

利用課題名 高分子中における低分子拡散挙動のシミュレーション

英文: Diffusion behavior of small molecules 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、TSUBAME2 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、または NVT アンサンブルの分子動力学計算を行い、水と Na<sup>+</sup> の拡散挙動について解析した。その結果、Na<sup>+</sup> 水和サイズとポリアミド内の空隙体積分率が水の Na<sup>+</sup> に対する選択的な拡散性に寄与していると推察された。

英文抄録

In order to study diffusion behavior of Na<sup>+</sup> and water in polyamides that have permselectivity between ions and water, molecular dynamics(MD) simulations were conducted using TSUBAME2 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 constant number-volume-temperature(NVT) ensemble at 298K were used for the simulations. The results suggested that Na<sup>+</sup> hydration size among polyamide chains and fractional vacancy volume of polyamides affected on the diffusivity selectivity of water/Na<sup>+</sup> 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。そこで、2010 年度に TSUBAME2 を利用し、分離技術に使われる典型的な高分子膜素材の一つであるポリアミドについて、水と Na<sup>+</sup> の拡散挙動に関する分子動力学法によるシミュレーションを実施した。その結果、水が Na<sup>+</sup> と比べて極めて選択的に拡散する挙動(拡散選択性)を分子レベルで考察できるようになった<sup>1)</sup>。

本課題では、2010 年度の成果を参考に、拡散選択性に影響を及ぼす因子を分子動力学法によって解析した結果を報告する。

概要

水と Na<sup>+</sup> 拡散挙動のシミュレーションには、米国サンディア国立研究所で開発されている分子動力学シミュレータ LAMMPS<sup>2)</sup> を利用した。分子動力学法の標準的な計算条件は、Dreiding 力場を用い、原子数およそ 15000 のモデルについて、1fs 刻みで 10Mstep ステップとした。CPU の並列コア数は 48~108 とした。また、本課題で分子動力学計算に使用した初期モデルの一部は 2010 年度の課題によって得られた分子モデルを用いた。分子モデルの一例を Fig.1 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ある。このモデルについて、298K、NVT アンサンブルの分子動力学計算を 10ns 実施して、

Einstein の(1)式から水と Na<sup>+</sup>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。また、(2)式から水と Na<sup>+</sup>に関する 2 体相関関数を求めた。

$$g_{A-B}(r) = \left( \frac{n_B}{4\pi r^2 dr} \right) / \left( \frac{N_B}{V} \right) \quad (2)$$

ここで、 $n_B$ は粒子 A から距離  $r$  と  $r+dr$  の球殻の間にある粒子 B の数、 $N_B$ は系内にある粒子 B の数、 $V$ は系の体積である。

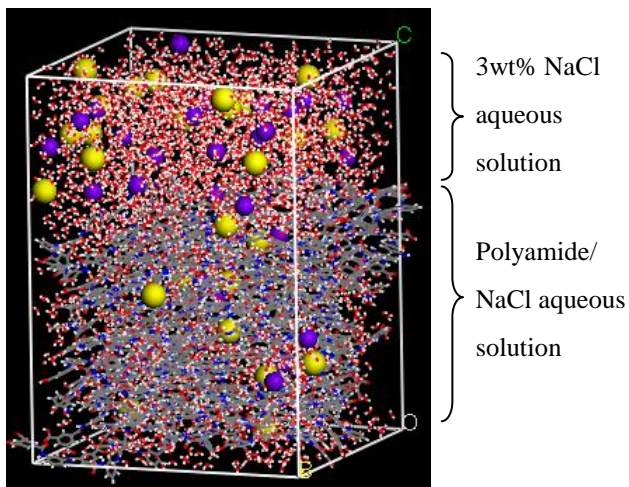


Fig.1 Schematics of typical molecular model used for molecular dynamics simulations. Yellow sphere: Na<sup>+</sup>, Blue sphere: Cl<sup>-</sup>, Small molecular consisting of red and white lines: Water.

#### 結果および考察

分子動力学計算により得た NaCl 水溶液層内の水と Na<sup>+</sup>の平均 2 乗変位を一例として Fig.2 に示す。水は Na<sup>+</sup>より拡散しやすいことがわかる。また、(1)式より自己拡散係数を求めた結果を 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<sup>+</sup>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。

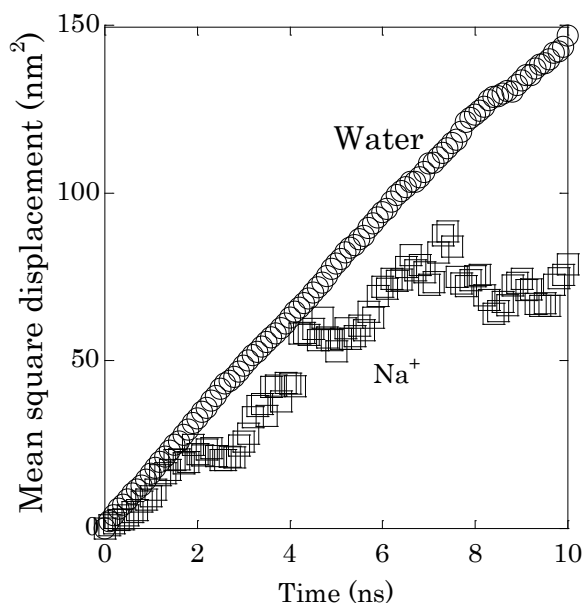


Fig.2 Mean square displacement as a function of time in NaCl aqueous solution region described in Fig.1.

Table 1 Diffusion coefficient of water and Na<sup>+</sup> at 298K

Material	D <sub>water</sub>	D <sub>Na<sup>+</sup></sub>	D <sub>water</sub> /D <sub>Na<sup>+</sup></sub>
<sup>1</sup> Surface NaCl aqueous solution	25	14	1.8
<sup>2</sup> NaCl aqueous solution <sub>exp</sub>	22	13	1.7

<sup>1</sup>Calculated by molecular dynamics simulation using model described in Fig.1.

<sup>2</sup>Measured by pulsed field gradient NMR method.

D: Diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s) (× 10<sup>10</sup>)

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<sup>+</sup>の拡散性は、大気圧下におけるバルク状態の拡散性に近いことが確認された。したがって、本シミュレーションは現実の溶質拡散挙動を反映していると考えられる。また、昨年度の課題によって、ポリアミド内では、水が Na<sup>+</sup>よりも極めて選択的に拡散することが明らかとなったが、この要因について検討した結果を以下に示す。Fig.3 に(2)式により求めた Na<sup>+</sup>と水の 2 体相関関数  $g_{Na-water}(r)$ を示す。NaCl 水溶液層内、およびポリアミド内ともに、Na<sup>+</sup>に対する第 1 水和水の O 原子 ( $r=0.24\text{nm}$  付近)と H 原子 ( $r=0.3\text{nm}$  付近)、および第 2

## (様式第 20) 成果報告書

水和水の O 原子( $r=0.5\text{nm}$  付近)に由来するピークが認められた。これらピークの強度から、ポリアミド内の第 2 水和水は NaCl 水溶液層内よりも少ないことがわかる。

次に、上述の第 1 水和水に対応する  $r=0.3\text{nm}$  の仮想球形プローブがポリアミドモデル内に占有できるサイトを計算した一例を Fig.3 に示す。Fig.3 はエネルギー的に安定化されたモデルのスナップショットであるが、上述の仮想プローブが占有できる体積の割合(空隙体積分率)はおよそ 0.03%しか存在していなかった。したがって、ポリアミド内に存在する空隙の大部分は  $\text{Na}^+$  水和水サイズよりも小さいと示唆された。このことが、ポリアミド内において水が  $\text{Na}^+$  よりも選択的に拡散する現象に寄与していると推察される。

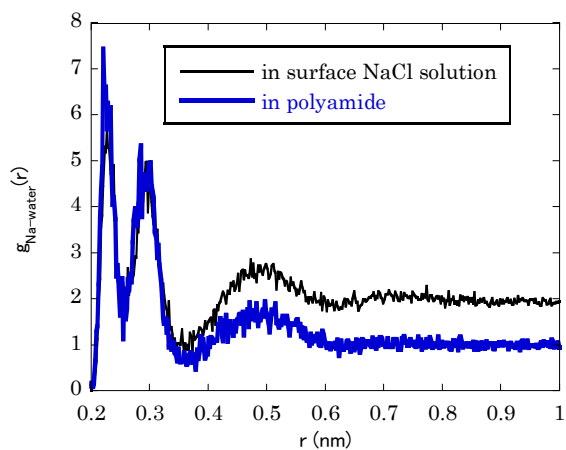


Fig.2 Na-water pair correlation function of the polyamide model obtained by molecular dynamics simulations.

上述の検討によって、溶質の拡散性はポリアミド内の空隙体積分率に影響を受けると示唆された。そこで確認のため、空隙体積分率を変化させたポリアミドモデルを 6 種類作成し、空隙体積分率と溶質拡散係数の関係について分子動力学計算によって調べたところ、溶質拡散係数は空隙体積分率の増加に伴い指数関数的に増大する傾向を示した。以上の検討より、ポリアミド内における水の  $\text{Na}^+$  に対する選択的な拡散性は  $\text{Na}^+$  水和水サイズと空隙体積分率に影響を受け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、

TSUBAME2 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の拡散選択性は溶質の水和サイズとポリアミド内の空隙体積分率を指標として考察できることがわかった。

水処理膜業界において TSUBAME2 の利用は物質拡散挙動の解析に有効と言える。今後は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メカニズムの解析がいつそう進むことを期待したい。

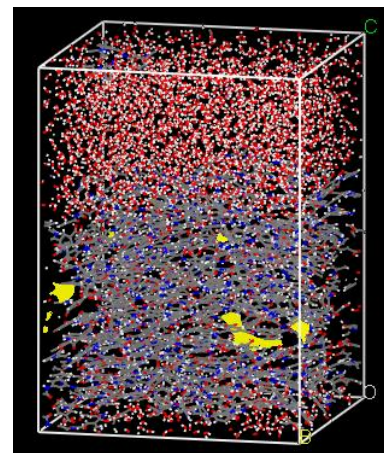


Fig.3 Packing model for polyamide obtained by molecular dynamics simulations. Yellow sites are surfaces that can be occupied, probed by a hypothetical sphere with a radius of 0.3nm.

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, 後藤仁志, 新谷卓司, 廣瀬雅彦, 鈴木良一, 小林慶規, 水処理用高分子膜の物質選択性と空隙の状態, 第48回放射線・アイソトープ研究発表会要旨集, (2011).
- 2) S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J Comp Phys, 117, 1-19 (1995).  
<http://lammps.sandia.gov/>