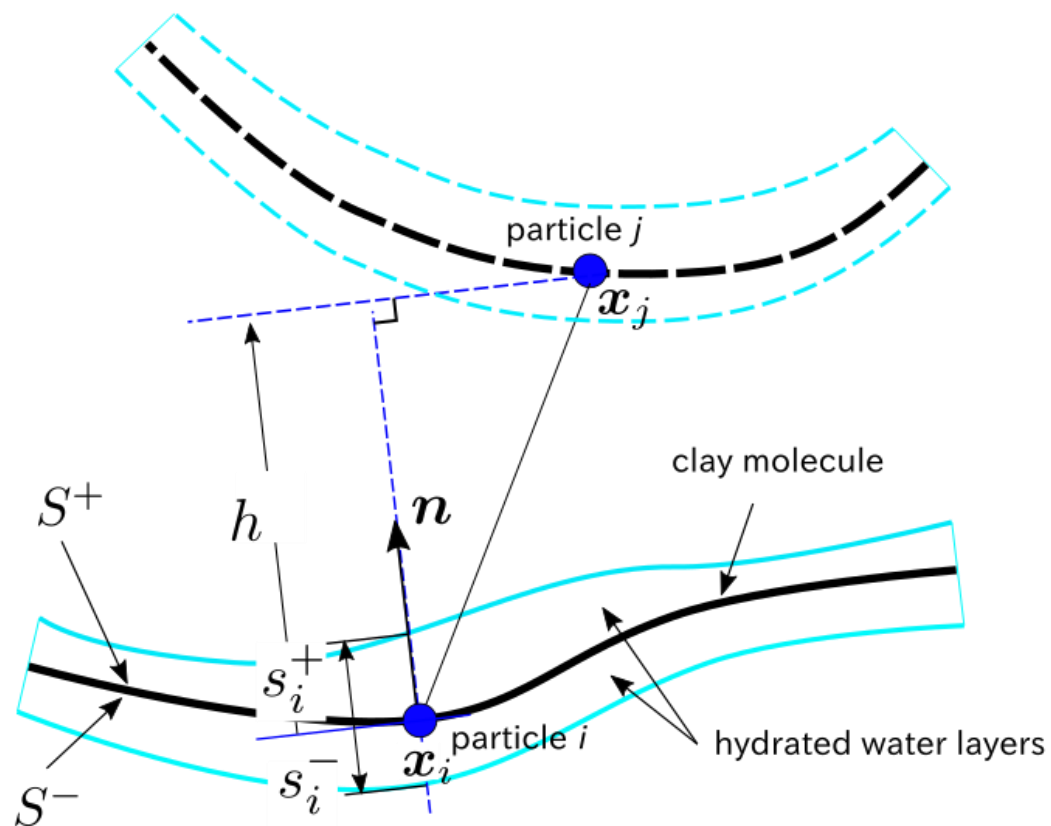


水和水層の厚さ[nm]



水和水層の厚さ[nm]

水とエネルギーモデル



LJポテンシャルの特性距離：

$$\sigma = s_i + s_j + \sigma_0 \quad (i, j \text{は粒子番号})$$