

反応力場によるシリコン基板と水分子集団のMDシミュレーション

MD simulation of silicon surfaces and water molecules by Reactive Force Field

兵庫県立大（学）*片山 溪太郎 兵庫県立大学（正）石井 良樹 兵庫県立大（正）鷲津 仁志

Keitaro Katayama*, Yoshiki Ishii*, Hitosi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)にシリコンを添加したDLC-Siは、(株)豊田中央研究所において30年前に開発されてから¹⁾、優れた摩擦特性を示すことにより様々な自動車部品等に適用されている。その低摩擦機構については、通常のDLCで言われるようなsp₂結合が多い層ができるとsp₃が増加するという実験解析²⁾によると異なると考えられ、表面に存在するシラノール(Si-OH)基による水の吸着によると考えられている³⁾。我々は、古典分子動力学シミュレーションにより、Si-OH基の多い表面において水分子集団が強固に吸着し、高圧力、高剪断において排除されないことを示した^{4),5)}。これは、水分子集団が油性剤などと同様に、境界潤滑膜を表面に形成していること、その機構として、表面にファンデルワールス相互作用の10倍程度の水素結合によって実現していることが強く示唆された。

この表面の水分子集団の存在は実験⁶⁾および量子分子動力学計算⁷⁾によても確認されている。高圧力、高剪断において弾性的挙動を示すことや⁶⁾、近年、当初¹⁾低摩擦機構として考えられていたコロイダルシリカも関与する可能性も指摘されているが⁸⁾、本研究では、材料表面の水分子集団の動的挙動により注目して解析を行いたい。最近我々は、反応力場ReaxFF⁹⁾を用いた分子動力学により、Si結晶に圧力を加えながら摺動した際、Si結晶に挟まれた水分子が、Si-OH面、Si-H面共に周期的構造を示すこと、それらの水分子はSi-OH、Si-Hによって配置に違いがあることが明らかになった¹⁰⁾。本報告では、水分子をSi結晶で挟む際、上部及び下部の結晶を反対方向へスライドさせることによる、水分子のダイナミクスのさらなる変化の解析を実施した。

2. シミュレーション手法

摩擦シミュレーションの条件とスナップショットをFig. 1に示す。直方体状のシミュレーションセルの上部と下部の中央にSi結晶の表面下部をHで修飾した分子を、中間部に水(H₂O: 2,016分子)を配置させる。Si結晶はx面を除いてHで置換され、さらに、摺動面をOHで置換、もしくはHそのままをしている。以下、上部下部の摺動面両方にHを用いた系をH vs H、下部にOHを用いた系をH vs OH、上部にOHを用いた系をOH vs H、両方にOHを用いた系をOHvs OHとする。最初に、水分子集団の位置が安定するまで、17.03 ps緩和させるシミュレーションを行う。

その後、上部結晶と下部結晶を反対方向へ摺動させるシミュレーションを行う。この時のスナップショットの拡大をFig. 2に示す。まず、モデル安定化のため、摺動面から反対側の440原子の動きを固定し、剛体として扱う。そして、上部の結晶をx軸の正の方向へ、下部の結晶を負の方向へ摺動させ、上下の結晶を修飾するH端同士の間に含まれる水分子の分布を求める。負荷圧力は1 GPaとし、x軸方向への摺動の速さは、それぞれ100 m/sとした。粒子数はそれぞれ4,576個、4,656個、4,656個、4,736個であり、シミュレーションセルは4.340 nm × 3.840 nm × 7.553 nm(面方向×膜厚方向)である。境界条件には周期境界を用いており、温度はNose-Hoover法により330 Kの定温とする。シミュレーション時間は、20 psとする。

原子間相互作用はReaxFFを用いる。これにより、水分子の存在によって表面原子の電荷が可変となる。分子動力学シミュレーションには、Sandia National Laboratoriesにおいて開発されたLAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)を用いた¹¹⁾。オープンソースのプログラムについてMPI並列化を行い並列計算を実行した。

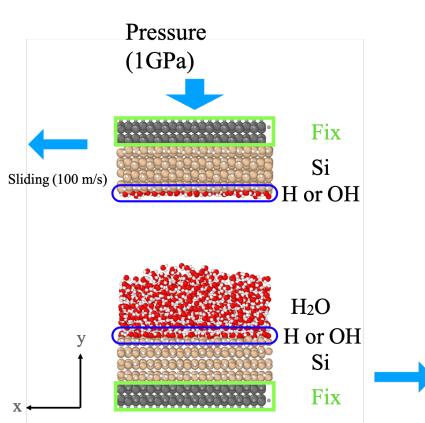


Fig. 1. Simulation model.

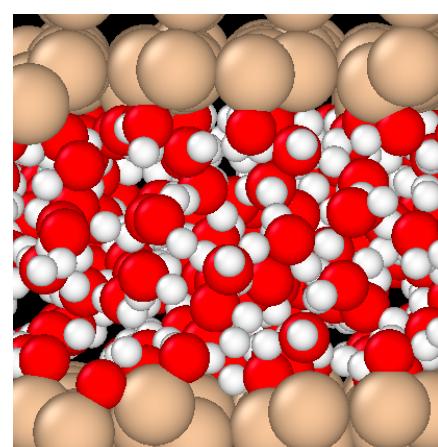


Fig. 2. Snapshot of the sliding simulation.

3. 結果と考察

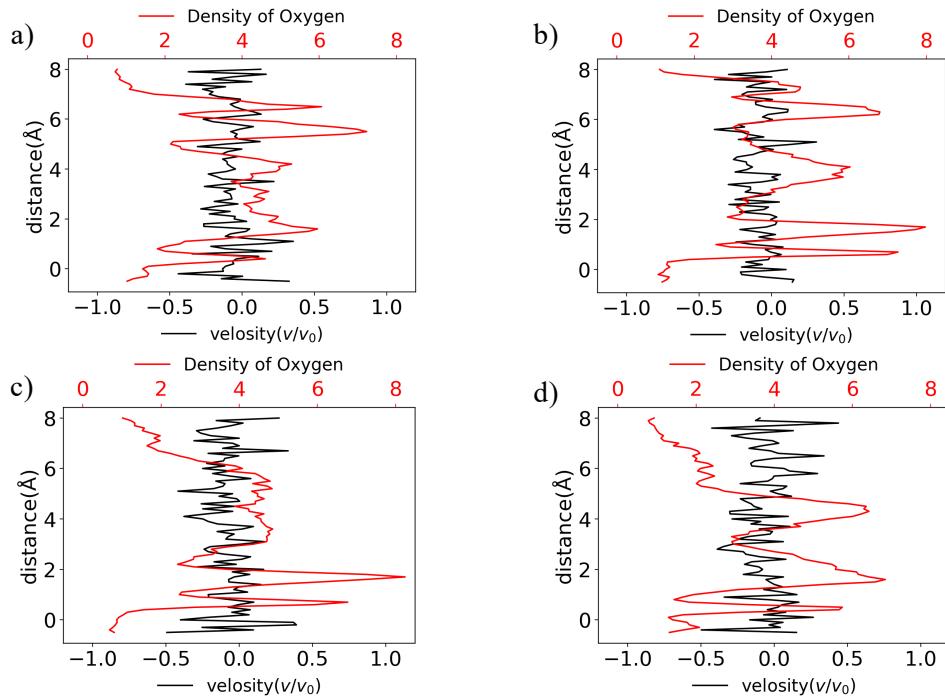


Fig 3. Density and Velocity of Oxygen.
a) H vs H, b) H vs OH, c) OH vs H, d) OH vs OH

Figure. 3 に 10 ~20 ps 区間で平均化した、上下の結晶を修飾する H 端同士の間に含まれる下部基板から見た水分子の分布、並びに分布ごとの速度平均を示す。いずれの条件においても水分子のピークが存在し構造を形成していることがわかる。また、水分子の速度が x 方向に対して負の方向へ偏っている。そして、これは上部下部の基板と末端オチ感の種類によらない。すなわち、水分子が全体的に下部の基板に引っ張られていることを示している。この結果は、Si-H、Si-OH 共に水分子が吸着していることを示唆している。一方で Si-H、Si-OH に摩擦係数の違いがあることが実験にて示されていること¹²⁾、及び Si-OH、Si-H によって配置に違いがあることから、大気中における Si-H と SiOH、DLC と DLC-Si の摩擦係数の変化は異なる機構である可能性が考えられる。

4. まとめと今後の展望

反応力場 ReaxFF を用いて、H、OH で修飾した Si 結晶を摺動させた際の、H 端同士の間に含まれる水分子のダイナミクスを調べた。その結果、Si-H と Si-OH の場合において、速度の分布が類似していることが確認された。そのため、Si-H と SiOH、DLC と DLC-Si の摩擦係数の変化は異なる機構である可能性が示唆された。今後の展望として、酸化ケイ素膜や、炭素に Si を組み込んだ系など、さまざまな系について解析が必要と考えられる。

文献

- 1) K. Oguri, T. Arai, J. Mater. Res. 7 (1992) 1313.
- 2) T. Iseki et al., Diam. Relat. Mater., 15 (2006) 1004.
- 3) H. Mori et al., SAE Int. 07M-426 (2007).
- 4) H. Washizu et al., J. Phys.: Conf. Series, 89, 012009 (2007).
- 5) H. Washizu et al., Proc. 4th World Trib. Cong. (WTC2009) (2009) 615.
- 6) M. Kasuya et al., J. Phys. Chem. C 117 (2013) 13540.
- 7) S. Kajita, M. C. Righi, Carbon, 103 (2016) 193.
- 8) 川浦ほか, トライボロジー会議 2021 春 東京 予稿集 (2020) 298.
- 9) 片山, 石井, 鷺津, トライボロジー会議 2021 秋 松江 予稿集 (2021) 202.
- 10) A. Kulkarni et al., J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 258.
- 11) S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117 (1995) 1.
- 12) 森・高橋・中西・太刀川・大森: 大気中無潤滑下における DLC-Si 膜の低摩擦特性, 表面技術, 59, 6 (2008) 401.