

マルチスケール概念に基づく膜透過シミュレーションの研究(第1報)

(膜分離プロセス向上のための解析)

工業材料・環境科 専門研究員 重光 保博

化学工学の中心分野の一つである膜分離現象について、その分子レベルでの機構解明はプロセス制御の観点から重要な課題である。本研究では、連続体力学に基づくマクロ流体解析と分子レベルのマイクロ分子動力学シミュレーションの両観点を踏まえ、マルチスケール連成シミュレーション技術の開発とその膜透過シミュレーションへの展開を目標とする。

1. 緒言

近年、人工知能やIoT等のデジタル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分野を推進しており、Computer-Aided Engineering (CAE) は関連インフラ設計や設置地域の地理・気象解析へ貢献するシミュレーション技術として定着しつつある。流体解析は CAE の重要な一分野であり、流体力学の基礎方程式である Navier-Stokes 方程式に基礎をおいている。そのいっぽう、ミクロな見地からは流体の微細構成要素は溶媒分子であり、溶媒分子間の相互作用を直接計算する分子動力学シミュレーションで追跡することも可能である。膜分離プロセスのような界面での物質交換を伴う非平衡熱力学現象では、マクロ流体方程式で詳細機構を解明することは難しい。いっぽう、ミクロ分子動力学法で現象を直接追跡することは、計算コストの観点から非現実的である。そのため、両者の中間であるメソスケールシミュレーションや粗視化技法が提案されているが、汎用的な手法は確立していないのが現状である。

長崎県工業技術センターでは、このようなミクロ現

象とマクロ現象が混在化する複雑事象^[1]を解析ターゲットとして、方法論の開発と応用研究の両方を進めている。

以前の研究「連成統合シミュレーション技術の開発と普及支援(平成27年度―平成29年度)」では、構造解析・流体解析ツールである「連成解析システム」を活用して構造-流体連成シミュレーションの性能評価を行い、CAE関連企業の技術支援と普及活動を行った^[2](図1)。

さらに前段研究「複雑事象に対応した連成解析技術の開発(平成30年度―令和2年度)」では、マルチスケールシミュレーション環境の構築とその性能評価を目的として、(1)水分子の膜透過モデルに対するマクロ流体力学とマイクロ分子動力学の比較(2)粗視化法を用いた有機溶媒・溶液系の分子動力学シミュレーションを実施した^[3]。

本研究では、マルチスケール複雑事象である膜透過現象^[4]を解析対象とする。ミ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(図2)。

本研究ではその前段として、セルロースと有機分子のミクロ相互作用解析を行った。

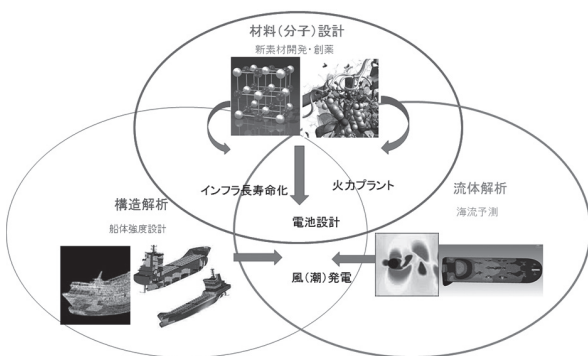


図1 連成解析のイメージ図

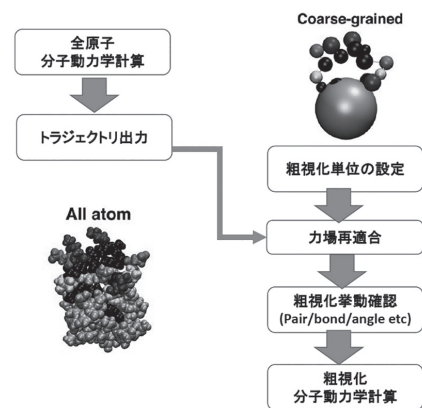


図2 MS-CG 粗視化法のスキーム

2. セルロースナノファイバーと各種溶媒との相互作用：ハロゲン相互作用解析

機能性材料として注目されているセルロースナノファイバー (CNF) は、その優れた物理化学的特性を生かした環境調和型材料として様々な産業用途が開拓されつつある (図 3)。ナノセルロースの造粒技術を活用した各種ポリマーと CNF のコンポジット化ビーズが作製されている [5]。HPLC 解析の結果から CNF と各種ハロゲン溶媒 (塩化メチレン / クロロホルム / ブロモホルム) との特異的な相互作用が検出されていることから、ハロゲン相互作用が CNF とポリ塩化ビニルとのコンポジット化ビーズ安定形成の鍵と推測されている。しかし、各種ビーズの生成機構および化学的安定性の起源については、詳しい理論解析が行われていない。本研究では、ナノコンポジット化ビーズ形成の driving force の一つと考えられるハロゲン相互作用について、高精度量子化学計算を用いて詳しく解析した。

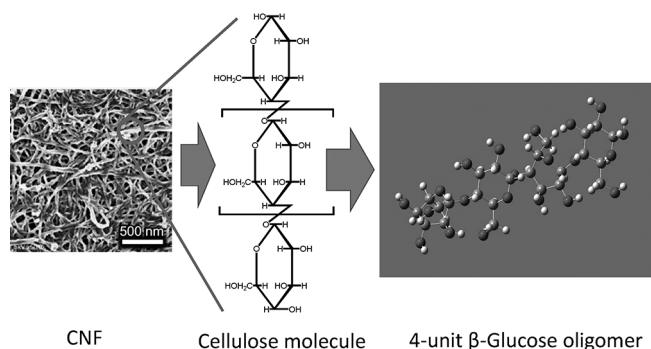


図 3 CNF の化学構造

2. 1 モデリング・計算手法

CNFと各種ポリマーとの各種相互作用のうち、ハロゲン相互作用を詳細に解析することを目的とした相互作用エネルギー解析を counterpoise 補正で行った。計算には Gaussian09/Gaussian16 を使用し、高精度 ab-initio法 (MP2, CCSD (T)) および密度汎関数法 (DFT) を採用した。計算コスト制約のため、CNF (β -グルコース) は H_2O 、PVC は CH_3Cl で単純化し、酸素-塩素間のハロゲン相互作用エネルギーを精密計算した (図 4)。自然エネルギー分割解析 (Natural Energy Decomposition Analysis) は RHF/augcc-pV5Z レベルで実行した (図 5)。

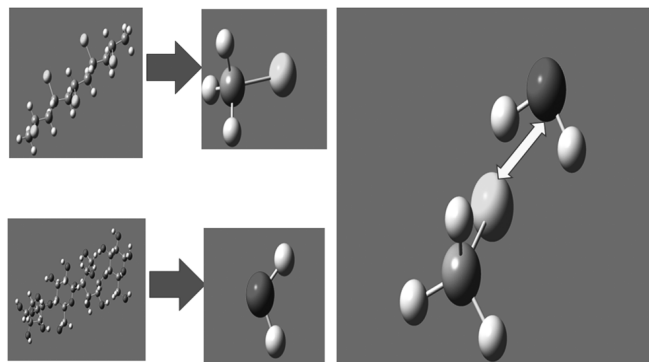


図 4 CNF-ハロゲン相互作用の計算モデル

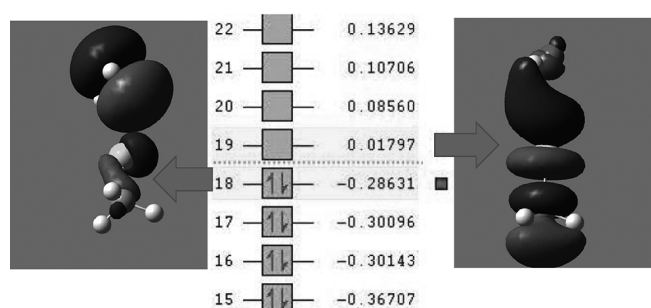


図 5 計算モデルの分子軌道図 (HOMO/LUMO)

2. 2 解析結果

2. 2. 1 Ab-initio 計算 (MP2, CCSD (T))

まず、電子相関を考慮した高精度 Ab-initio 計算のベンチマークを行った。MP2 および CCSD(T) において、6-31G(d) から Complete Basis Set (CBS) まで基底関数を順次大きくして、CBS 基底関数極限での精密評価を行い、両者の結果は 1.2Kcal/mol で一致した (図 6、図 7)。この結果から、MP2 を超える動的電子相関はほぼ無視できることが示唆される。また、MP2 では cc-pVDZ 以下、CCSD(T) では 6-31G(d) 以下の poor basis set を用いると、ハロゲン結合を再現できず、誤った結果を与えることが判明した。Split-Valence Double 以下の基底関数を用いた ab-initio 計算では CNF とハロゲン系溶媒との相互作用を適切に表現できないため、溶媒中のコンポジット化ビーズのような大規模計算を想定した場合、現実的な計算戦略として採用することが難しいと判断された。

自然エネルギー分割解析の結果は、ハロゲン結合の

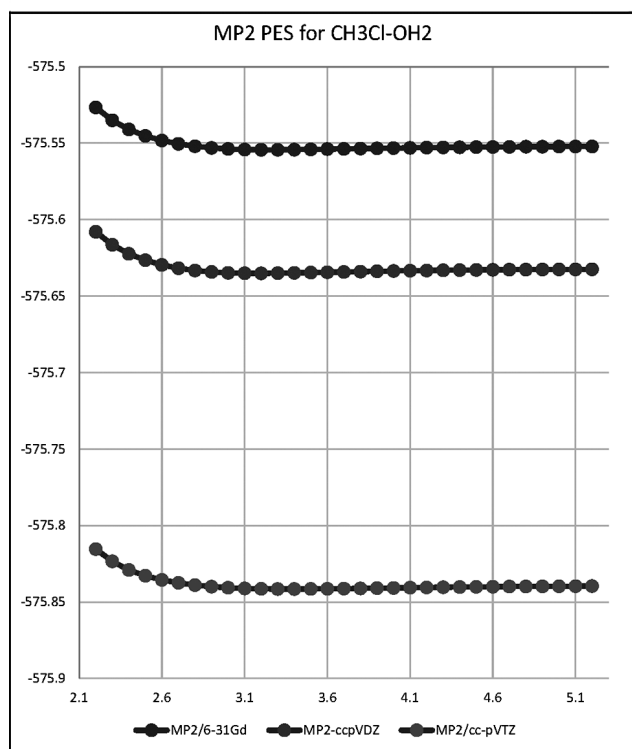


図6 結合距離に対するエネルギー変化 (MP2)

MP2	ΔE (Kcal/mol)	CCSD(T)	ΔE (Kcal/mol)
6-31Gd	-0.5525	6-31Gd	-0.00605
cc-pVDZ	-0.2409	cc-pVDZ	0.3226
cc-pVTZ	0.596	cc-pVTZ	0.6286
aug-cc-pVTZ	1.079	aug-cc-pVTZ	(*)0.9598 (**)1.0904
cc-pVQZ	0.9975	cc-pVQZ	(*)0.9499 (**)1.0025
aug-cc-pVQZ	1.1268	aug-cc-pVQZ	(*)1.1118 (**)1.2516
aug-cc-pV5Z	1.2054	aug-cc-pV5Z	(*)1.1460 (**)1.1741
(1) CBS	1.2437	(2) CBS	1.2124

$$(1) E_{CBS}^{MP2} = E_{av5Z}^{MP2} + \frac{E_{av5Z}^{MP2} - E_{avQZ}^{MP2}}{(5/(5-1))^5 - 1}$$

$$(2) E_{CBS(MP2)}^{CCSD(T)} = E_{av5Z}^{CCSD(T)} - E_{av5Z}^{MP2} + E_{CBS}^{MP2}$$

(*) at the MP2/av5Z optimized geometr
(**) numerical geom opt.

(1),(2) S.Kozuch, J.M.L.martin, JCTC,2013,9,1918-1931

図7 結合エネルギーの基底関数依存性 (MP2/CCSD(T))

特徴的性質を示した。引力項のうち、最大の寄与は分子間電荷移動力となり、分極項、静電項、交換項の順となった。近距離では大きく寄与する交換項の寄与は小さいことは、ハロゲン結合の「ソフト性」を示唆する。さらに、平衡核間距離が通常の共有結合と比較して長いハロゲン結合では、polarized/diffuse 関数を取り込んだ大規模な基底関数が必要なことが示唆された (図8)。

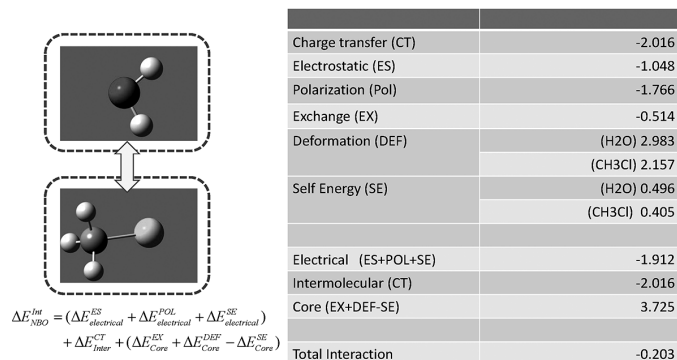


図8 自然エネルギー分割解析

2.2.2 DFT 計算

次に、汎関数への依存性を調べるため、DFT 計算のベンチマークを行った。基底関数は 6-31G (d) に固定し、大規模計算の実効性に配慮した。

代表的な 4 種類の汎関数 (B3LYP/PBE/wB97XD/M06-2X) の結果を比較した。Counterpoise補正なしの場合、平衡核間距離が約 3 オングストローム近傍にエネルギー極小が存在することが各計算から示唆される (図9)。ただし Counterpoise 補正を考慮すると、B3LYP/6-31G (d) ではエネルギー極小が消えて、安定的なハロゲン結合が生成しないという誤った結果を与えた。次に、4 種類を含めた広範な汎関数のパフォーマンスを検討した。最も強いハロゲン結合エネルギーは、MN-15汎関数 (0.862 Kcal/mol) で得られた。同じ Minnesota 系の旧汎関数 (M06-2X) においても、強いハロゲン相互作用が予測されたが、nonlocal-exchange 補正を入れていない汎関数 (M06) ではエネルギー安定化が著しく小さくなった。Minnesota 系のパフォーマンスが良好な理由は、分極相互作用補正を考慮したパラメータ fitting が行われることが一因と考えられる。同様な分極相互作用補正を考慮した汎関数 (wB97XD, DSD-PBEP86) でも良好な結果が得られている。その一方で、長距離補正の効果は不明である。CAM-B3LYP では B3LYP への修正が行われて結合が生成するのに対して、LC-wPBE では PBE での結合生成を再現しなかった。Double-Hybrid 汎関数のパフォーマンスは良好であった (B2GP-PLYP, DSD-PBEP86)。コンパクトな基底関数 (6-31G(d)) による実用的な計算を行う際、汎関数の選択が重要であることが示唆された (図10)。

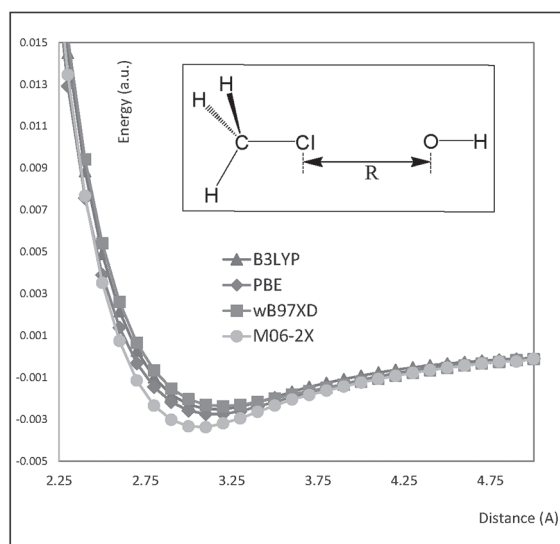


図9 結合距離に対するエネルギー変化 (DFT)

DFT/ 6-31Gd		Disp. Corrct	ΔE (Kcal/mol)
B3LYP	Hybrid-GGA		-0.0288
PBE	GGA		0.315
M06	Hybrid-Meta-GGA		0.150
M06-2X	Hybrid-Meta-GGA		0.734
MN15	Hybrid-meta-NGA		0.862
CAM-B3LYP	LC-hybrid-GGA		0.224
LC-wPBE	LC-hybrid-GGA		-0.0519
wB97XD	LC-hybrid-GGA	○	0.370
B2GP-PLYP	Double-hybrid		0.466
DSD-PBEP86	Double-hybrid	○	0.407

図10 ハロゲン結合エネルギーの汎関数依存性 (DFT)

3. 結言

セルロースナノファイバーと各種ポリマーとの各種相互作用のうち、ハロゲン相互作用を詳細に解析することを目的とした相互作用エネルギー解析を実行した。CNF (β -グルコース) は H_2O 、PVCは CH_2Cl で単純化したモデル系に対して、高精度分子軌道法 (MP2, CCSD(T)) およびDFT法によるcounterpoise補正計算を実行した。

MP2レベルでは、6-31G(d)から基底関数を順次

大きくして CBS基底関数極限での精密評価を行い、ハロゲン相互作用エネルギーは約1.2 Kcal/molと算出された。ただし、cc-pVDZ 以下の poor basis set を用いると、ハロゲン結合を再現できず、誤った結果を与えた。CCSD(T)レベルでは、6-31G(d)から基底関数を順次大きくして CBS 基底関数極限での精密評価を行い、MP2 と同様に約1.2 Kcal/mol が得られた。ただし、6-31G(d)以下のpoor basis setを用いると、ハロゲン結合を再現できなかった。以上の結果から、ハロゲン相互作用を適切に計算するには、MP2 以上の電子相関計算とValence-Triple 以上の基底関数が必要とされることが明らかとなった。この計算レベルは、溶媒中のナノコンポジット化ビーズを対象とした大規模計算を想定した場合、現実的な計算戦略として採用することが難しいと判断された。

これに対して、DFTレベルでは、計算の高速性に配慮して、基底関数は 6-31G(d)に固定して各種汎関数の性能を調べた。スタンダードなDFT手法 (B3LYP/6-31G(d)) では、ハロゲン結合が生成しないという誤った結果を与えた (Counterpoise 補正)。対照的に Minnesota系の汎関数 (M06-2X, MN-15) はハロゲン結合を再現する結果を与えた。分極相互作用補正を考慮した汎関数 (wB97XD, DSD-PBEP86) も良好な結果が得られた。Double-Hybrid 汎関数のパフォーマンスは良好であった (B2GP-PLYP, DSD-PBEP86) が、長距離補正の効果は不明であった (CAM-B3LYP, LC-wPBE) (図11)。

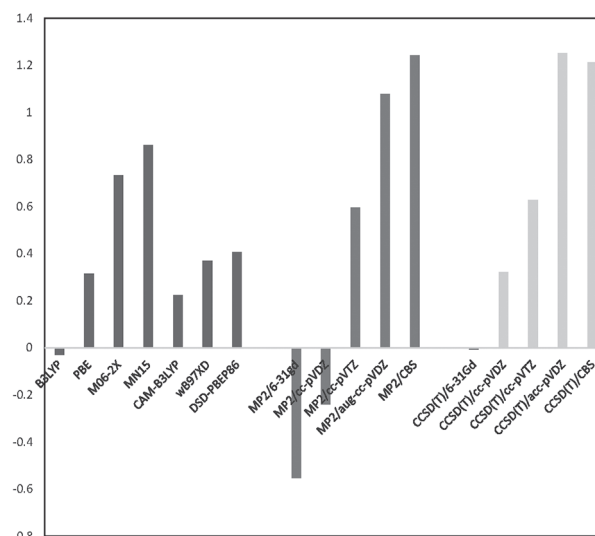


図11 結合エネルギーの方法依存性 (MP2/CCSD(T)/DFT)

以上の知見に基づき、GRRM (Global Reaction Route Mapping) プログラム^[6]を用いてCNF -各種ポリマーの配座最適化と相互作用エネルギー解析を行うため、本研究で得られた6-31G(d)基底関数での実用的なDFT計算を進めている。並行して、溶媒和効果とポリマー間相互作用自由エネルギーを計算するため、分子動力学計算および溶媒和相互作用エネルギー計算を進めている。

謝辞

セルロースナノファイバーの実験データを提供・議論していただいた熊本県産業技術センターの永岡昭二博士に感謝する。本研究の一部は、自然科学研究機構計算科学研究センターのスーパーコンピューターシステム「NEC LX 高精度分子シミュレーター」を使用して実行された。

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] 重光保博、長崎県工業技術センター研究報告、49, pp.27-30, 2020.
- [3] 重光保博、長崎県工業技術センター研究報告、50, pp.21-26, 2021.
- [4] H.Ridgway, J.Orbell and S.Gray, J.Membrane Sci., 524, pp.436-448, 2017.
- [5] S.Nagaoka, Cellulose Communications, 28(1), pp.7-12, 2021.
- [6] GRRM; <https://iqce.jp/GRRM/>, Accessed 2021.