

利用課題名 分子シミュレーションによる高分子中の水と低分子拡散挙動の研究
英文: Diffusivity of water and ions in polymers studied by molecular simulations

利用課題責任者

島津 彰

所属

日東電工株式会社

URL: <http://www.nitto.co.jp>

邦文抄録

水がイオンよりも選択的に透過するポリアミドについて、ポリアミド内における水とイオンの拡散挙動に関する分子レベルの知見を得ることを目的として、TSUBAME を利用した分子動力学シミュレーションを実施した。ポリアミド/NaCl 水溶液系分子モデルを作成し、298K、3MPa 条件で NPT アンサンブルの分子動力学計算を行い、水と Na⁺ の自己拡散係数を求めた。その結果、NaCl 水溶液内と比べてポリアミド内では、水が Na⁺ よりも極めて選択的に拡散する挙動が計算された。このような選択性は、ポリアミド分子間に存在するサブナノメートルスケールの間隙に Na⁺ が捕捉されることに起因すると推察された。

英文抄録

In order to study diffusion behavior of Na⁺ and water in polyamides that have permselectivity between ions and water, molecular dynamics(MD) simulations were conducted using TSUBAME super computer of Tokyo Institute of Technology. Molecular models consisting of polyamide and NaCl aqueous solution were constructed and the constant number-pressure-temperature(NPT) ensemble at 3MPa and 298K was used for the simulations. The results suggested that trapped Na⁺ among polyamide chains contribute to the increased diffusivity selectivity of water/Na⁺ in the polyamide.

Keywords:

molecular dynamics, polyamide, NaCl, water, diffusivity, reverse osmosis,

背景と目的

高分子膜を利用した分離技術は、飲料水や工業用水の製造、あるいは河川水からの有害物質の除去など産業上、あるいは環境上重要な技術となっている。特に、水と他の低分子を分離の対象とする高分子膜は広く実用化されており、さらに高効率な分離機能を有する高分子膜の開発が期待されている。このような高分子膜に要求される機能は、低分子に対する水の高い選択透過性であるが、選択透過性を高分子膜に付与するには、高分子中における水と低分子の拡散挙動に関する分子レベルの知見が望まれる。しかしながら、実験的な方法だけで分子レベルの知見を得ることは一般的に困難である。一方、高分子中における水や低分子拡散挙動に関する分子レベルの解析法として、分子動力学法が知られている¹⁾。しかしながら、一般的な計算機を利用した分子動力学法によると、原子数が多い現実近似系モデルを対象とした場合、計算時間が膨大になり、実行が困難になる問題がある。このため、現実近似系

モデルにおいて分子動力学法による計算が期待できる TSUBAME を利用し、分離技術に使われる高分子膜素材の一つであるポリアミドについて、水と Na⁺ の拡散挙動に関するシミュレーションを実施した。その結果、ポリアミド内における局所的な分子間隙に Na⁺ が捕捉されることによって、水が Na⁺ よりも極めて選択的に拡散する挙動が計算され、目的とした低分子拡散挙動に関する分子レベルの知見を得た。

概要

上述のポリアミド内における水と Na⁺ 拡散挙動のシミュレーションには、Accelrys 社製 Materials Studio を利用した。まず、分子動力学計算における計算速度と CPU コア数の関係を TSUBAME2 で試験した。原子数 9284 個の分子モデルについて、1fs 刻みで 5000 ステップの分子動力学計算を実施した際の結果を Fig.1 に示す。ここで、非結合間相互作用の計算には静電相互作用項に Ewald 法を採用し、ファンデアワールス項

に cut off を 12.5 Å とした Atom based 法を採用した。並列化は 1 ノード 12 コアを基準とし、それ以上の場合はノード間並列とした。

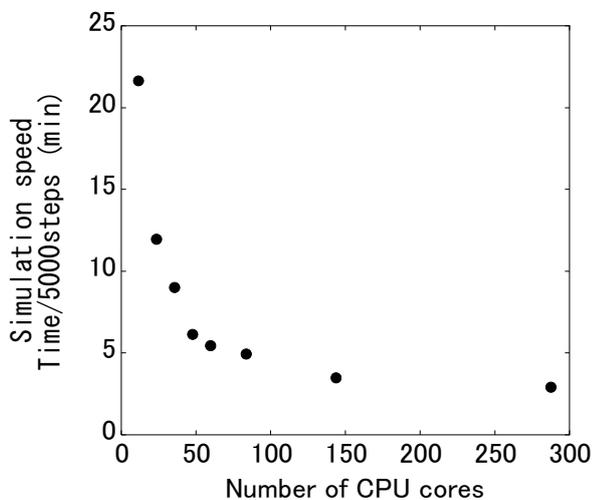


Fig.1 Wall time versus number of CPU cores

Fig.1 より、およそ 50 コアを超えると並列化効率は急激に低下するが、試験範囲内においてコア数が多いほど計算速度は速くなった。この結果を踏まえて、本課題で使用した CPU コア数は 48~108 とした。

次に、本課題で用いた分子モデルの一例を Fig.2 に示す。厚さおよそ 4.6nm のポリアミド層に厚さおよそ 2.1nm の 3wt%NaCl 水溶液層が接触しており、一部ポリアミド層内に水溶液が浸透したモデルで、原子数はおおよそ 15000 である。このモデルは、COMPASS²⁾ 力場を用いた分子動力学法と分子力学法によってエネルギー的に安定化させたものである。このようなモデルについて、298K、3MPa 条件で NPT アンサンブルの分子動力学計算を 10ns 実施し、Einstein の式(1)から水と Na⁺の自己拡散係数を求めた。

$$D = \frac{d}{dt} \frac{1}{6} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ は初期から t 時間後における粒子の平均 2 乗変位である。

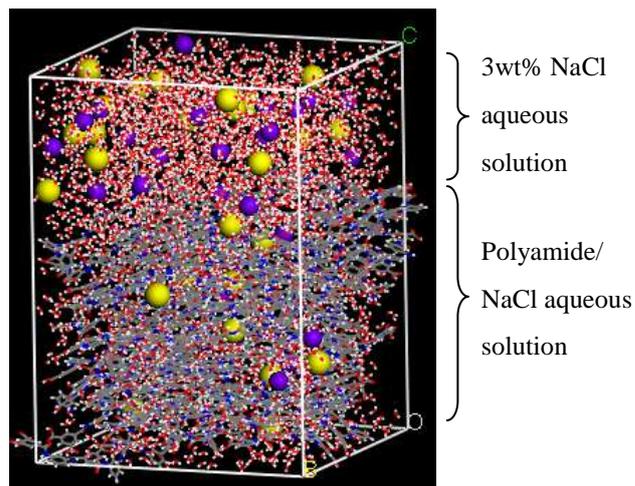


Fig.2 Schematics of typical molecular model used for molecular dynamics simulations. Yellow sphere: Na⁺, Blue sphere: Cl⁻, Small molecular consisting of red and white lines: Water.

結果および考察

分子動力学計算により得られた NaCl 水溶液層における水と Na⁺の平均 2 乗変位を一例として Fig.3 に示す。

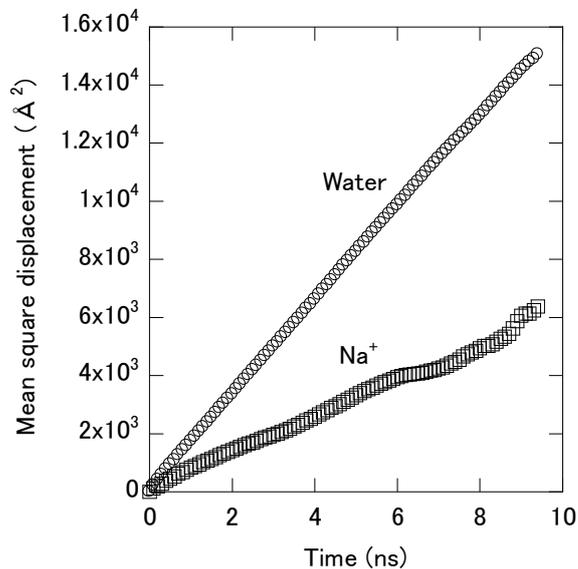


Fig.3 Mean square displacement as a function of time in NaCl aqueous solution region described in Fig.2.

Fig.3 より、水が Na⁺より拡散しやすいことがわかる。同様に、ポリアミド層内における水と Na⁺の平均 2

乗変位も求め、自己拡散係数を (1) 式より計算した結果を Table1 に示す。ここで、比較のため 298K、1atm 下における 3wt% NaCl 水溶液内の水と Na⁺ の自己拡散係数を磁場勾配 NMR 法により測定した結果も示す。

Table 1 Diffusion coefficient of water and Na⁺ at 298K

Material	D _{water}	D _{Na⁺}	D _{water} /D _{Na⁺}
¹ Surface NaCl aqueous solution	26.7	10.2	2.61
² NaCl aqueous solution _{exp}	22	13	1.7
¹ Polyamide	3.86	0.0181	213

¹Calculated by molecular dynamics simulation using model described in Fig.1.

²Measured by pulsed field gradient NMR method.

D: Diffusion coefficient (m²/s) (× 10¹⁰)

Table1 より、ポリアミド層に接触した NaCl 水溶液層における水と Na⁺ の拡散性は、大気圧下におけるバルク状態の拡散性と大差ないが、ポリアミド内では、水が Na⁺ よりも極めて選択的に拡散することがわかる。次に、Fig.2 のモデルに関する拡散挙動シミュレーションのスナップショットを Fig.4 に示す。

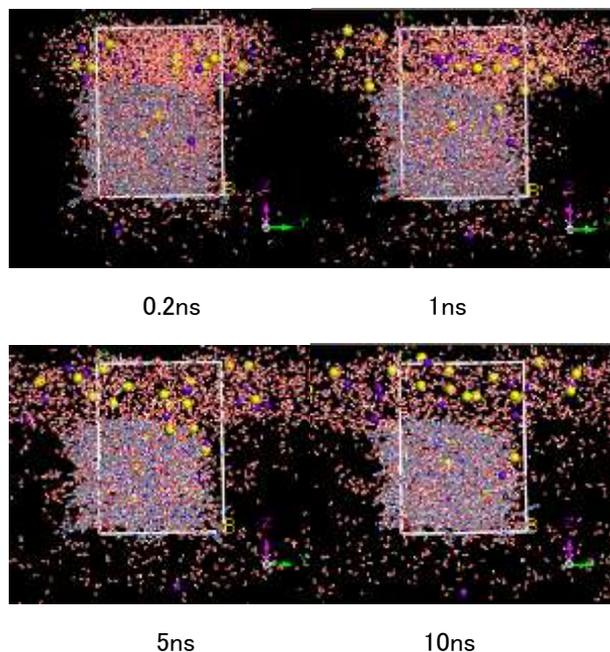


Fig.4 Snapshot during molecular dynamics simulation for model described in Fig.2.

NaCl 水溶液層内の水と Na⁺ は時間と共に主にポリアミド層表面に沿って拡散していくが、ポリアミド層内で

は、水と比べて Na⁺ が分子間に捕捉されて拡散しにくい挙動が認められる。本課題に用いたポリアミドより成る膜は、NaCl 水溶液の逆浸透実験において、高い NaCl 阻止性を有することがわかっている。本課題におけるシミュレーションより、このような高い NaCl 阻止性は、ポリアミド層内における水の Na⁺ に対する高い選択的な拡散性が寄与していると考えられた。

まとめおよび今後の課題

産業上重要である水処理用分離膜材料について、TSUBAME を利用した分子動力学法によって高分子内における水とイオン拡散挙動シミュレーションを実施した。その結果、シミュレーションによって、イオンの分離に関連する溶質拡散挙動を分子レベルで考察できることがわかり、水処理膜業界において Tsubame の利用が有効であることが明らかとなった。

今後はさらに現実に近い大規模分子動力学法の高度化によって、高分子膜を利用した分離に関するメカニズム解析が進むことを期待できる。

本成果の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものである。

参考文献

- 1) 島津彰, 杉谷徹, 西井弘行, 日東電工技報, 分子シミュレーションによるスルホン化ポリアミド系燃料電池用電解質膜の解析と設計, 48, (91), 18-23 (2010).
- 2) Sun, H, COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds, J. Phys. Chem. B, 102, 7338-7364 (1998).