

doi:10.11835/j.issn.1005-2909.2022.04.026

欢迎按以下格式引用:杨军,张高展,王爱国,等.分子动力学模拟在胶凝材料与混凝土学课程教学中的应用[J].高等建筑教育,2022,31(4):200-207.

分子动力学模拟在胶凝材料与混凝土学课程教学中的应用

杨军¹,张高展¹,王爱国¹,侯东帅²,吴修胜¹

(1.安徽建筑大学材料与化学工程学院,安徽合肥 230601;2.青岛理工大学土木工程学院,山东青岛 266033)

摘要:胶凝材料与混凝土学是无机非金属材料工程专业的核心课程,具有较强的综合性与专业性。课程中包含一些深层理论知识,如水泥水化、纳米孔离子传输等,传统教学手段缺乏图片和视频媒体资源,无法形象展示过程模型,课程讲解乏味。将分子动力学模拟引入课程教学,通过模拟的可视化成果丰富教学内容,给予学生观察微观世界的视角,将抽象的知识具体化。分子动力学引入也带来了教学方式的变革,激发学生学习兴趣,提升教学效果。

关键词:胶凝材料与混凝土学;分子动力学模拟;教学内容;课程设计;创新教育

中图分类号:G642.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2909(2022)04-0200-08

教育现代化背景下,越来越多现代教学手段被应用到课堂中,取得了良好的教学效果。如计算机模拟在材料科学与工程基础和生物有机化学课程教学中的应用^[1-2],智慧课堂在建筑功能材料中的探索^[3]。随着计算机技术和材料模拟计算理论的高速发展,分子动力学模拟已成为材料科学研究领域的前沿。目前已开发多款模拟软件,包括 LAMMPS、GROMACS 和 VASP 等^[4],以及 OVITO、VMD、ATOMYE 等多款可视化软件,集合多种模块和可视化功能的 Materials Studio 软件。利用可视化软件可将模拟计算结果以图片或视频的形式展示,相比传统实验技术拥有直观易懂、具体化和可视化的特点。在教学领域,将其应用于纳米尺度材料教学中,可直观展示材料微观结构及其在纳米尺度下的动态响应,有效弥补当前教学中微观理论模型晦涩难懂、难以阐释的不足。在面向无机非金属材料工程专业的胶凝材料与混凝土学课程教学中,引入分子动力学模拟作为信息化教学手段具有探索价值。

一、课程背景介绍

胶凝材料与混凝土学课程是安徽建筑大学无机非金属材料工程专业的核心课程,着重介绍了各类

修回日期:2021-09-03

基金项目:安徽建筑大学校级教研项目(2021jy50);安徽省高等学校省级质量工程项目(2019kfk098);安徽建筑大学博士启动基金(2019QDZ66)

作者简介:杨军(1993—),男,安徽建筑大学材料与化学工程学院讲师,博士,(E-mail) jyang017@126.com。

胶凝材料、混凝土的组成、结构、性能、应用、质量控制和检验等。课程的教学目标是让学生了解胶凝材料、混凝土材料的基本知识,掌握胶凝材料的凝结、水化、硬化过程规律,以及胶凝材料的组成、结构、性能和应用间的关系。课程中包含一些深层次的理论知识,如胶凝材料微观结构,讲解较为空洞,也无法与以往的知识联系,学生只能以死记硬背的方式学习,学习难度较大,且不利于学习兴趣的培养和知识的系统学习。因此,该部分知识往往花费大量课时也难达到预期的教学效果。寻找一种有效的媒介将抽象概念形象化,将基础化学知识与材料学专业知识和工程知识串联,形成知识网络,降低学生理解难度,激发学生学习兴趣是课程教学面临的首要任务。

以分子动力学模拟在胶凝材料与混凝土学课程教学中的应用为例,探索将分子动力学引入课堂的教学改革。以水泥的水化硬化机理、水泥熟料矿物水化特性和水泥石耐久性3个知识点为教学案例,讲述如何利用分子动力学模拟丰富课程教学内容,探讨分子动力学模拟对教学方式变革的积极意义,阐释分子动力学模拟纳入课堂教学对教研结合、培养创新型人才的意义。

二、以模拟成果丰富教学内容

通过学情分析和教学效果评价,笔者发现水泥水化硬化机理和水泥石耐久性是课程的难点,这两部分内容均属于水泥基材料的微观尺度物理化学特性,需要学生具备很强的抽象思考能力。虽然无机非金属材料工程专业学生在本课程的先修课程材料科学基础中学习了晶体结构、固液界面等知识,对材料的微观世界有一定了解,但该课程中材料分子结构较为简单且与水泥矿物差异较大。为使学生更好地理解教学内容,达成课程教学目标,以下的知识点为例,讲述如何利用分子动力学模拟课程教学内容。

(一) 水泥熟料矿物硅酸三钙的水化机理

硅酸盐水泥熟料水化是课程教学中的重要知识点,深入理解水泥熟料中各矿物的水化机理有助于学生掌握后续水泥石性能和应用的知识。传统课堂教学以硅酸三钙熟料水化为重点,使用化学公式和文字描述的方法,对学生的概念理解能力和空间想象力要求较高。分子动力学模拟教学中将直接展示硅酸三钙的晶体结构,如图1所示,其由钙离子、氧原子和硅酸根离子团组成,由此把学生较为陌生的硅酸三钙结构拆解为熟悉的离子和离子团组合,增进学生对熟料矿物相的认识。针对硅酸三钙的水化过程,实际教学视频中包含了水分子侵入和钙离子脱出的过程,图2为视频截图,水化过程中外界水分子与硅酸三钙晶格表面作用,与 O^{2-} 反应形成 OH^- ,破坏 Ca^{2+} 与 O^{2-} 、 $(SiO_4)^{4-}$ 间的离子键,使硅酸三钙结构中离子键作用转变为氢键作用^[5]。由于氢键的作用强度较离子键弱,氢键取代离子键后即降低了 Ca^{2+} 、 OH^- 和基体间的结合力,离子从固体颗粒上脱离扩散进入溶液中。外层离子向溶液中扩散又促进了水分子侵入硅酸三钙颗粒内部,进一步促进硅酸三钙水化。通过图3展示了水化产物——C-S-H凝胶的纳米和分子尺度结构,作为水泥石中主要胶结相C-S-H凝胶^[6-7],其分子结构与托贝莫来石晶体相似,是由两层平行排布 Ca^{2+} 层(称之为主层钙)与主层两侧硅氧四面体链结合形成的,与托贝莫来石不同的是,C-S-H的分子结构次序较差,且硅氧四面体链中存在缺陷。同时展示硅酸三钙和C-S-H凝胶的分子结构图^[8],并引导学生思考两者间的共同点。通过分子结构图的观察,学生可以发现硅氧四面体链是由硅氧四面体缩聚形成的,C-S-H的形成过程是硅酸三钙水化和水分子的分解,再由解离离子通过一定规律组合而成。C-S-H凝胶的Ca/Si在1.7左右,低于硅酸三钙的Ca/Si,因此,多余的

钙离子与水分子结合形成氢氧化钙。通过分子动力学模拟的可视化结果,学生可直观地观察硅酸三钙水化过程中反应物溶解和水化产物形成,将硅酸三钙的水化与中学阶段所学习的化学反应联系起来。

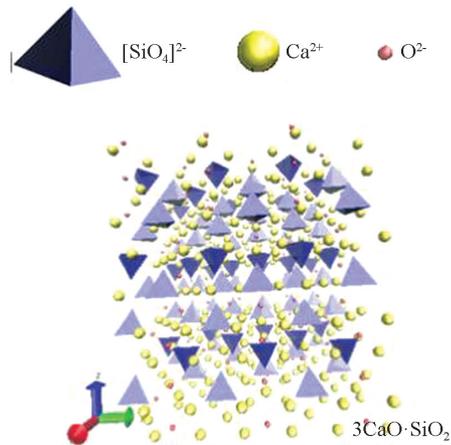


图1 硅酸三钙分子结构图

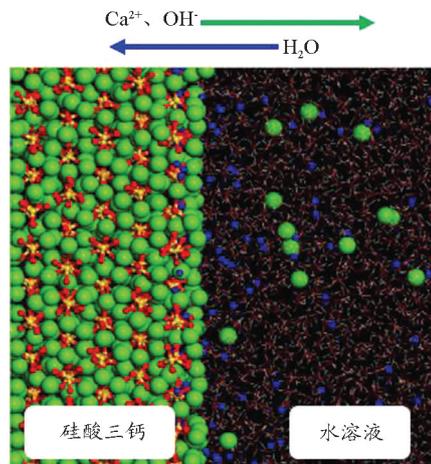
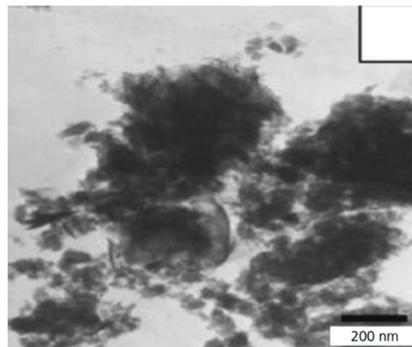
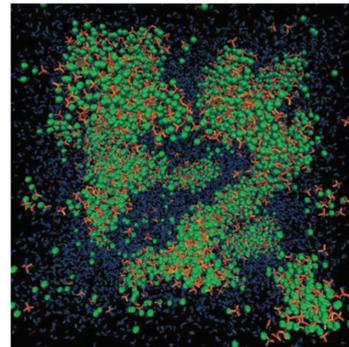


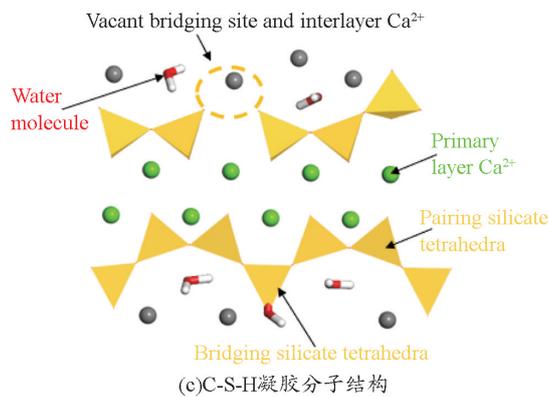
图2 硅酸三钙水化过程图



(a)透射电镜下的C-S-H凝胶



(b)分子动力学模拟中C-S-H凝胶



(c)C-S-H凝胶分子结构

图3 C-S-H凝胶

(二) 水泥熟料矿物水化特点

水泥熟料矿物的反应活性也是水泥水化教学过程中的重要部分,理解硅酸三钙和硅酸二钙水化特性的差异对水泥组成设计和水泥品种选择具有指导意义,传统教学通常简单描述4种熟料矿物的水化速度,学生难以理解且易混淆概念。在分子动力学模拟教学中,直接向学生展示了硅酸三钙和硅酸二钙的分子结构(图4)^[9],通过两种矿物相分子结构的观察引发学生思考两者的差异。细心的学生会观

察到,相比硅酸三钙,硅酸二钙由于钙离子含量降低,结构中离子氧 O^{2-} 会消失,仅存在 Ca^{2+} 与 $(SiO_4)^{4-}$ 离子团,结构中离子键的比例降低。既然硅酸三钙的水化是水分子侵入与离子键断裂的过程,那么离子键比例较低,硅酸二钙水化过程则较为困难,化学键断裂速率降低,钙离子和硅酸根从基体中解离的速率降低,水分子向基体入侵的速率也降低,故硅酸二钙的水化速率低于硅酸三钙。在反应产物组成上,硅酸二钙由钙离子和硅酸根离子组成,故其水化解离出的离子团与硅酸三钙相似,最终形成的水化产物也与硅酸三钙相似,为 C-S-H 凝胶,但由于钙离子含量低,形成的氢氧化钙含量低。随后举一反三,常见的矿物掺合料如矿渣、粉煤灰、硅灰中均含有较高比例的硅铝氧网络,其化学键较稳定,从而使这类矿物掺合料不能自发水化,仅具有潜在水硬性且水化速度较慢。通过学生自主观察、思考,并结合中学化学知识,推测出硅酸二钙与硅酸三钙水化的共性与差异性。

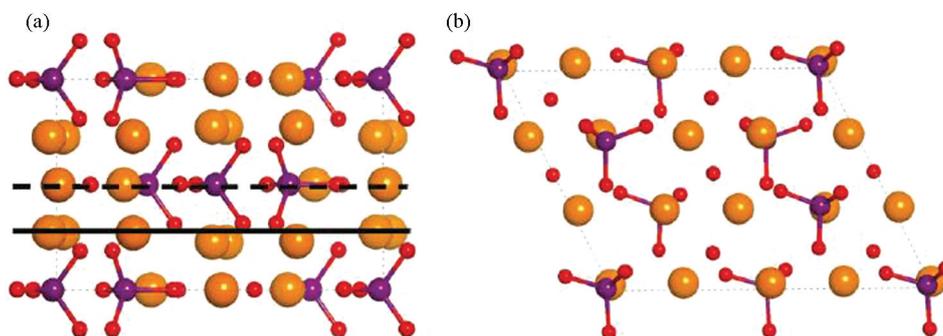


图4 硅酸二钙和硅酸三钙的分子结构图

(三) 水泥石的抗渗性能和耐久性

水泥石的耐久性是其服役性能的重要组成部分,与水泥石纳米孔结构息息相关。过去在课堂教学中介绍了自由水、化学结合水和物理吸附水的概念,也说明了细化孔径可以提升水泥石抗渗能力,从而提升水泥石耐久性的。在分子动力学模拟教学过程中,以不同纳米孔中水分子运动形式揭示基体与水分子的作用。图5以水泥石中主要水化产物 C-S-H 凝胶的纳米孔为例展现处于不同纳米孔中不同位置的水分子扩散系数的差异。首先,位于 C-S-H 凝胶主层间的水分子是凝胶结构的组成部分,其运动受两侧主层的限制,与主层有很强的化学键作用,运动扩散受主层阻碍,因此,水分子相对固定,扩散系数仅为自由水的 $1/60$,属于化学结合水。其次,处于 C-S-H 纳米孔表面的水分子与 C-S-H 基体具有较强的吸附作用,运动也受到一定限制,其扩散系数约为自由水的 $1/3$,属于物理吸附水。C-S-H 表面的水分子与外层水分子间通过氢键作用互相束缚,限制了 C-S-H 表面附近水分子的运动并将这种束缚向外层传递,该作用随水分子与 C-S-H 凝胶的距离增加而减弱,故与 C-S-H 基体达到一定距离后,其与基体间的作用可忽略不计,即水分子呈自由运动,该类水分子为自由水分子。孔中央的水分子扩散系数为 $3.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,与自由水的扩散系数接近。随着孔径的细化,物理吸附水的比例增加,自由水的比例降低,水分子整体扩散系数降低(图6)。当孔径降低到特定尺寸时,孔隙中水分子同时与上下表面作用,此时孔隙中已无自由水,水分子的扩散能力被大幅度限制。离子在水泥石的毛细孔网络中传输是以水分子运动为载体的,水分子渗透能力下降也降低了离子的渗透能力,宏观尺度即为细化孔径后水泥石的抗渗性能和耐久性提升。通过水分子在水泥石纳米孔中扩散的视频形象地展示在水泥石纳米孔中水分子运动特性的差异,由此推测出细化孔径对水泥石抗渗能力和耐久性的影响。

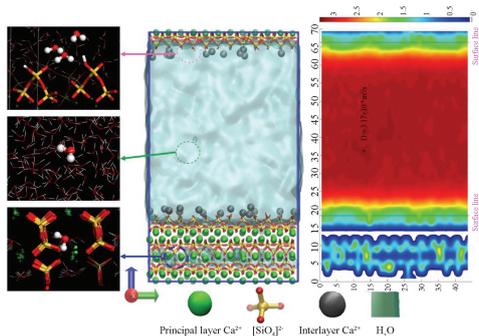


图5 水泥石纳米孔中水分子的扩散系数分布

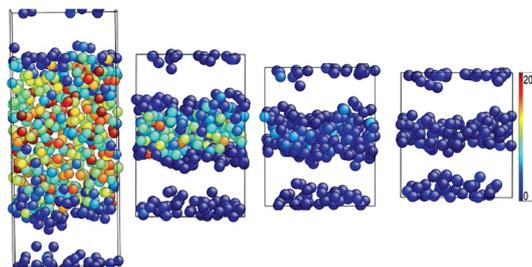


图6 水泥石纳米孔尺寸对其中水分子扩散的影响(从左到右孔径分别为4.5 nm、2.5 nm、1.8 nm和1.3 nm,颜色从红色到蓝色代表扩散速率由强向弱变化)

三、理论实践结合改善教学方式

(一) 课程导入设计

在课程知识导入环节,传统教学往往平铺直叙,直接介绍课程的教学重点和教学目标,促使学生为完成课程考核而学习,易引发学生厌学情绪。笔者在授课中根据学生兴趣,以结合实际需求的方式做好知识导入。

在讲授水泥熟料水化特性之前,以现场照片和工程图纸的形式向学生展示实际工程需求,使学生能将所学知识与实际工程联系起来。拱桥的拱座和悬索桥的锚碇等通过自身巨大的重量保持桥梁受力平衡,其必然属于大体积混凝土。大体积混凝土易遭受温度应力的影响产生开裂(图7),降低水泥水化热是避免大体积混凝土开裂的方法之一。不同水泥熟料矿物的水化特性不同,改变熟料矿物组成可以调整水泥水化热。在水泥石耐久性课程的知识导入环节,以海洋服役环境中混凝土的破坏为例,通过展示桥梁混凝土在我国西部盐碱和南海海洋服役地区的破坏原因,引起学生的兴趣,从而提高教学质量。

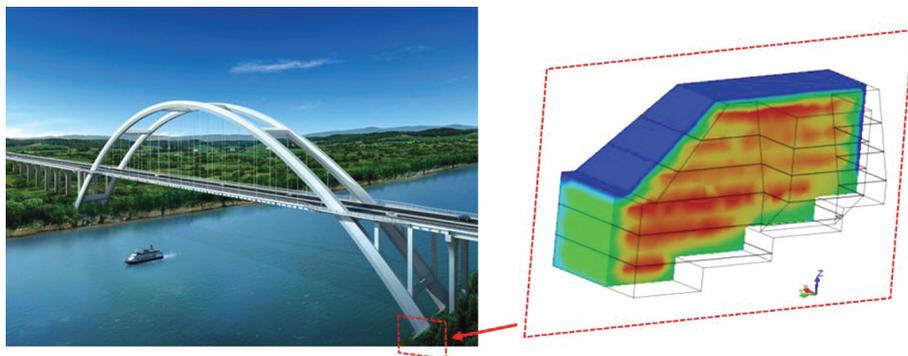


图7 某钢管拱桥工程拱座大体积混凝土浇筑时温度分布

(二) 丰富教学内容

传统的课程教学主要通过板书和 PPT 演示的方式讲授,且 PPT 中文字和概念图所占篇幅较大,教学方式为填鸭式教学,导致学生的注意力难以聚焦到课堂上。模拟手段的引入丰富了图片和视频资源,将水泥材料中的微观反应直观地呈现在学生面前,激发了学生的学习兴趣。

(三) 扩充教学模式

教育部在全国高等教学本科教学工作会议中提出要深化高等教育改革^[10],持续提高本科教育水平,提高创新型人才培养能力,坚持“以本为本”。各高校也在积极开展本科教育改革,改变以往单一刻板的教學形式,利用各种途径和方法培养人才。借助分子动力学模拟手段的引入改变以往的教学模式,在讲授水泥石耐久性时,笔者设计采用“发现式教学模式”主导课程教学。首先准备课程所需要的分子动力学模拟教学资源,包括模拟软件、起始模型、数据分析模块、可视化软件。

在课堂上以水泥石纳米孔为例作演示,以 11 Å Tobermorite^[11]为起始模型,该晶体结构模型可从 COD 晶体数据库中获取。通过 Materials Studio 软件 Visualizer 模块对起始模型进行编辑,去除结构中部分桥硅氧四面体和层间钙离子,使其硅氧链聚合度和 Ca/Si 与 C-S-H 凝胶一致,随后制造纳米裂隙并添加水分子以模拟纳米孔。输出结构文件,导入 LAMMPS 软件^[12]开始分子动力学模拟,模拟基于 ClayFF 力场^[13]进行。ClayFF 最初用于黏土矿物/水界面的模拟,由于胶凝材料产物与黏土具有相似的成分和复杂结构,该力场也适合于水泥体系的模拟,且具有计算量小和准确度高的特点^[14-15]。分子动力学模拟平衡后得到的模型即为 C-S-H 凝胶纳米孔模型,将后续模拟得到的轨迹文件导入 OVITO 软件中实现可视化。OVITO 是 Stukowski 教授^[16]开发的一款开源软件,可对分子动力学结果进行修正显色,显示和分析系统中粒子的属性,包括电荷、位置、速度等,在显示设置中选择仅显示纳米孔中氧原子且将原子的着色方式改为取决于速度,即可观察到纳米孔中的水分子运动状态。随后,向学生展示模拟结果(纳米孔中处于不同物理化学状态的三种水分子),讲解水泥石耐久性降低的原因。安排模拟实践课,预先向校网络中心申请计算机教室,导入事先准备好的教学资源,构建模拟系统。在模拟实践课堂,将学生分为 4 组,指导各组分别利用不同起始模型(不同尺寸的水泥石纳米孔模型)进行模拟计算,通过数据分析和可视化,研究不同尺寸的水泥石纳米孔模型中水分子的运动状态。考虑到模拟计算本身耗时,建议实践课为 2 个学时,在等待模拟计算的时间内,可用之前的模拟轨迹文件进行 OVITO 软件功能教学。各小组得出正确的模拟结论后,采取课堂讨论的方式让学生对比不同起始模型所得到的结果差异。教师通过归纳总结得出结论,小尺寸的纳米孔中物理吸附水的比例大幅度增加,水分子扩散速率降低,再将模拟结论与课程知识点结合,解释水泥石耐久性的影响因素。

精心挑选难度适中、计算量合理的模拟范例,分解任务便于学生课堂完成,通过模拟教学资源的构建,先课堂示范、后动手实践,让学生在动手过程中探索发现,加深学生对重难点知识的理解。同时,这种讲授与探索相结合的方式也能增加课堂教学的活力,提升学生的学习自主性。

四、以模拟实践达成创新教育

现代高等教育中,教学和科研是互相促进、不可分割的一体两翼。在教学过程中融入科学研究,培养社会需求的创新型人才是高等教育的努力方向。分子动力学模拟所属的计算材料学是随计算机技术发展而衍生出的一门学科,也是一项新的研究手段,学生在本课程的模拟实践中实际上

学习了部分科研方法,接触了科研思想,为将来从事研究工作奠定基础,也培养了学生的科研兴趣,课程的实践有助于培养创新型人才。

分子动力学手段相比传统研究有其独特优势,给予学生微观的视角,观察水泥石的物理特性和化学反应原理。传统教学中也通常以概念图或分子结构图的方式展示水泥石的微观世界,但由于绘制难度较大,课件中提供的视频素材有限,让学生通过示意图来学习复杂的物理化学反应过程无疑是管中窥豹,教学效果大打折扣。分子动力学模拟通过数值化的模拟结果结合可视化软件可快速制作形象生动的原子/分子结构图和过程视频,降低了抽象理论的理解难度。任何思考都需要一个原型,本课程的教学为学生打开了微观世界的大门,使学生敢于和善于从原子分子尺度思考水泥基材料的问题。该思维模式有助于学生对其他课程问题的思考和认识,如材料工程基础中物质的干燥模型、传热模型,以及材料科学基础中的结晶过程等。这种科教融合的方式利于各学科知识的互通,可提高学生跨学科背景下的创新能力。

五、结语

分子动力学模拟在课程教学中的应用是在教学信息化背景下对教学手段的进一步探索。将分子动力学模拟结果与胶凝材料与混凝土学课程教学中水泥水化与水泥石耐久性结合,通过分子结构和分子尺度运动过程的展示,将以往抽象的理论模型形象地展示在学生眼前,使学生获得了窥探微观世界的视角,将晦涩难懂的知识点变得通俗易懂。依托分子动力学模拟的实践教学方式,让学生在动手过程中探索发现,实现科研与教学融合,助力创新型人才的培养。

参考文献:

- [1] 陈亮,王芊,谢小林,等. 以计算机模拟引导“材料科学与工程基础”课程的多元化教学探索[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2020, 34(4): 91-96.
- [2] 徐刚. 分子模拟软件 Discovery Studio 在生物有机化学教学中的新应用[J]. 化工高等教育, 2021, 38(1): 133-137.
- [3] 任启芳,谭京梅,丁益. “建筑功能材料”智慧课堂的教学设计探索[J]. 合肥师范学院学报, 2019, 37(6): 114-116.
- [4] 杨建会,范强,尹绍全. Diamond 软件在“材料科学基础”课程教学中的应用[J]. 乐山师范学院学报, 2015, 30(4): 108-110.
- [5] Jennings H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(3): 275-289.
- [6] Viallis-Terrisse H, Nonat A, Petit J C. Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 244(1): 58-65.
- [7] Hou D S, Ma H, Y Li Z J. Morphology of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel: A molecular dynamic study[J]. Advances in Cement Research, 2015, 27(3): 135-146.
- [8] Yang J, Zhang W, Hou D S, et al. Structure, dynamics and mechanical properties evolution of calcium silicate hydrate induced by dehydration and dehydroxylation[J]. Construction and Building Materials, 2021, 291: 123327.
- [9] Manzano H, Durgun E, Abdolhosseine Qomi M J, et al. Impact of chemical impurities on the crystalline cement clinker phases determined by atomistic simulations[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(7): 2964-2972.
- [10] 一流本科教育宣言(“成都宣言”)[J]. 中国大学教学, 2018(6): 4-5.
- [11] Hamid S A. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ [J]. Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials, 1981, 154(1/2/3/4): 189-198.
- [12] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117

(1): 1-19.

- [13] Cygan R T, Liang J J, Kalinichev A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [14] Hou D S, Lu C, Zhao T J, et al. Structural, dynamic and mechanical evolution of water confined in the nanopores of disordered calcium silicate sheets[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015, 19(6): 1309-1323.
- [15] Yang J, Hou D S, Ding Q J. Ionic hydration structure, dynamics and adsorption mechanism of sulfate and sodium ions in the surface of calcium silicate hydrate gel: a molecular dynamics study[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 559-570.
- [16] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.

Application of molecular dynamics simulation in the teaching of cementitious materials and concrete science

YANG Jun¹, ZHANG Gaozhan¹, WANG Aiguo¹, HOU Dongshuai², WU Xiusheng¹

(1. *School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, P. R. China;*
2. *Department of Civil Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, Shandong, P. R. China*)

Abstract: Cementitious materials and concrete science is the core course of inorganic non-metallic materials engineering, which has strong comprehensiveness and professionalism. The course contains some in-depth theoretical knowledge, such as cement hydration, ion transport in nanopore, etc. Traditional teaching methods lack picture and video media resources, unable to vividly display the reaction process, which makes the teaching boring. This paper explores the introduction of molecular dynamics simulation into the course teaching, enriching the teaching content through the visualization results of simulation, giving students a perspective to observe the micro world, and materializing the abstract knowledge. The introduction of molecular dynamics has also brought about a change in teaching methods, which has stimulated students' interest in learning and achieved good teaching results.

Key words: cementitious materials and concrete science; molecular dynamics simulation; teaching content; course design; innovative education

(责任编辑 周 沫)