

(解説)

# 分子シミュレーションによる表面・界面のキャラクタリゼーション

増田 薫(工博)\*・桑原敏幸\*・清 香織\*\*

\*技術開発本部・化学環境研究所 \*\*株式会社コベルコ科研

## Characterization of Surfaces and Interfaces through Molecular Simulations

Dr. Kaoru Masuda・Toshiyuki Kuwahara・Kaori Sei

Molecular-level analysis of the surface and the interfacial behavior of materials by molecular simulation methods are discussed in this paper. Examples of applications related to the development of hydrophilic organic coatings on aluminum and activated carbon deodorizers are given. Moreover, highly promising results were obtained for interaction energy calculations between material surfaces and water or adsorbed compounds, as well as for molecular dynamic calculations for water and adsorbed molecules on the surface models.

まえがき = 材料の表面や界面の性質は、バルクの性質と同等もしくはそれ以上に材料の機能発現にとって重要である。例えば、材料表面における水や油などの挙動や空気中の汚染物質との反応は材料の腐食や汚染などに関係し、異種材料間の界面の性質は皮膜の密着性、接着性を通じて複合材料の機械強度などの物理的性質に関係する。また、吸着材や触媒などは、これら材料表面での対象物質との反応を積極的に利用したものであり、その特性を把握するためには表面における反応や相互作用についての理解が重要となる。

分子シミュレーション法は、物質の挙動を分子や原子レベルで解明し理解するための計算手法であり、上記のような表面や界面における材料と対象物質の挙動を、構成する分子や原子間の相互作用の問題として解析することが可能である。そこで本報告では、分子シミュレーションを活用した材料の開発事例として、親水性有機皮膜や脱臭用活性炭吸着材の挙動解析への分子シミュレーションの適用例を紹介する。

### 1. 分子シミュレーション法

分子シミュレーション法では、式(1)に示すような形で分子や分子集合体のポテンシャルを表現することにより、これらの分子や分子集合体のエネルギーや形態変化を解析する<sup>1)~3)</sup>。

$$E = E_b + E_c + E_{dh} + E_{vdw} + E_{el} + E_{hb} \dots (1)$$

ここで、 $E_b$ ：2原子間の結合に関連する項、 $E_c$ ：結合角に関連する項、 $E_{dh}$ ：二面体角に関連する項、 $E_{vdw}$ ：van der Waals力、 $E_{el}$ ：クーロン力、 $E_{hb}$ ：水素結合による相互作用を表す項である。ここでいう相互作用とは、原子間や分子間に働く力によりこれらが引合ったり反発したりすることにより生じる力のことで、式(1)の中では、van der Waals力、クーロン力や水素結合などに対応する。これらの影響により異種分子間の相互作用状態が求まるが、同時にそれが分子内のポテンシャルに影響を及ぼし、分子の変形や分子集団の配置変化が生じることになり、対象としている系の状態について解析し、理解することが可能になる。このようなポテンシャル関数

を用いて系の状態を記述する方法が分子力場計算法である。原子がばねや磁石でつながれたイメージを持つことから分子力学法とも呼ばれる。一般に、このポテンシャル関数に基づき、エネルギーの極小となるような原子配置を求めることにより分子や分子集合体の安定状態を求めるエネルギー極小化計算が行われる。また、このようなポテンシャル条件のもとで原子の熱運動の影響を考慮した時間変化の解析に発展させることにより、分子動力学法とよばれる系の状態の動的な解析をシミュレートすることが可能になる。

コンピュータを用いた材料開発、いわゆるコンピュータケミストリが日本の企業に導入されてから15年あまりになると言われている<sup>4)</sup>。その間の急激なコンピュータの進歩により分子シミュレーションの適用範囲は拡大され、高分子材料や触媒分野などへの適用も一分子の局所的な取扱いから大きな分子集団を取扱えるようになり、第一原理分子動力学法に代表されるような高度な利用技術も研究されている<sup>5)</sup>。また、より現実に近い空間領域や時間スケールの解析、いわゆるセミクロ領域の解析を目指した試みが、平均場理論などを用いて検討されている<sup>6),7)</sup>。

一方、計算機の高速化と同時にコスト低下さらには汎用計算ソフトの普及の広がりにつれ、従来に比べより身近にコンピュータケミストリを取扱う環境が整ってきたともいえる。今後は、ますますこの傾向が強まるものと思われる。コンピュータケミストリの一部の分野は、汎用機器分析を用いる場合と同様の感覚で解析のためのツールとして実験や分析手法と合わせて広く用いられていくものと思われる。

当社においても、NMRなどの分光分析と分子シミュレーション解析により材料中の分子の詳細な存在状態や運動状態の解析を試みてきた<sup>8)~11)</sup>。その場合、分子シミュレーションは実験結果や分析結果から得られる仮説を実証あるいは反証するための仮想実験のツールとなり、実験に比べはるかに安価なランニングコストで繰り返し実験を行うことができる。その結果と実際に得られている実験結果や分析結果との関係を探ることにより、新たな

仮説を生み、それをまた実験や分析あるいは再度計算で検証していく作業の繰返しにより、より高度な材料開発が可能になる。

本報告では、このような考えから実験結果との比較を行いつつ分子シミュレーションを活用して行ってきた開発事例について紹介したい。

## 2. 金属上有機皮膜の親水性評価

### 2.1 目的

材料の表面性状制御として重要なものの一つに、濡れ性の制御があげられる。例えば、ふっ素樹脂でコーティングしたフライパンは油に対しても水に対しても濡れ性が非常に小さいため、調理中の焦げつきが防止できるようになっている。このように、表面の濡れ性は、汚染防止や接着性などと密接に関係する表面性状である。濡れ性制御の一例として、フィン材の水濡れ性(以下、親水性)を改善するための表面皮膜形成技術が知られている。フィン材とは、エアコンの熱交換器に使われる部品であり、Al または Al 合金が、その軽量でかつ高い熱伝導性、成形性や耐食性などの特長を活かして広く使われている。しかし、このフィン材表面の親水性が悪いと空気中の水分が表面に凝縮し、その水滴がフィン材間の隙間を塞ぎ通風抵抗を増加させて熱交換効率が悪くなる。そこで、Al 表面を親水性に改善する加工が必要となり、その手段の一つとして親水性の有機皮膜を表面上に形成する方法が用いられている。そこで、親水性の有機皮膜のスクリーニングを行うにあたって、分子シミュレーションを用いて有機皮膜の化学構造からその親水性を予測する手法について検討した<sup>12)</sup>。

### 2.2 材料の親水性と接触角

材料表面の親水性を評価する実験手法として代表的なものに接触角測定が知られている<sup>13)</sup>。図1は接触角の測定原理である。図1に示すように、接触角(θ)は固体-液体-気体の3相間の界面張力によって決まる数値である。一般に親水性とは接触角が60°以下の場合を示すことが多い。

### 2.3 計算モデル

#### 2.3.1 分子動力学計算による接触角の視覚化

有機皮膜に相当する分子モデルは次のように作成した。評価対象とする有機皮膜を構成する分子の原子配列を初期構造として作成する。次に、分子力場計算により構造最適化を行いエネルギーが極小化された分子構造を求め、それを有機皮膜の断片とした。次に、水分子の球状の集合体を作成し、同じくエネルギー極小化の構造を求める。有機皮膜と水分子の集合体を接触させたあと、分子動力学計算を行う。

初期状態では水分子はお互いに相互作用により引合い凝集した状態にあるが、計算の進行に伴い熱運動しながらより安定な場所へ移り形を変えていく。ある程度の時間が経過して、系が安定した時点でその状態の水分子集合体の形状を観察することにより接触角を評価することにした。シミュレーションプログラムは、MSI社製の汎用プログラム Cerius<sup>2</sup>を用いた。

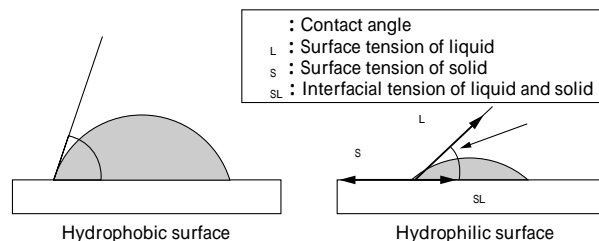


図1 接触角の測定  
Fig. 1 Measurement of contact angle

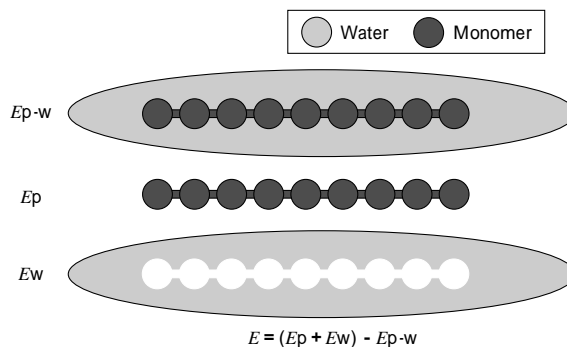


図2 水とポリマの相互作用エネルギー E の計算方法  
Fig. 2 Calculation of interaction energy between polymer and water

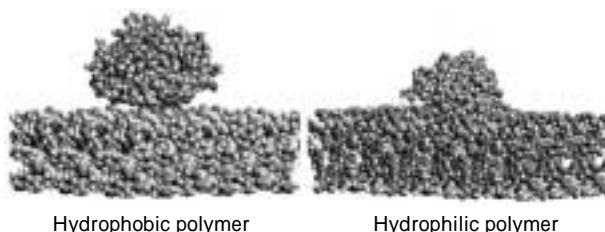


図3 ポリマ上の水分子集合体の分子動力学計算結果  
Fig. 3 Results of molecular dynamic calculation of water on polymer

#### 2.3.2 水と有機皮膜の相互作用エネルギー計算

有機皮膜の化学的な要因に基づく親水性を評価するため、次のような相互作用エネルギーの計算を試みた。図2にその計算原理図を示す。まず、評価対象とする高分子の分子モデルを、モノマ(高分子の繰返し単位構造)を10~20個連結させて作成する。次に、ポリマ分子表面から0.28~0.56nmの空間領域に水分子を充填する。ポリマ分子と水分子の集合体が共存する状態で分子力場計算を用いて系のエネルギー極小構造を求める。この時のエネルギーを  $E_{p-w}$  とすれば、ポリマ分子と水分子が相互作用しながら存在しているときのエネルギーに対応すると考えることができる。その計算の後、系から水分子を取除きポリマ分子のみとした状態でのエネルギーを  $E_p$ 、逆にポリマ分子を取除き水分子集合体のみでのエネルギーを  $E_w$  とする。これらの値を用いて  $E$  を次のように計算することによりポリマと水との相互作用エネルギーを求める。

$$E = E_w + E_p - E_{p-w} \dots\dots\dots(2)$$

この値が正の値を持つとき、ポリマ分子及び水分子集合体単独の系に比べ両者が共存している場合においてエネルギーが低く安定であると評価できる。

### 2.4 結果と考察

図3に、2種類のポリマ表面における水分子の挙動を計算した分子動力学計算の結果を示す。疎水性ポリマの例

としてポリエチレン，親水性ポリマとしてカルボキシメチルセルロースの例を図示した。ポリエチレン上の水は，水分子同士で作る球状の集合状態を比較的保ったままポリマ表面上に存在した。一方，カルボキシメチルセルロース上の水は，計算時間の進行に伴い徐々にその姿を変え，半球状へと変化していった。図1に示したように，接触角の定義からポリエチレンに比べカルボキシメチルセルロース表面における水の接触角が小さいことは明白である。その原因として，水分子がカルボキシメチルセルロースの分子構造中に存在するOHやCOOHなどの親水性の官能基と相互作用してエネルギー安定化がなされるためと理解される。

このように，分子動力学計算による分子レベルの計算では，材料の分子構造に基づく化学的な相互作用の強さにより水の接触角が決まっていると推測される。従って，親水性を評価するにあたり，このような水との相互作用を評価できれば，より簡便な評価が可能となると考えられた。そこで，水との相互作用エネルギー  $E$  を，式(2)で定義した方法により計算し，各種ポリマ材料の親水性との関係を調べた。図4にその結果を示す。各種ポリマ材料の接触角と  $E$  の値の間に，明瞭な相関関係が存在することがわかった。親水性を示すためには，少なくとも  $E > 1\text{kcal/mol}$  が必要と考えられた。

以上のような計算結果をデータベースとしてバックグラウンドに持ち，各種新規材料を探索した。親水性皮膚の製品化にあたっては，表面の3次元構造制御などにより，さらなる接触角の低減がなされている<sup>12) 14)</sup>。本計算で評価できるような材料が持つ化学的な親水性評価は材料選定の必要条件を与えるものであり，本計算結果に基づき一定の親水性指標を持つものを選択し，さらに実験によるスクリーニングを行うことで開発効率の向上が可能となった。

### 3. 吸着材表面における分子の挙動

#### 3.1 目的

吸着材による脱臭を考える場合，臭気の原因となる物質は分子レベルで吸着材表面の活性サイトと相互作用している。従って，分子シミュレーションを活用してこれら分子レベルでの状態を評価できれば，吸着材の開発において有用な知見が得られることが期待できる。当社においても，活性炭系の吸着材を利用した脱臭技術<sup>15) 16)</sup>を保有している。ここでは，その開発過程での検討例として活性炭系吸着剤への添加物の効果に関するシミュレーション結果を紹介する。

開発した吸着剤はタバコ臭の脱臭を目的にしたもので，処理すべき代表的な臭気成分はアセトアルデヒドである。

#### 3.2 計算モデル

臭気分子であるアセトアルデヒドは， $\text{CH}_3\text{CHO}$  で表される分子である。また，このアセトアルデヒドを効率的に吸着するために活性炭に加える添加剤はベンゼン環に窒素及び酸素を含有する官能基をひとつずつ持つ物質である。これらの物質については，その分子構造に基づき

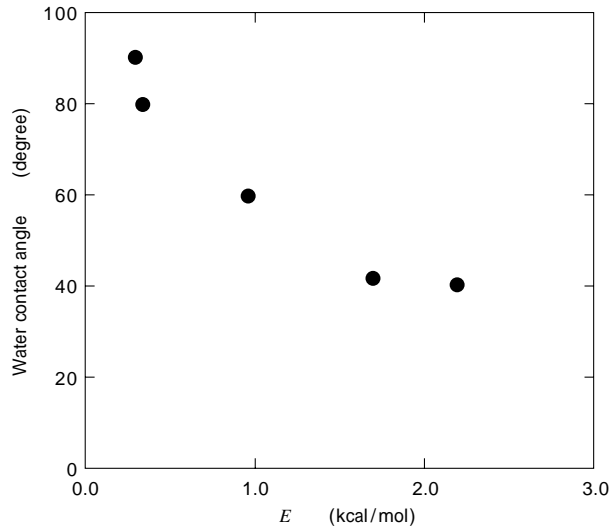


図4 各種ポリマの  $E$  と水との接触角の関係

Fig. 4 Relationship between  $E$  and water contact angle of various polymers

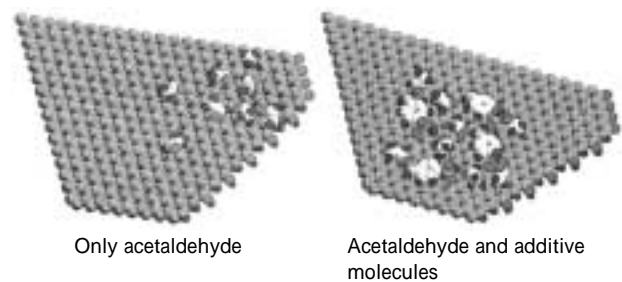


図5 活性炭モデル上の添加物とアセトアルデヒドの分子動力学計算結果(100psec後)

Fig. 5 Results of molecular dynamic calculation of acetaldehyde with/without additive molecules (after 100psec)

モデルを作成した。活性炭の分子構造は平面状に広がった  $\text{sp}^2$  炭素からなる部分と酸素官能基が存在する部分の二つの代表的な構造を単純化した形でモデル化した。

これらモデルを使い，活性炭モデルにアセトアルデヒドのみを乗せた場合，添加剤分子とともに乗せた場合のそれぞれについて，分子動力学法によりこれら分子集団の挙動を観察した。

#### 3.3 計算結果

図5に分子動力学計算の結果を示す。左は，活性炭モデル上にアセトアルデヒドのみを乗せた場合，右は添加剤分子とアセトアルデヒドを共存させた場合の100psec後の状態を示したものである。前者では初期状態としてアセトアルデヒド分子を面上に均等に分布して計算を始めたにもかかわらず，100psec後にはアセトアルデヒド分子は酸素官能基のサイトの方に偏って存在していた。一方，添加剤分子をアセトアルデヒドと共存させた結果では，両者一体の集団となって官能基のサイトから離れ，芳香環の面上に平均的に存在していた。

この現象をエネルギー状態から確かめるため，アセトアルデヒド及び添加剤分子と活性炭モデル間との相互作用エネルギーを親水性指標として求めた  $E$  と同様，吸着前後でのエネルギー差として計算した。その結果，アセトアルデヒドの相互作用エネルギーは，活性炭モデルの芳香環平面に対して  $6.6$  (kcal/mol, 単位以下同様) で，酸素官

能基部分に対して9.7であり、添加剤分子は芳香環に対して21.4、官能基に対して18.0とその逆になった。すなわち、アセトアルデヒドは活性炭モデル中の酸素官能基に対する相互作用エネルギーの方が芳香環の面との相互作用エネルギーに比べて大きく、添加剤を加えた場合には逆に添加物分子の方が芳香環の面に対する相互作用より大きいことがわかる。

このシミュレーションに対応する実験としてアセトアルデヒドの積算吸着量の時間変化を調べた結果を図6にイメージ図の形で示す。活性炭ではアセトアルデヒド分子はある時間が経過すると吸着量は飽和してしまう。一方、添加剤を加えた活性炭では吸着量が上がり、飽和に達する時間も長くなる。

計算結果とこの実験結果を比較すると、次のような仮説が考えられる。活性炭上にはアセトアルデヒドを特異的に吸着するサイトがあるが、そのサイトは限られているので飽和してしまう。吸着サイト上のアセトアルデヒドは添加剤と結合し移動するため、吸着サイトには新たなアセトアルデヒドが吸着することができる。この仮説に対して、分子シミュレーション結果は活性炭上のアセトアルデヒド吸着サイトとして酸素官能基の部分が重要であり、その付近に留まろうとするアセトアルデヒド分子が添加剤分子との相互作用により官能基サイトから離れる方向に移動していることを示している。

今回のシミュレーションモデルは非常に簡易化してはいるが、実験結果を説明裏付ける結果を得ることができた。そこで、実験においては、吸着サイトの活性化と化学吸着を促進するような添加剤の組み合わせ最適化にポイントを置いて探索を行い、新規吸着材の開発が進められた。この仮説により、アセトアルデヒドの吸着機構を完全に説明していると断言はできないが、その後の分析結果から、添加剤分子とアセトアルデヒド分子が反応したと思われる生成物も検出されていることもあり、この仮説が成立つ可能性を示唆しているものと考えている。

むすび=材料の表面や界面に関連した分子シミュレーションによる解析例を示した。いずれも、最先端のシミュレーション事例に比べると非常に単純な計算例であるが、より身近なツールとしての分子シミュレーション活用法として紹介した。分子シミュレーションプログラムは日進月歩ではあるが、材料そのものすべてをモデル化

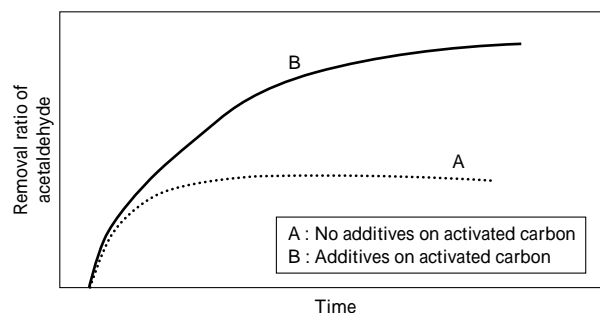


図6 アセトアルデヒド吸着挙動のイメージ図  
Fig. 6 Imaginary description of absorption behavior of acetaldehyde

することができないのが現状である。従って、活用のかぎとなるのは、実験結果や分析結果との比較検証を通じて、複雑なモデルよりも問題に適した妥当性のある単純なモデルをいかに適用するかが重要であると考えている。

#### 参考文献

- 1) 岡田 勲ほか：分子シミュレーション入門，(1989)，海文堂書店。
- 2) N.L. アリンジャーほか：分子力学，(1982)，啓学出版。
- 3) M.DoI et al：The Theory of Polymer Dynamics，(1986)，Oxford Press。
- 4) 社団法人新化学発展協会：計算機材料設計調査研究会報告書平成8年7月(1996)。
- 5) R. Car et al: Phys., Rev., Lett, Vol.5 (1985) p.2417.
- 6) 土井正男ほか：先端化学技術部会高分子ワークショップ活動報告書(1998)社団法人新化学発展協会。
- 7) L. Schlangen et al: J. Chem. Soc., Faraday Trans.Vol.92, No.4 (1996) p. 579.
- 8) K. Masuda et al：The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Q-15 (1993)。
- 9) 増田 薫ほか：R&D 神鋼技報, Vol.47, No.1 (1997) p.12.
- 10) K. Masuda et al：Journal of Molecular Structure, Vol.441, No.2-3 (1998) p173.
- 11) 清 香織ほか：分析化学会第50年会(2001) 3P1-35.
- 12) 公開特許：平8 - 57414.
- 13) 西 一郎ほか：界面活性剤便覧(1960)産業図書株式会社。
- 14) 公開特許：平7 - 216259.
- 15) 公開特許：平10 - 71193.
- 16) 公開特許：平10 - 99418.