

ゴム中のナノ粒子ネットワーク構造のモデル構築による 高性能タイヤの開発

プロジェクト責任者

岸本 浩通 SRI研究開発株式会社

著者

萩田 克美^{*1}, 岡本 治郎^{*1}, 荒井 隆^{*1}, 篠原 佑也^{*2}, 雨宮 慶幸^{*2}, 数納 広哉^{*3},
長谷川裕記^{*3}, 岸本 浩通^{*4}, 内藤 正登^{*4}, 吉永 寛^{*4}

*1 防衛大学校 応用物理学科

*2 東京大学大学院 新領域創成科学研究科

*3 独立行政法人 海洋研究開発機構

*4 SRI研究開発株式会社

近年、SPring-8から得られる放射光とよばれる高強度X線の利用により、msecオーダーの時分割2次元極小角X線散乱パターンが観測できるようになった。この2次元散乱パターンから3次元構造を推定するために、2次元パターンリバースモンテカルロ法を開発した。これまでのリバースモンテカルロ法は1次元の散乱スペクトルの解析にのみ用いられてきた。計算コストの観点から、これまで2次元散乱パターン像の解析は困難であった。我々は、一方向に引き伸ばした系のような一軸異方性がある系に対する2次元散乱パターンの計算方法を明確にし、地球シミュレータの計算力を活用することで、世界で初めて、実測された2次元散乱パターンから3次元構造モデルを推定する「2次元パターンリバースモンテカルロ法」を実装した。

キーワード: SPring-8, 2D-USAXS法, リバースモンテカルロ法

1. はじめに

近年、SPring-8やPFなどの放射光実験において、2次元散乱パターンを計測する2次元X線検出器(Imaging Plate、CCD型X線検出器など)が広く利用されるようになった。液体金属やアモルファス構造の散乱パターンは等方的である。しかし、多くの材料は異方性を示し、さらにアモルファス材料でも外部から応力や磁場などが印加された場合は異方性を示すことから、2次元散乱パターンを計測・解析することは構造研究において重要な位置づけとなっている。東京大学の雨宮研究室とSRI研究開発株式会社は、SPring-8を用いることで、数マイクロオーダーまでの情報が得られる時分割2次元極小角/小角X線散乱(2D-USAXS/SAXS)の計測に初めて成功し、ゴム中のナノ粒子凝集構造の変化による2次元散乱パターンを得た。我々は、この2次元散乱パターンから、3次元構造モデルを構築するために、リバースモンテカルロ法を2次元散乱パターンに対応させる検討を行った。はじめに、延伸したゴムの場合、一軸異方性を持つ系であると考えられることを踏まえ、2次元散乱パターン像の計算に係る理論の整理を行った。高解像度なピクセル像に関する2次元のフーリエ変換を頻繁に行うことから、実装に際しては高性能なスーパーコンピュータが必要である。地球シミュレータを利用する機会に恵まれ、その強力な計算力を活用することで、世界で始めて実測された2次元散乱パターンから3次元構造モデルを推定する「2次元パターンリバースモンテカルロ法」を開発した。

2. 一軸異方性のある系の2次元散乱パターン像の計算に係る理論の整理

一般にアモルファス構造の場合、位相問題から何らかの仮定なしには、2次元波数空間のデータから3次元実空間に完全に再構築できない。これは、従来のリバースモンテカルロ法で、1次元の散乱スペクトルから3次元構造モデルを推定する際に、液体のような等方的な状況の仮定が必要であることと同じである。今回我々は、一軸異方性がある場合について、2つの軸に関して等価であることを用いて、2次元散乱パターン像から3次元構造モデルを構築する方法を考えた。

実装にあたっては、計算コストが大規模になることから、MPIを利用したベクトル計算機向けのコーディングを行った。特に、先端大型研究施設戦略活用プログラムにおいて地球シミュレータを利用することから、地球シミュレータに最適化することを意識し実施した。

一軸異方性がある系に対する2次元パターンリバースモンテカルロ法の理論の整理を行った。まず、異方軸をx軸とし、y-z軸に対称性があると考え、2次元散乱パターンは、x軸ともうひとつの軸に対して観測されている場合を考える。この1つの2次元散乱パターン像のRMC解析を行い、3次元構造モデルを構築する。結果的には、y-z軸の対称性を用いて、対相関関数 $g(r)$ のx-y面での統計をよくすることに相当する。具体的に、y-z面で平均をとり、x-y面に投影したときの値を再計算し、2次元フーリエ変換を行うことで、2次元パターンを求める必要がある。数式としてまとめると図1に示すように考えられる。なお、最初に解析対象とした延伸したゴム片に

- 3次元散乱パターンの一般的な定義

$$S(\mathbf{q}) - 1 = n_0 \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$
- 2D-USAXS実験から得られる2次元散乱パターン ($q_z = 0$)

$$S(q_x, q_y) - 1 = n_0 \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) \exp(-iq_x x - iq_y y) \quad (2)$$
- x 方向の一軸異方性 (y - z 対称性)踏まえ、2次元分布関数を考える。

$$\bar{g}(x, r_{\parallel}) = n(x, r_{\parallel}) / (4\pi n_0 |r_{\parallel}|) \quad (3)$$

$$\hat{g}(x, y) - 1 = \sum_{z=0} (\bar{g}(x, \sqrt{y^2 + z^2}) - 1) \quad (4)$$

$n(x, r_{\parallel})$ は、 (x, r_{\parallel}) 付近の単位体積あたりの粒子数。(ここで、 $r_{\parallel} = \sqrt{y^2 + z^2}$ 。)
- この分布関数 (x, y) を2次元フーリエ変換することで、2D-USAXS実験から得られる2次元散乱パターンが計算できる。

$$S(q_x, q_y) - 1 = 8n_0 \sum_{x,y=0} (\hat{g}(x, y) - 1) \exp(-iq_x x - iq_y y) \quad (5)$$

図1 一軸異方性がある系の2次元散乱パターン像の計算の整理

については、 y - z 面で回転させた場合にナノ粒子に対する2次元散乱パターンが変化しないことを確認し、一軸異方性を持つ系であることが明らかとなった。

3. 2次元パターンリバースモンテカルロ法

リバースモンテカルロ法の基本は、散乱スペクトルに一致する3次元構造を推定することである。そのために、粒子に対して初期配置を与え、粒子の3次元配置から計算される散乱スペクトルと実験で観測された散乱スペクトルとのずれが小さくなるように、粒子を動かす試行を繰り返すシミュレーションを行っていくことである。基本的なシミュレーションの流れは、図2に示すとおりである。なお、この試行の採択確率は、ずれを表す χ^2 乗の値をエネルギー、許容誤差の大きさ(分散値)を温度と見立てたメトロポリス法で与えられる。

以下では、リバースモンテカルロ法に関し、液体金属やアモルファスの系などに対する長年の研究で半経験的に培われてきた留意点について踏まえ、2次元散乱パターンへの拡張に係るポイントについてまとめる。

3.1 リバースモンテカルロ法について留意すべき点

- (a) これまでの経験から、動径分布関数ではなく散乱関数にフィットさせる方がよいと考えられている。これは、実験で得られた値をフーリエ変換して動径分布関数を計算することで発生する誤差を避けるためである。実験の値そのものに合わせる方がよいという考えである。
- (b) 原子レベルで行うRMC解析では、原子のイオン半径や共有結合距離など明らかな排除体積を持つことから、散乱関数の長波長成分に起因する誤差をより除くためにも、排除体積距離を設定している。

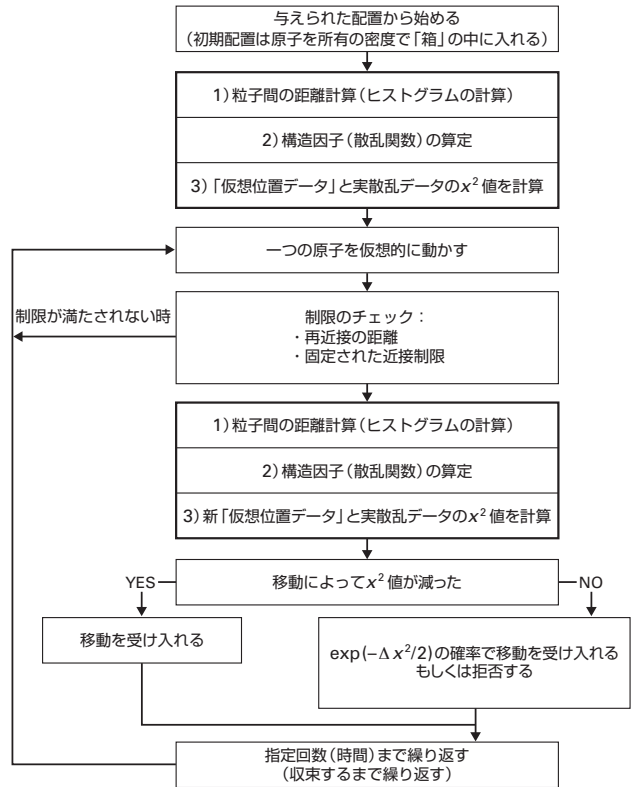


図2 リバースモンテカルロ法の基本的な処理の流れ図

- (c) 許容誤差の大きさ(分散値)は、実験から決めることが可能な量であると考えられている。この値が適切な場合、最適な3次元構造モデル間を遷移していると考えられる。この値が小さい場合は、ローカルミニマムに落ち込みやすくなる。

3.2 2次元散乱パターンへの拡張に係るポイント

- (a) 2次元パターンリバースモンテカルロ法 (2Dp-RMC法) では、従来の1次元散乱スペクトルのRMC法に比べ、波数空間の次元が大きくなることから、高速化のために用いられるフーリエ変換の係数行列 (三角関数などを格納したもの) が巨大になる。そのための工夫が必要。
- (b) 一軸異方性を仮定して解析を行うため、2次元フーリエ変換に相当する計算を、1回の2次元散乱パターン像の計算で2度行うことになる。

4. 実装と予備解析

前章に示した処理アルゴリズムをこれまでのリバースモンテカルロ法に関する留意点を踏まえつつ、2次元散乱パターンへの拡張を行った。排除体積条件の確認、ヒストグラムの計算、2次元分布関数の計算、2次元フーリエ変換の計算のそれぞれを並列化するように、MPIプログラミングを行った。ここで、最大で100程度のノードを利用する予定としていることから、地球シミュレータではOpen MPによる内部並列化よりもMPIによる並列化の方がパフォーマンスがよいというこれまでの経験に従った。

実際のコーディングでは、上記の並列化に加えて、例えば、異なる延伸率における2次元散乱パターンなど複数の独立な系について並列にRMC解析できるようにした。

予備計算として、剛体球の分子動力学シミュレーションで得られた配置から計算した2次元散乱パターンをリファレンスとしてRMC解析を行った。この系を記述する動径分布関数を得られた3次元構造モデルから計算し、剛体球の分子動力学シミュレーションで得られた配置から計算したものをうまく再現できることを確認した。なお、この系は1次元散乱スペクトルで記述できる系であり、2次元散乱パターンは同心円状になっている。

地球シミュレータでの最適化状況のベンチマークのために、115 × 115ピクセルの2次元散乱パターンをリファレンスとし8つの独立な系を同時にRMC解析する場合を検討した。多くの最適化作業を経て、プロトタイプコードを完成させた。このコードを用いた結果、8ノード利用時にベクトル化率は98.68%であり、64ノードと32ノードで計測した並列化率は、99.855%であった。ここで、本解析では多くのメモリを利用するため、最低の実行環境である8ノードでベクトル化率を、非並列時のベクトル化率に相当するものとして、検討した。

5. 今後の計画

ゴム中のナノ粒子ネットワーク構造のモデル構築による高性能タイヤの開発を目指し、下記のように研究を推進してい

く計画である。

昨年度末から今年度頭にかけてSPring-8実験で得られたゴム延伸下における2D-USAXS/SAXSパターンを解析し、延伸過程におけるナノ粒子の凝集構造変化について調査する。その凝集構造変化からゴム物性に与える影響について解明していく。その後の研究として、架橋に関する実験的な研究も並行して行いながら、ポリマーとシリカ製のナノ粒子が混在する系についてのシミュレーションを行うことを考えている。

謝辞

「本研究の遂行にあたり、独立行政法人 海洋研究開発機構 地球シミュレータのコード作成から利用に関し渡邊プログラムディレクターを筆頭に、地球シミュレータセンターの多くの方々から、ご指導・ご助言・ご支援を受けましたことを感謝いたします。

2次元リバースモンテカルロ法の基礎的な開発の基礎的な検討に関し、東京大学物性研究所 スーパーコンピュータシステムを利用させていただきました。ここに感謝の意を記します。」

参考文献

- 1) Y. Shinohara, H. Kishimoto, and Y. Amemiya, "Real Time Observation of Filler Aggregate Structure Using Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *SPring-8 Research Frontiers 2004*, 88–89, (2005).
- 2) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizuguchi, and Y. Amemiya, "Study of Aggregation Structure of Filled Rubber by Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *The International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 24–28 October, 2005.
- 3) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Filler Dispersion State and its Change with Stretching: Real-time Observation by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *The International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 24–28 October, 2005, invited.
- 4) K. Hagita, H. Okamoto, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, "Development of Extended Reverse Monte Carlo Method for Analysis of 2D-USAXS Experimental Data", *AIP Conference Proceedings "Flow Dynamics: The Second International Conference on Flow Dynamics"*, pp.368–371, 2006.

Development of Ecological High-Performance Tire by Modeling of Nano-Particle Network Structure in Rubber

Project Representative

Hiroyuki Kishimoto SRI Research & Development Ltd.

Authors

Katsumi Hagita ^{*1}, Haruo Okamoto ^{*1}, Takashi Arai ^{*1}, Yuya Shinohara ^{*2},
Yoshiyuki Amemiya ^{*2}, Hiroya Suno ^{*3}, Hiroki Hasegawa ^{*3}, Hiroyuki Kishimoto ^{*4},
Masato Naito ^{*4} and Hiroshi Yoshinaga ^{*4}

*1 Department of Applied Physics, National Defense Academy

*2 Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo

*3 Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

*4 SRI Research & Development Ltd.

Rubber filled with nano-particles such as carbon black and silica shows the reinforcement effect, however the precise mechanism of this effect is not well understood. It seems that the effect concerns with aggregates consisting of nano-particles. Recently, a two-dimensional ultra-small-angle X-ray scattering (2D-USAXS) experimental technique using the ultra-brilliant synchrotron radiation obtained from SPring-8 has been developed to observe structural changes of rubbers during elongation. In order to make a model of structural changes from the results of the 2D-USAXS, we developed a two-dimensional pattern Reverse Monte Carlo method with the help of powerful computational resources of Earth Simulator Center. The Reverse Monte Carlo (RMC) method has been used to analyze structures of disordered materials with the measured structure factor. It is, however, a difficult and time-exhaustible analysis to obtain a whole structure factor in a wide range of wave-number q and make a structural model of the three dimensional space for the 2D pattern from the combination of the scattering experiments. We first derive the theoretical equations as for an image of 2D scattering pattern, then make the corresponding FORTRAN code for RMC analysis and finally examine it for the structure of a certain state of hard sphere system as the check of the validity of the 2D pattern RMC method.

Keywords: SPring-8, 2D-USAXS, Reverse Monte Carlo method