

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654137

研究課題名(和文)ミクロシミュレーションによる多孔性高分子膜合成への挑戦

研究課題名(英文)Challenge to porous polymeric membrane synthesis by micro simulation

研究代表者

長岡 正隆 (Nagaoka, Masataka)

名古屋大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：50201679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機高分子膜に関するアトミスティックな分子シミュレーションを実現するために、混合MC/MD反応法に基づいた膜重合モデリング法を開発した。本手法では基本セルとイメージセル間の結合形成を可能にする最短結合法が実装され有効的に長鎖高分子を合成できる。実際、二種の単量体MPDとTMDの共重合から合成されるFT30膜に適用して、初期単量体比と調製膜内の原子組成比を元に界面重合の反応機構を考察した。MPDとTMCの4つの分子数比に対する高分子架橋度及び炭素、酸素、窒素の組成比を実験値と比較して、比率1:4と1:1の結果が、それぞれX線光電子分光法とラザフォード後方散乱法による実験結果に近いことが分かった。

研究成果の概要(英文)：To realize atomistic molecular simulation for organic polymeric membranes, a modelling method of polymerization was developed based on the hybrid MC/MD reaction method. The minimum bond convention method was implemented in the method to form a chemical bond between the fundamental and image cells, making it possible to effectively synthesize long chain macromolecules. The method was applied to a copolymerization process of FT30 film synthesized from two kinds of monomer MPD and TMC and the reaction mechanism of interfacial polycondensation was studied on the initial monomer ratio and the atomic constitution ratio. The calculated values of the macromolecular degree of crosslinking and the constitution ratio of carbon, oxygen and nitrogen in the prepared membranes of four MPD/TMC ratios, were compared with the experimental values. The results of the MPD/TMC ratios 1:4 and 1:1 show good agreement with the corresponding experimental results obtained by XPS and RBS, respectively.

研究分野：物理化学

 キーワード：高分子・液晶 化学反応シミュレーション 混合MC/MD反応法 最短結合法 高分子架橋度 界面重合
QM/MM法 分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

(1) Berendsen は論文 (Pure & Appl. Chem. 65, 2513 (1993)) の中で、脂質二重膜に関する分子シミュレーションを展開し水透過性を議論した。その後、イオンチャネルなどの膜タンパク質への関心から生体膜の研究が大いに進んでいる。こうした脂質二重膜では多数の両親媒性分子群が、基本的に分子間力によって、いかにして膜構造を形成して膜タンパク質を維持し機能させるに至るかに関心が注がれている。

(2) 有機高分子多孔質膜は、基本となる単量体群が重合反応して不規則に絡まりあった不定形構造物である。例えば、芳香族ポリアミドを用いた逆浸透膜の1つである FT 30 膜 (Desalination, 32, 25 (1980)) は、m-phenylenediamine 分子と benzene 1,3,5-tricarboxylic acid chloride 分子とが網目状に重合した不均一な膜密度をもつ。こうした界面重合反応で生成する膜に生じる微細な架橋構造や襞構造 (J. Membr. Sci., 291, 77 (2007)) の存在は、表面分析法 (電子顕微鏡やX線光電子分光 (XPS) 法など) によってよく知られているものの、その形成機構や水透過性を実験的手法で観察することには限界があり、その詳細は長年の謎である。また、理論的手法による研究も粗視化アプローチに基づくもののみで、本挑戦的萌芽研究のような原子論的アプローチは皆無である。

2. 研究の目的

(1) 近年、逆浸透膜に代表される有機高分子多孔質膜が注目されている。ところが今尚その微視的特徴や反応機構は必ずしも明らかとは言えない。これらの膜の原理を理解し、より多目的・多用途で実用化するためには、細孔形成や分子透過の微視的機構の解明が不可欠である。例えば界面重合反応で生成する膜に存在する架橋構造や襞構造の存在は、表面分析法などによって知られているが、その形成機構や水透過性に関する詳細は未解明である。そこで、本“挑戦的萌芽研究”では、有機高分子多孔質膜の合成反応過程を解明するために、原子論に立脚した非経験的量子化学と分子シミュレーションとを合体した新しい統計的手法 (Ab initio QM/MM-MC/MD 反応法) を開発し、一般的な重合反応の微視的標準理論の確立に挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 有機高分子膜に関する、これまでのほぼすべての分子シミュレーションは、何らかの方法を用いて、膜構造の粗視化モデルを取り扱っている。膜を全原子レベルで詳細にシミュレートしている研究はまったく無い。申請者は、この点に着目して、これまでに申請者が独自に開発した AMBER-GAUSSIAN インターフェース (J. Comp. Chem., 32, 932 (2011)) を改良して、メトロポリス型モンテ

カルロアルゴリズムを実装した ab initio QM/MM-MC-MD 法の開発を計画した。

(2) 本手法は、膜形成のための重合反応が起こる時刻間では、MD法を用いて原子レベルで忠実にダイナミクスを追跡するものの、化学反応が起こって化学結合が生成するかどうかの判定の際には、メトロポリス型カノニカルモンテカルロ (MC) 法を適用して、時間スケールを飛躍的に拡大しようという斬新な着想から提案された方法で、重合反応における化学結合生成の時間を有効的に短縮して評価する畳み込み MC-MD 法を実現するものである。最終的には、メトロポリス型グラントカノニカル (GC) MC 法を併用した ab initio GCMC-MD 法を確立したい。

(3) 合計 500 分子の MPD と TMC を、一辺 48.7 Å の基本セル内に配置し、1 ns 間の平衡化 MD 計算を実行した。MPD と TMC のそれぞれの分子数は、それらの比率が 1:4, 1:1, 3:2, 4:1 となるように 4 つの場合における初期構造を準備した。各比率の初期構造をもとに、基本セルとイメージセル間の結合形成を考慮した混合 MC/MD 反応シミュレーションを実行し、膜の全原子モデルを作製した。

4. 研究成果

(1) 混合 MC/MD 反応法 (H25 年度までに確立) に基づいた膜重合のための基本モデリング法に、基本セルとイメージセル間の結合形成を実現する最短結合法 (Minimum Image Convention 法) (図 1) を実装して、重合反応法として完成させた。

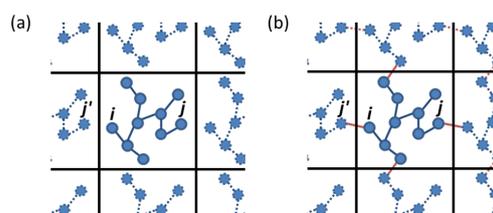


図 1 混合 MC/MD 重合法における最短結合法のイメージ図

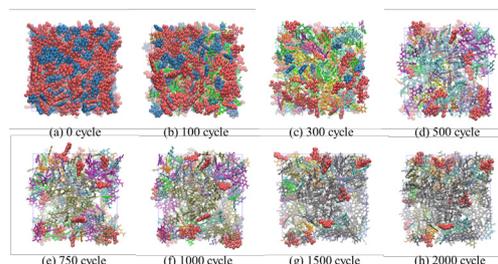


図 2 混合 MC/MD 重合法による重合反応過程の 8 つの典型的スナップショット。

(MPD : TMC=1:1 ((a) 0 サイクル、(b) 100 サイクル、(c) 300 サイクル、(d) 500 サイクル、(e) 750 サイクル、(f) 1000 サイクル、(g) 1500 サイクル、(h) 2000 サイクル))

(2) 本手法では、MPD と TMC 間の結合が、シミュレーションセルを跨いで繰り返し生成された多孔性高分子が形成できる (図 2)。さらに重合度分布やクラスターサイズ分布などについての知見も得られることから、微視的な観点から単量体分子の化学的設計が可能とする新しい方法である。

(2) FT30 膜への適用を通して、初期単量体比と調製膜内の原子組成比から界面重合の反応機構を考察した。FT-30 膜の界面重合の反応機構は、水相から有機相内へと拡散した MPD が、有機相内の TMC とアミド結合を形成することによって進行する。そのため、その律速段階は、水相内の MPD が有機相内に拡散する過程であり、MPD の濃度は界面垂直方向に沿って有機相にかけて減少する。

(3) 混合 MC/MD 重合法を適用して、MPD と TMD の 4 つの分子数比 (1:4,1:1,3:2,4:1) に対する FT30 膜の全原子モデルを作成して、その特徴を調査した。H25 年度、各比率における高分子架橋度及び炭素、酸素、窒素の組成比を実験値と比較して、比率 1:4 と 1:1 の結果が、それぞれ X 線光電子分光法とラザフォード後方散乱法による実験結果に近いことが分かった。実験により、FT-30 膜は、コーティング層と一部の活性層からなる近表面活性領域と、膜構造の大半を占める活性層からなる内部活性領域とで構成されていることが報告されている。つまり、MPD 分子と TMC 分子の比率が 1:1 である膜モデルが、この内部活性領域に対応する。こうした結果の是非を吟味するために FT-30 膜の界面重合の反応機構について考察した。この界面重合は、水相から有機相へと拡散した MPD が、有機相の TMC とアミド結合を形成することによって進行する。MPD 濃度は界面に垂直な方向 (z 軸方向) に沿って水相から有機相に移るにつれて減少する。従って、その律速段階は、水相内の MPD が有機相内に拡散する過程であると言える。

(4) H26 年度 5 月と 11 月には、こうした研究成果を第 17 回理論化学討論会と第 28 回分子シミュレーション討論会において報告した。その結果、それぞれポスター賞と優秀発表賞を受賞した。これらの研究成果をまとめてアメリカ化学会の学術誌 *J.Phys.Chem.B* に投稿した (現在、改訂中)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, “Influence of Monomer Mixing Ratio on Membrane Nanostructure in Interfacial Polycondensation: Application of Hybrid MC/MD Reaction Method with Minimum Bond Convention”, *Journal of Physical*

Chemistry B, 査読有, in press,
DOI: 10.1021/jp512333h

- ② Y. Kitamura, N. Takenaka, Y. Koyano, M. Nagaoka, “Dual Approach to Vibrational Spectra in Solution: Microscopic Influence of Hydrogen Bonding to the State of Motion of Glycine in Water”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 査読有, Vol. 10, No. 8, 2014, pp. 3369-3379.
DOI:10.1021/ct500235a
- ③ N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, “On Electrolyte-Dependent Formation of Solid Electrolyte Interphase Film in Lithium-Ion Batteries: Strong Sensitivity to Small Structural Difference of Electrolyte Molecules”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol. 110, No. 20, 2014, pp. 10874-10882.
DOI:10.1021/jp5018696
- ④ M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, “A Hybrid MC/MD Reaction Method with Rare Event-Driving Mechanism: Atomistic Realization of 2-Chlorobutane Racemization Process in DMF Solution”, *Chemical Physics Letters*, 査読有, Vol. 583, 2013, pp. 80-86.
DOI:10.1038/srep04601
- ⑤ T. Okamoto, T. Ishikawa, Y. Koyano, N. Yamamoto, K. Kuwata, M. Nagaoka, “A Minimal Implementation of the AMBER-PAICS Interface for Ab Initio FMO-QM/MM-MD Simulation”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, Vol. 86, No. 2, 2013, pp. 210-222.
DOI:10.1246/bcsj.20120216
- ⑥ N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, M. Nagaoka, “An Improvement in Quantum Mechanical Description of Solute-Solvent Interactions in Condensed Systems via the Number-Adaptive Multiscale Quantum Mechanical/Molecular Mechanical-Molecular Dynamics Method: Application to Zwitterionic Glycine in Aqueous Solution”, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, Vol. 137, No. 2, 2012, pp. 024501-024511.
DOI:10.1063/1.4732307
- [学会発表] (計 13 件)
- ① M. Nagaoka, “Computational Molecular Technology towards Macroscopic Chemical

Phenomena -Molecular Control of Complex Chemical Reactions, Stereospecificity and Aggregate Structures-", ICCMSE 2015(Athens/Greece), 招待講演, 2015/3/21.

② M. Nagaoka, "Toward Controlling Complex Chemical Reactions in the "Molecular Aggregation States"-From Multiscale Simulation to Computational Molecular Technology-", QSCP-XIX(Taipei/Taiwan), 招待講演, 2014/11/15.

③ M. Nagaoka, "Toward Controlling Complex Chemical Reactions in the "Molecular Aggregation States"-From Multiscale Simulation to Computational Molecular Technology-", WATOC2014(Santiago/Chile), 招待講演, 2014/10/9.

④ M. Nagaoka, "Toward Controlling Complex Chemical Reactions in the Molecular Aggregation States -From Multiscale Simulation to Computational Molecular Technology-", Japan-Russia Joint-Symposium on Chemical Theory for Complex Systems, (St.Petersburg, Russia), 招待講演, 2014/9/19.

⑤ M. Nagaoka, "A Hybrid MC/MD Reaction Method with Rare Event-Driving Mechanism: Atomistic Realization of 2-Chlorobutane Racemization Process in DMS Solution", MCMC2014, 招待講演, (Moscow/Russia), 2014/9/16

⑥ M. Nagaoka, "Toward Controlling Complex Chemical Reactions in the "Molecular Aggregation States"-From Multiscale Simulation to Computational Molecular Technology-", ESPA2014(Badajoz, Spain), 招待講演, 2014/7/2.

⑦ M. Takayanagi, I. Kurisaki, M. Nagaoka, "Multiple oxygen entry pathways in T-state human hemoglobin revealed by ensemble MD simulation", 5th JCS international symposium on theoretical chemistry (Nara/Japan), 招待講演, 2013/12/5.

⑧ M. Nagaoka, "A Hybrid MC/MD Reaction Method with Rare Event-Driving Mechanism: Atomistic Realization of 2-chlorobutane Racemization Process in DMF Solution", QSCP2013 (Paraty, Brazil), 招待講演, 2013/12/5.

⑨ M. Nagaoka, "Exploring Free-Energy

Landscapes of Chemical Dynamics in Molecular Condensed States: Ab Initio QM/MM-MD Free-Energy Gradient (FEG) Method", 6th APCTCC (Gyeongju/Korea), 招待講演, 2013/7/12.

⑩ M. Nagaoka, "Multi-Scale Simulation of Condensed-Phase Reacting Systems", The 2nd International Symposium on Large-scale Computational Science and Engineering(Tokyo/Japan), 招待講演, 2012/11/8.

⑪ M. Nagaoka, "Exploring Free-Energy Landscapes of Chemical Dynamics in Molecular Condensed States: Ab Initio QM/MM-MD Free-Energy Gradient (FEG) Method", 7th International Meeting on Photodynamics and Related Aspects(São Paulo/Brazil), 招待講演, 2012/10/18.

⑫ M. Nagaoka, "Exploring Free-Energy Landscapes of Chemical Dynamics in Molecular Condensed States: Ab Initio QM/MM-MD Free-Energy Gradient (FEG) Method and Ensemble MD Method", QSCP2012, 招待講演, 2012/8/23.

⑬ I. Kurisaki, M. Takayanagi, M. Nagaoka, "UIA Undergoes Partial Unfolding of Helix-C through RNA-Binding Process: Molecular Dynamics Simulation Study", The 16th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering(Chiang Mai University/Thailand), 招待講演, 2012/5/24.

[図書] (計 2 件)

① 長岡正隆、高柳昌芳、土方優、三共出版、錯体化学選書 10 金属錯体の量子・計算化学、pp. 383-402、2014.

② H. C. Georg, T. S. Fernandes, S. Canuto, N. Takenaka, Y. Kitamura, M. Nagaoka, Springer Practical Aspects of Computational Chemistry III, pp. 231-247, 2014.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長岡 正隆 (NAGAOKA, Masataka)
名古屋大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号：50201679

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：