

# 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2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の実用化が待望されている。本報告では、両者を連結する事例として水分子の膜透過現象を取り上げ、分子動力学の知見から膜透過性能を予測することを試みた。

## 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 年に当センターに導入した「連成解析システム」は、従来の構造解析・流体解析の独立事象解析だけでなく、両者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(注1)技術の開発と普及支援(平成27年度—平成29年度)」では、「連成解析システム」を活用して CAE 関連企業の技術支援を行い、構造-流体連成シミュレーションの性能評価と普及を行った(図1)。

本研究は、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)環境を構築し、将来的にそれを活用した県内企業の技術支援を行うことを目的とする。

具体的な目標として、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。

このようなマクロとマイクロをつなぐ凝縮系の物性理論は、「階層構造」の枠組として構築されている<sup>[1]</sup>。分子レベルからみると、液体は個々の分子の膨大な相互作用が刻一刻と変化する多体問題であり、方法論としては第一原理分子動力学法で直接的に記述される。この膨大な情報から、流体物性を決める重要な因子を取り出す「粗視化」によって、膨大な自由度を絞り込む必要がある。分子間相互作用を乱雑力として近似することで generalized Langevin 方程式へ、さらに衝突前後の相関を無視することによってメソスケールの Boltzmann 方程式へ移行する。さらに Boltzmann 方程式を Chapman-Enskog 近似によって粗視化することでマクロスケールの Navier-Stokes 方程式へ移行する。

分子動力学法による膜透過性能の予測は精力的に研究が行われており、シミュレーションとモデリングの両方で着実な改善が得られている<sup>[2]</sup>。しかし、未だ困難な定量的予測に向けてマイクロとマクロをつなぐ「スケールの壁」を克服するため、粗視化法や非平衡 MD 法などの新規手法が模索されている。本年度は、ナノメートルサイズの細孔を通過する流れについて、簡単モデルの流体解析厳密解と分子動力学法の結果を照合し、マクロな流体现象を再現する分子シミュレーションの有効性について検討した。

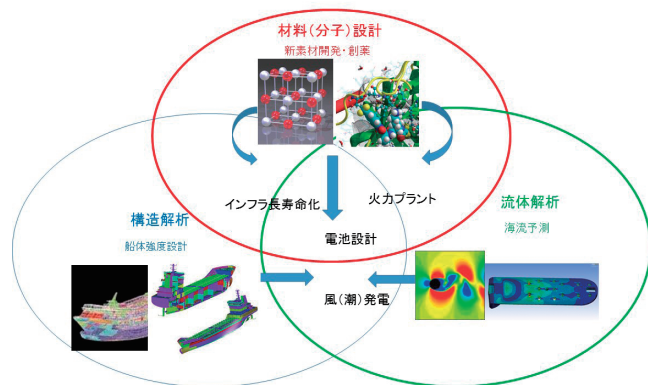


図1 連成解析のイメージ図

## 2. 手法・結果・考察

### 2.1 多層スリットモデル：モデリング

吉田らの多層グラフェンスリットモデル<sup>[3][4]</sup>を参考にして、ポリアミド (PA) 膜を模した多層スリットモデルを構築した。PA オリゴマーは、代表的な PA 膜である FT-30 の分子モデリングを踏襲して<sup>[5]</sup>, meta-phenylene diamine (MPD) と trimesoyl chloride (TMC) の 1:1 の共重合体として作成した (図 2)。CrossLink は考慮せず linear oligomer としてモデリングし、所定の領域に充填してスリットを作製した (図 3)。

PA オリゴマー 15 量体の充填とスリットモデル作製には Packmol<sup>[6]</sup>を用い、PA オリゴマー 15 量体の作製および分子動力学インプットデータの作製には WinMostar<sup>[7]</sup>を用いた (図 4)。

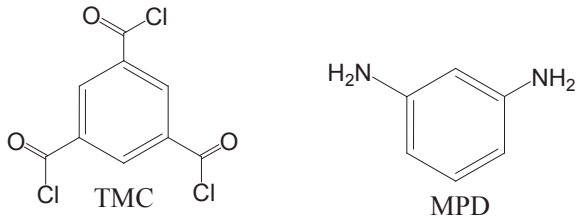


図2 ポリアミドモノマーの分子式

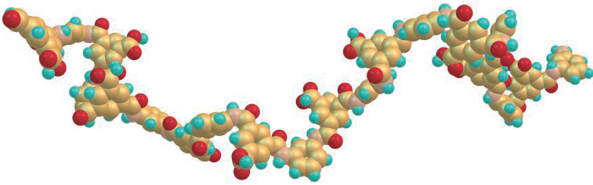


図3 PA オリゴマー 15 量体の直鎖モデル

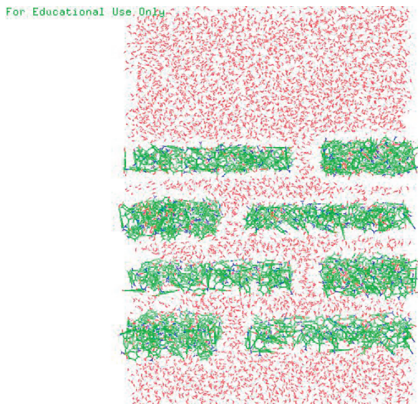


図4 PA オリゴマーと水の 4 層スリットモデル

### 2.2 多層スリットモデル：流体解析解<sup>[3][4]</sup>

PA スリットモデルの幾何パラメータは、吉田らのモデルを踏襲したが、PA スリットの厚みを考慮した付加項を追加した。

$L_m$  : スリット長  
 $l_m$  : スリット厚み  
 $h_m$  : スリット間隔 (縦)  
 $\delta h$  : スリット境界層厚み (縦)  
 $D_m$  : スリット間隔 (横)  
 $\delta D$  : スリット境界層厚み (横)  
 $b$  : すべり長  
 $\eta$  : 粘性係数  
 $L_A = D_m + 2L_m$  : スリットセル単位長

マクロ流体が 2 層からなるスリットモデルを通過すると仮定した場合、各ステップの透過係数は流体力学の解析解によって表現される (図 5)。

(I) スリット開口部への流入ステップ<sup>[8]</sup>

$$L^{(1)} = \frac{\pi D_m^2}{32\eta L_A}$$

(II) スリット層間への流入ステップ

$$L^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{\pi (2h_m)^2}{32\eta L_A}$$

(III) スリット層間を通過するステップ

$$L^{(3)} = \frac{(h_m)^2}{12\eta L_m L_A} + \frac{b(h_m)^2}{2\eta L_m L_A}$$

(IV) スリット開口部からの流出ステップ

$$L^{(4)} = \frac{(D_m)^3}{12\eta (l_m)^2} + \frac{b(D_m)^2}{2\eta (l_m)^2}$$

$N$  層からなる多層 PA スリットの透過係数  $L^{(HD)}$  は、上記 4 ステップの合成和になる (図 6)。

$$L^{(HD)} = \left[ \frac{N}{L^{(1)}} + \frac{N}{L^{(4)}} + (N-1) \left( \frac{L^{(2)} + L^{(3)}}{2L^{(2)}L^{(3)}} \right) \right]^{-1}$$

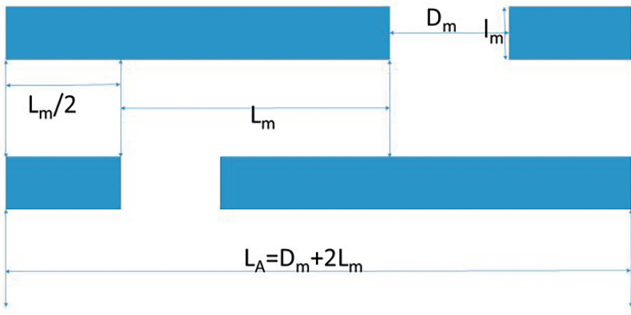


図5 スリットモデルの幾何パラメーター

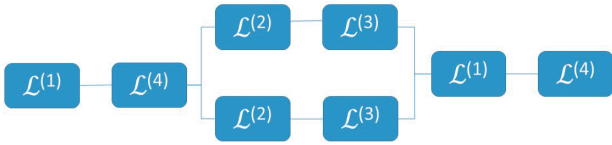


図6 2層スリットモデルの合成透過係数

### 2.3 多層スリットモデル：分子動力学

分子動力学シミュレーションは LAMMPS [9] で実行した。PA15 量体には GAFF 力場、水分子には TIP3P 力場を用いた。水分子の配置は  $1 \text{ g/cm}^3$  で行い、PA スリット内部には水分子は存在しない。

1 ns の NVT ( $T=300\text{K}$ ) 平衡化後、水分子が透過する鉛直方向を Z 軸にとり、LAMMPS の addforce コマンドで  $1.0 \text{ (Joule/mol.nm)}$  の圧力をセル上方の水層に印加して、スリットを介した水分子の透過シミュレーションを行った。1 ps のシミュレーションからトラジェクトリを抽出し、スリット出口から流出する水分子数をカウントして流出量を直接求めた。透過係数  $L^{(MD)}$  は、以下の定義から計算した。

$$L^{(MD)} = \frac{Q}{\Delta P}$$

### 2.4 結果：N=1 の場合

2.2 の考察から、透過係数  $L^{(HD)}$  は以下の式で表される。

$$L^{(HD)} = \left[ \frac{1}{L^{(1)}} + \frac{1}{L^{(4)}} \right]^{-1} = \left[ \frac{1}{\frac{\pi D_m^2}{32\eta L_A} + \frac{1}{\frac{(D_m)^3}{12\eta(l_m)^2} + \frac{b(D_m)^2}{2\eta(l_m)^2}}} \right]^{-1}$$

$$\approx \left[ \frac{1}{\frac{\pi D_m^2}{32\eta L_A} + \frac{1}{(D_m)^3}} \right]^{-1} \quad (\text{no-slip-condition})$$

幾何パラメーターを以下のとおり定義する。

- $L_m=7 \text{ nm}$
- $l_m=0.5 \text{ nm}$
- $h_m=0.5 \text{ nm}$
- $\delta h=0.5 \text{ nm}$
- $D_m=0.5 \text{ nm}$
- $\delta D=0.5 \text{ nm}$
- $b=0 \text{ nm}$  (no slip condition)
- $\eta=0.85 \times 10^{-3} \text{ (Pa.s)}$
- $L_A=14.5 \text{ nm}$

この時、 $L^{(HD)} \approx 1.92 \text{ (nm / Pa.s)}$

一方、分子シミュレーションから透過係数  $L^{(MD)}$  を直接算出すると、

$$L^{(MD)} = \frac{Q}{\Delta P} = \frac{qn}{(\Delta P)(\Delta t)(\Delta S)}$$

$$= \frac{(3.5 \times 10^{-29})(12)}{(10^{10})(10^{-12})(10^{-18})} = 1.71 \text{ (nm / Pa.s)}$$

以上から、 $L^{(HD)}$  と  $L^{(MD)}$  は良い一致を示した。

### 2.5 結果：N=2,3,4...7 の場合

2.4 の幾何パラメーターを 2.2 の  $L^{(HD)}$  の一般式へ適用すると、

$$L^{(HD)} \approx [0.52N + 0.42(N-1)]^{-1}$$

一方、分子シミュレーションから透過係数  $L^{(MD)}$  を直接算出すると、

- $L^{(MD)} (N=2) = 4.3 \text{ (nm/Pa.s)}$
- $L^{(MD)} (N=3) = 1.4 \times 10^1 \text{ (nm/Pa.s)}$
- $L^{(MD)} (N=4) = 6.8 \text{ (nm/Pa.s)}$
- $L^{(MD)} (N=5) = 5.37 \text{ (nm/Pa.s)}$
- $L^{(MD)} (N=6) = 5.37 \text{ (nm/Pa.s)}$
- $L^{(MD)} (N=7) = 2.69 \text{ (nm/Pa.s)}$

スリット数の増加に対する定性的な挙動は、 $L^{(HD)}$  の解析解と  $L^{(MD)}$  の数値解はおおむね一致し、スリット数の増加に対して透過係数は減少した。水分子のミクロ挙動に注目すると、圧力印加による PA スリットのたわみや、たわみに影響された水分子の跳ね返り様相がみられる。PA スリット内部を通過する水分子は

なく、全ての透過水分子はPA スリット間隙を通過していた。この2点については、印加圧力とシミュレーション時間の調整が必要と考えられ、解析が続いている。また、すべり長、実効スリット幅などの境界層パラメーターの値によっても、 $L^{(MD)}$  は大きく変化する。

### 3. 結 言

膜透過現象は、非平衡熱力学のマクロ式と境界層モデルを用いて定式化されている。現実の動作プロセスにおいて、マイクロ分子レベル挙動とマクロ流体挙動の両方を適切に考慮したシミュレーション手法は発展途上にある。

今回、すべり長、実効スリット幅などの境界層パラメーターは所与の値を用いたが、将来、これらのパラメーターを分子動力学シミュレーションから見積もることができれば、境界層の様相をシミュレーションから予測することが可能になる。膜分子と溶媒・溶質とのマイクロ相互作用を適切に配慮しつつ、マクロな濃度分極モデルに反映することが、膜透過シミュレーションの重要な鍵となる。

### 参考文献

- [1] 川崎恭治、「非平衡と相転移-メソスケールの統計物理学-」、朝倉書店 (2000).
- [2] H.Ridgway, J.Orbell and S.Gray, *J.Membrane Sci.*, 524, 436-448 (2017).
- [3] 吉田広顕、ながれ、35, 285-290, (2016).
- [4] H.Yoshida and L.Bocquet, *J.Chem.Phys.*, 144, 234701, (2016).
- [5] M.J.Kotelyanskii, N.J.Wagner and M.E.Paulaitis, *J.Membrane Sci.*, 139, 1-16, (1998).
- [6] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J.Comput.Chem.*, 30(13):2157-2164 (2009).
- [7] Winmostar V9, X-Ability Co. Ltd., Tokyo, Japan, 2019.
- [8] H.Hasimoto, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 13 633-639 (1958).
- [9] LAMMPS, <http://lammmps.sandia.gov>.

(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。