

# 複雑事象解析に対応可能な連成シミュレーション技術の開発（第1報）

工業材料科 専門研究員 重光 保博

信頼性の高い予測が困難な複雑事象に対して、連続体力学に基づく CAE（Computer-Aided Engineering）とマイクロシミュレーションを融合したマルチスケール連成シミュレーションが待望されている。本報告では、多孔質等の不均一媒体中における粒子の脱吸着挙動に対する解析に向けた理論研究を行った。拡散係数が濃度・位置依存する記述する拡散方程式に対して Fourier 級数展開を用いた解法を用い、2 次の対角項まで考慮した計算アルゴリズムを新たに導出した。

## 1. 緒言

近年、人工知能や IoT 等の技術トレンドと並行して、シミュレーション技術のモノづくりへの活用が進み、シミュレーションは実験の検証にとどまらず、モノづくりを主導する役割を果たしつつある。長崎県では海洋関連工学・再生可能エネルギー工学分野を推進しており、CAE は関連インフラ設計や地理・気象解析へ貢献する先端技術として期待されている。シミュレーション解析を受託ビジネスとする県内 CAE 関連企業は、県内の潜在 CAE マーケットにとどまらず、県外への積極的な展開を実現するため、従来の技術では解析困難な複雑事象を扱うことができる高度なシミュレーション技術を必要としている。平成 27 年に導入した CAE 統合ソフトウェア ANSYS は、従来の CAE 解析機能である構造解析・流体解析・電磁界解析機能を包括的に統合した代表的な CAE 解析ソフトウェアである。ANSYS の特徴として、独立事象解析だけでなく、それらが複雑に絡む事象に対する連成解析も実行可能である。

前段研究「連成統合シミュレーション技術（注1）の開発と普及支援（平成27年度～平成29年度）」では、ANSYS を活用して CAE 関連企業の技術支援を行い、高度な CAE 解析である連成シミュレーションの性能評価と普及を試みた（図1）。

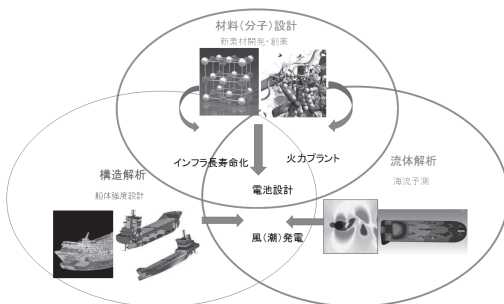


図1 連成解析のイメージ図

本研究においてこの技術開発を継続発展させ、マルチスケールシミュレーション（注2）環境の構築およびそれを活用した県内企業の技術支援を行う。流体シミュレーションのマクロ基礎方程式である Navier-Stokes 方程式と、分子拡散を記述する拡散方程式、さらに分子レベルのマイクロ挙動を記述する分子動力学をリンクし、流れ場の中で化学反応が生起する複雑事象の解析を目指す。

本年度は、多孔質等の脱吸着を記述する拡散方程式のうち、拡散係数が濃度依存する挙動を示す場合について（図2）、Fourier 級数展開を用いた解法で、2 次の対角項まで取った場合の数理アルゴリズムについて考察した。

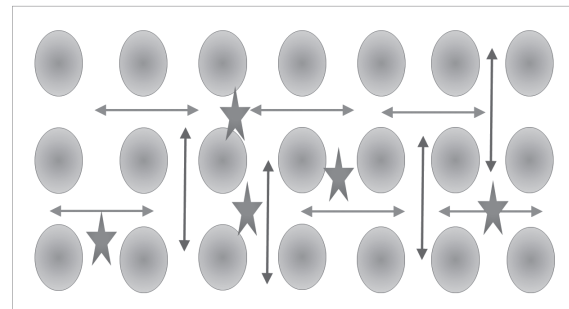


図2 多孔質中の分子拡散のイメージ図

## 2. 手法・結果・考察

### 2.1 座標依存型拡散係数を有する拡散方程式

不均一媒体中の分子拡散挙動は、通常の拡散方程式において、位置に依存した拡散係数とポテンシャル中での Brown 運動によって記述される。

分子濃度  $P(x,t)$  の時空発展の一般形は Fokker-Planck 方程式で表現されるが、運動量変化が十分小さい仮定の下では、座標依存拡散係数を有する Smolchouski 方程式（式(1)）として表される<sup>[1]</sup>。

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \exp(-\beta U(x)) \frac{\partial}{\partial x} [\exp(\beta U(x)) P(x,t)] \quad (1)$$

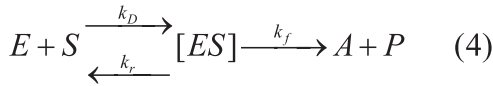
ここで拡散係数  $D(x)$  は、Einstein 関係式を用いて式 (2) のように記述される。

$$\frac{1}{D(x)} = \frac{1}{D_e} + \beta^2 \int_0^\infty \langle \delta F_x(t) \delta F_x(0) \rangle_x dt \quad (2)$$

ポテンシャル  $U(x)$  に Parabolic 近似および有限幅の壁を導入すると、有効拡散係数  $D_e$  とポテンシャルの座標微分を含む簡易表現 (式 (3)) を得る<sup>[1],[2]</sup>。

$$D(x) = \frac{D_e}{1 + \frac{1}{12} \frac{\partial w(x)}{\partial x}} \quad (3)$$

一般的に式 (1) で記述される分子拡散プロセスは、拡散過程に速度支配されるタイプの化学反応を記述する基礎方程式となる (Diffusion-influenced reactions)。このタイプの反応速度理論には多くの蓄積がある<sup>[3]</sup>。たとえば Michaelis-Menten 機構をモデルとすると、



ここで実効反応速度定数  $k_{eff}$  は、生成物への変換が十分に早い仮定の下で正方向の反応速度定数に等しくなる。

$$k_{eff} = \frac{k_D k_f}{k_r + k_f} \approx k_D \quad (5)$$

Smolchouski の古典的な 2 成分会合モデルでは、 $k_D$  は

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B)(R_A + R_B) \quad (6)$$

となる。 $(D_A, D_B)$ 、 $(R_A, R_B)$  は、それぞれ化学種 A, B の拡散係数と有効粒子半径である。A と B の間に働く分子間力を  $U(r)$  とすると、

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B) \left[ \int_{R_A+R_B}^\infty \frac{\exp(U(r))}{r^2} dr \right]^{-1} \quad (7)$$

と一般的に表現される。

一方、Levich によるマクロ流体モデルでは、 $k_D$  は、

$$k_D = 4\pi DR \left[ 1 + 0.64 \left( \frac{vR}{D} \right)^{1/3} \right] \quad (8)$$

と表現され、ここで  $(vR/D)$  は Peclet 数である。この表現では、ミクロな分子間相互作用からの寄与は、Peclet 数に実効的に取り込まれていることになる。

さらに、ポテンシャル中の拡散過程を記述する (式 (1)) に対して、位置に依存した化学反応が生起する場合 (Sink term が存在する場合)、Smolchouski 方程式は以下のように改変される。

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \exp(-\beta U(x)) \frac{\partial}{\partial x} [\exp(\beta U(x)) P(x,t)] - k(x) P(x,t) \quad (9)$$

この Agmon-Hopfield 型 Smolchouski 方程式については、多くの解析がなされており (図 3)、筆者らも Sink term を介した自由エネルギー変化に関して報告している<sup>[4],[5]</sup>。

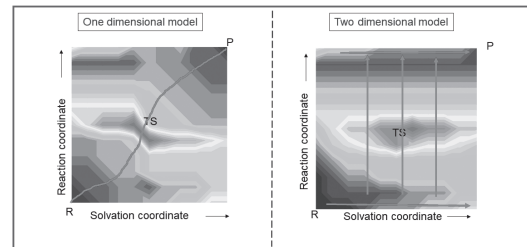


図 3 Agmon-Hopfield モデルに基づく反応機構

## 2.2 濃度依存拡散方程式の解法: Fourier 変換

溶質-溶媒相互作用に起因する散逸項と粒子間ポテンシャルが十分小さいとして無視できる場合、Smolchouski 方程式はさらに簡素化され、散逸項が無い拡散方程式となる。

$$\frac{\partial P(x,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} (D(x) \frac{\partial P(x,\tau)}{\partial x}) \quad (10)$$

座標依存拡散係数を濃度依存拡散係数に置き換えて解析を進める。

厚さ  $L$  の二次元無限領域での 1 次元拡散を考える。(図 4)

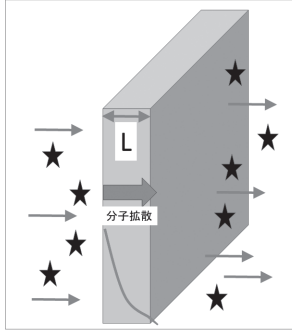


図4 一次元拡散方程式のモデル図

式(10)を無次元化すると、

$$\frac{\partial \phi(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (A(C) \frac{\partial \phi(z,t)}{\partial z}) \quad (11)$$

パラメーター  $A = \frac{D(C)}{D_0}$  は、濃度依存拡散係数比の摂動展開を表す。

$$A = \frac{D(C)}{D_0} = 1 + \lambda \phi + \frac{1}{2} \lambda^2 \phi^2 + L \quad (12)$$

境界条件として、 $z = \pi x / L$  の両端  $[0, \pi]$  で

$$\phi(z,t) = \frac{(C - C_{bath})}{(C_i - C_{bath})}$$

は、ともに0になるので解  $\phi(z,t)$  は

Fourier Sine 展開で表現することができ、その Fourier Sine 係数  $f_n(t)$  は以下の階層構造を有する無限展開で決定される<sup>[6],[7],[8]</sup>。

$$\phi(z,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} f_n(t) \sin(nz) \quad (13)$$

$$\frac{df_k}{dt} = \sum_{n:odd} [\alpha_{kn} + \beta_{kn}] f_n \quad (14)$$

$$\alpha_{kn} = \left(-\frac{2n^2}{\pi}\right) \int_0^{\pi} A \sin(kz) \sin(nz) dz \quad (15)$$

$$\beta_{kn} = \left(\frac{2n}{\pi}\right) \int_0^{\pi} \frac{\partial A}{\partial z} \sin(kz) \cos(nz) dz \quad (16)$$

(Case I)

式(12)において、濃度依存拡散係数の摂動展開を1次摂動で打ち切る<sup>[7],[8]</sup>。

$$A = \frac{D(C)}{D_0} \approx 1 + \lambda \phi \quad (17)$$

$f_n(t)$  の階層展開 (式(14)) を  $n=1$  で打ち切ると、 $f_1(t)$  に対する閉じた方程式を得て、以下の  $f_1(t)$  の具体形を得る<sup>[7]</sup>。

$$f_1(t) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{3\pi^2 \exp(-t)}{3\pi^2 + 16\lambda - 16\lambda \exp(-t)} \quad (18)$$

さらに、 $f_n(t)$  の階層構造展開を  $n=3$  まで行い、対角項のみ考慮 ( $n=1,3$ ) すると、 $f_3(t)$  と  $f_1(t)$  の階層関係式を得て、以下の  $f_3(t)$  の具体形を得る<sup>[8]</sup>。

$$f_3(t) = \{0.53 - [\frac{1.55\lambda}{(9+7.2\lambda)}] \exp(-t) + [\frac{0.61\lambda f_1^2}{(9+4.6\lambda f_1)}] \} \exp(-9+7.2\lambda)t \quad (19)$$

(Case-II)

次に、濃度依存拡散係数の摂動展開式 (式(12)) を2次摂動まで考慮する。

$$A = \frac{D(C)}{D_0} \approx 1 + \lambda \phi + \frac{1}{2} \lambda^2 \phi^2 \quad (20)$$

$f_n(t)$  の展開を  $n=1$  で打ち切り、対角項のみ考慮すると、 $f_1(t)$  に対する閉じた方程式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dt} = & \left(-\frac{2}{\pi}\right) I_1 f_1 + \left(\frac{2}{\pi}\right) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lambda_1 (I_2 - I_3) f_1^2 \\ & + \left(-\frac{4}{\pi^2}\right) \lambda_2 (I_4 - I_5) f_1^3 \quad (21) \end{aligned}$$

ここで、

$$I_1 = \int_0^{\pi} (\sin z)^2 dz, \quad I_2 = \int_0^{\pi} \sin z (\cos z)^2 dz, \quad I_3 = \int_0^{\pi} (\sin z)^3 dz$$

$$I_4 = \int_0^{\pi} (\cos z)^2 (\sin z)^2 dz, \quad I_5 = \int_0^{\pi} (\sin z)^4 dz$$

この微分方程式の解析解を数式処理ソフトウェア Mathematica で求めた。ただし、 $f_1(t)^3$  を含む表現では解析解を導出できなかったため、この高次項を落とした近似表現を用いた。解は以下の式(22)となった。ここで、 $B[n,z]$  は Bessel 関数、 $G[x]$  は Gamma 関数を表す。

$$\begin{aligned} f_1[t] = & (3^{1/3} B[-(1/3), 2/3 \sqrt{e^{-3t}}] G[2/3]) / (2 (e^{-3t})^{1/6}) \\ & - (1/2) 3^{1/3} (e^{-3t})^{1/3} (B[-(4/3), 2/3 \sqrt{e^{-3t}}] - B[2/3, 2/3 \sqrt{e^{-3t}}]) G[2/3] \\ & + 3^{1/3} B[1/3, 2/3 \sqrt{e^{-3t}}] G[4/3] / (2 (e^{-3t})^{1/6}) \\ & - (1/2) 3^{1/3} (e^{-3t})^{1/3} (B[-(2/3), 2/3 \sqrt{e^{-3t}}] - B[4/3, 2/3 \sqrt{e^{-3t}}]) G[4/3] \\ & / ((3^{1/3} B[-(1/3), 2/3 \sqrt{e^{-3t}}] G[2/3]) / (e^{-3t})^{1/6}) \\ & - (3^{1/3} B[1/3, 2/3 \sqrt{e^{-3t}}] G[4/3]) (e^{-3t})^{1/6} \quad (22) \end{aligned}$$

### 3. 結 言

拡散係数が濃度・位置依存する記述する拡散方程式に対して Fourier 級数展開を用いた解法を用い、2 次の対角項まで取った場合の計算アルゴリズムを考察した。今後、導出した理論表現を用いて、多孔質等の不均一媒体中における粒子の脱吸着挙動に対する解析を進める予定である。

### 参考文献

- [1] A.M.Berenzhkovskii and E. Pollak, J.Chem.Phys. 135 074108 (2011).
- [2] R.Zwanzig, J.Phys.Chem., 96, 3296 (1992).
- [3] D.Calef and J.Deutch, Ann.Rev.Phys.Chem., 34, 493-524 (1983).
- [4] Y.Shigemitsu and Y.Ohga, J.Sol.Chem., Vol.43, Issue 9-10, 1746-1754 (2014).
- [5] Y.Shigemitsu and Y.Ohga, J.Sol.Chem, 47(1), 127-139 (2018).
- [6] T.Tsang, Ind.Eng.Chem., 52, 707 (1960).
- [7] T.Tsang, J.Appl.Phys., 32, 1518 (1961).
- [8] T.Tsang and C.Hammarstrom, Phys.Stat.Sol. (B), 136, K95 (1986).

(注1) 連成統合シミュレーション：材料力学解析と流れ解析を組み合わせて、両者が相互に影響する複雑事象を解析するシミュレーション。通常は、前者は連続体力学の構成方程式、後者は Navier-Stokes 方程式に基づき、独立して求解される。しかし構造変形とそれに伴う流れ変化の相互作用が無視できない場合、両者を連立して求解することで正しい解を得ることができる。連成統合シミュレーションの具体例は、海中構造物の荷重解析・風車の空力解析・血管中の血液流れ解析など。

(注2) マルチスケールシミュレーション：サイズの大きく異なる複数要素から構成されている解析対象では、各要素が別々の物理方程式に支配されている。このような場合、それぞれの支配方程式を解いてそれを接続する必要がある。膜分離プロセスを例にとると、配管内の流れは巨視的 Navier-Stokes 方程式、膜内外の物質収支は現象的拡散方程式、膜を介した分子イオン挙動はマイクロ Newton 方程式（分子動力学）でそれぞれ記述され、これらの解を接続してマルチスケールシミュレーションを実現する。