

## 有機系单分子膜の自己組織化に関する分子動力学解析

Analysis of self-assembled monolayer of organic additives using molecular dynamics

兵県大・情報（院）\*小林健洋 兵県大・情報（正）石井 良樹 兵県大・情報（正）鷲津 仁志

Takehiro Kobayashi\*, Yoshiki Ishii \*, Hitoshi Washizu \*

\*University of Hyogo

### 1. はじめに

境界潤滑において、金属表面を覆う分子レベルの有機物の膜が摩擦係数を劇的に低下させることは、トライボロジーの専門家においては常識といえる<sup>1)</sup>。この单分子膜の概念は、Bowden-Tabor の頃から何度も確認されており<sup>2)</sup>、Langmuir 膜をはじめとする自己組織化膜の物理化学はコロイド科学の一分野となっているため理解が進んでいると考えられている。

この有機系单分子膜の潤滑特性を理解する上で、特に基油と油性剤との関係において、日本では人口に膾炙している概念として、「チェーンマッチング」がある<sup>3)</sup>。これは、直鎖状炭化水素（アルキル鎖）の基油分子と、同じくアルキル鎖を主骨格とし極性基を有する油性剤分子からなる潤滑油において、基油分子と油性剤のアルキル鎖の鎖長が等しいときに、耐焼き付き性が最大値を示す、というものである。

この現象をシミュレーション学的に考えると、潤滑油と金属との固液界面における分子集団の挙動であるため、古典分子動力学による解析が有効であるといえる<sup>4)</sup>。我々は、金属表面における油性剤分子による单分子膜形成のダイナミクスを解析するため、溶液状態における潤滑油中の油性剤分子の吸着シミュレーションを行なった<sup>5)</sup>。その際、現実の潤滑油を模擬するため、油性剤分子のモル濃度は数パーセントとした。大型計算機による大規模シミュレーションによって、油性剤の初期吸着挙動、とくに基油の分子構造の違いによる吸着特性が明らかとなった。チェーンマッチングの概念からすると、直鎖状の基油が良い潤滑膜を作る、と漠然と想定していたが、実際のシミュレーションを行なうと、分岐構造を有する基油の方が金属表面において構造化しないため、油性剤分子の吸着速度が高い。つまり、单分子膜形成の初期過程としては、直鎖状でない方が有利であることがわかった。

以上の結果については、单分子膜が形成した後の安定性について扱っているチェーンマッチングの概念の概念とは矛盾しない。しかし、依然としてチェーンマッチングが分子レベルから確認できるのか、については明らかになっておらず、その分子機構も漠然としている。先の研究から、单分子膜形成の過程は基油の分子構造の違いにも依存するが、古典分子動力学で扱える最大の時間であるおよそ  $1 \mu\text{ s}$  よりはるかに長い時間スケールのダイナミクスであることが示唆される。粗視化シミュレーションにより膜形成のダイナミクスを扱った例はあるものの<sup>6)</sup>、基油の分子構造を正確に表現することが困難である。

そこで本研究では、单分子膜が形成されかけた状態を初期構造として、基油分子の構造、とくにアルキル鎖長が異なる系における熱平衡構造について詳細に解析する。油性剤分子としては、アルキル鎖が飽和しているステアリン酸と、二重結合を間に有するオレイン酸を用いる。その結果、膜の構造がチェーンマッチングの実験結果と相關することがわかった。

### 2. 計算手法

本研究で対象とする油性剤分子はステアリン酸（構造式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ）とオレイン酸（構造式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ）の 2 種類とした。基油分子には、直鎖状炭化水素であるペントадекан（構造式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ ）、オクタデカン（構造式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ）、エイコサン（構造式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ ）の 3 種類を用いる。系は油性剤と基油からそれぞれ 1 種類ずつ選んでつくる組み合わせと(110)面を表面とする酸化鉄  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  で構成する。酸化鉄基板に油性剤が有するカルボン酸基を吸着させるために、電荷移動による化学結合の崩壊・生成を扱うことが可能な反応力場 ReaxFF<sup>7)</sup>を用いる。シミュレーションセルの大きさは  $(x, y, z) = (81.7, 70.9, 40) [\text{\AA}]$  であり、 $x, y$  方向は周期境界条件、 $z$  方向は非周期境界条件を適用する。セルの最下部に酸化鉄基板を配置し、その上に 128 個の油性剤分子を直立に吸着させ、さらに 128 個の基油を他の領域に配置する。それぞれの初期状態に対して、NTV アンサンブル下において 300K で緩和計算を実施し平衡化させる。その後、0.25 fs の時間刻みで 100 ps にわたって MD シミュレーションを行い、熱平衡構造を解析した。Figure 1 に熱平衡構造に達したステアリン酸とオクタデカンの系の

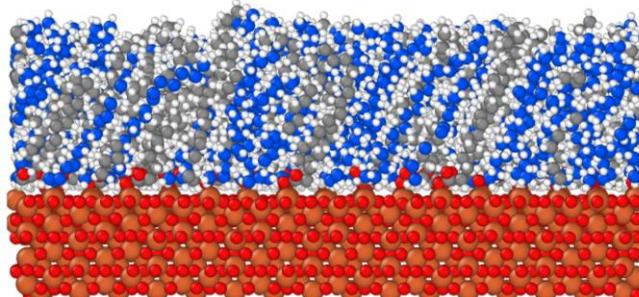
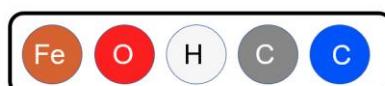


Fig.1 MD simulation side-viewing snapshot of the equilibrated structure of the stearic acid and octadecane monolayer

スナップショットを示す。黒色の炭素鎖を持つ分子がステアリン酸、青色の炭素鎖を持つ分子がオクタデカンである。MD シミュレーションにはオープンソースプログラム LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)<sup>8)</sup>を用いた。このシミュレーション結果より、吸着分子の配向の秩序の高さを示す秩序パラメータ S について解析を行う<sup>9)</sup>。秩序パラメータ S は二次元テンソル秩序パラメータ Q の固有値から得られる。二次元テンソル秩序パラメータ Q は

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (2e_{i\alpha}e_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \quad (1)$$

と表せられる。 $e_i$  は分子  $i$  の配向単位ベクトルで  $e_{ix}^2 + e_{iy}^2 = 1$  を満たし、 $\alpha$  と  $\beta$  は、 $x$  と  $y$  を表す。 $N$  は全分子数である。式 (1) で表される  $2 \times 2$  行列を対角化して得られる正の固有値を、二次元系の配向秩序パラメータ S とする。この S の値は 0 から 1 までの実数値をとり、0 に近ければ系の分子に関する秩序はなく、1 であれば完全に一方向に配向していることを示す指標である。

### 3. 結果と考察

熱平衡構造に達した後、酸化鉄基板上において基油分子のアルキル鎖長の違いが油性剤分子の配向に影響するかどうか調べる。Figure 2 にステアリン酸と各基油との組み合わせにおける配向パラメータの時間変化を示す。縦軸は秩序パラメータ S、横軸は経過時間である。基油を含まずステアリン酸のみの場合、秩序パラメータは 0.2 度程で推移する。ステアリン酸と炭素数が一致しない基油との組み合わせでは秩序パラメータは基油を含まないときよりやや高くなる程度である。しかし、ステアリン酸と同じアルキル鎖長を持つオクタデカンのとき秩序パラメータは 0.4 度程と、他の基油との組み合わせと比べて明らかに値が高い、つまりこの組み合わせのとき最も規則的に配向している。この結果は、油性剤分子と基油がともにアルキル鎖が直鎖状の形状でその長さが一致していることで凝集力が高まり、緻密な配向となったと考えられる。一方、Fig.3 はオレイン酸と各基油との組み合わせにおける秩序パラメータの時間変化である。いずれの基油との組み合わせでも秩序パラメータの値はステアリン酸ほど高くならない。これはオレイン酸には二重結合があるため、基油分子と混合しても配向するときに長鎖部分に隙間が生じ凝集力が弱まったためだと考えられる。以上より、油性剤分子が直鎖状のアルキル鎖を持ち、アルキル鎖長が等しい直鎖状炭化水素である基油と混合したとき最も規則的に配向をすることが、全原子 MD シミュレーションにおいても確認された。

### 4. まとめ

酸化鉄表面上に単分子膜が形成されかけた状態を初期構造として、基油分子のアルキル鎖長が異なる系における熱平衡構造について全原子 MD シミュレーションを行った。アルキル鎖が飽和しているステアリン酸は、基油分子とアルキル鎖等しいとき秩序パラメータが最も高い値をとる。一方、二重結合を間に有するオレイン酸では、いずれの基油分子でも秩序パラメータの値に違いは見られない。以上より、全原子 MD シミュレーションにおいても、実験結果と同様に油性剤の飽和脂肪酸と基油の直鎖炭化水素の炭素数が一致するときチェーンマッチングが生じることがわかった。

### 文献

- 1) Spikes H. Tribol Lett (2015) 60:5
- 2) F. Bowden and D. Tabor: The friction and lubrication of solids, Oxford, Clarendon Press, Oxford (1964).
- 3) T. C. Askwith, A. Cameron & R. F. Crouch: Proc. Roy. Soc. Lond. A, 291 (1966) 500.
- 4) 鶴津, bmt (ペアリング&モーション・テック), No.010, (2018).
- 5) M. Konishi, H. Washizu, Trib. Intl., 149, 105568 (2020).
- 6) T. Miura, M. Mikami., Phys. Rev. E 81, 021801 (2010).
- 7) Khajeh et al., Phys. Chem. C, 123, 12886-12893 (2019).
- 8) S. Plimpton., J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).
- 9) P. G de Gennes, Symp., Faraday Soc., 5, 16 (1971)

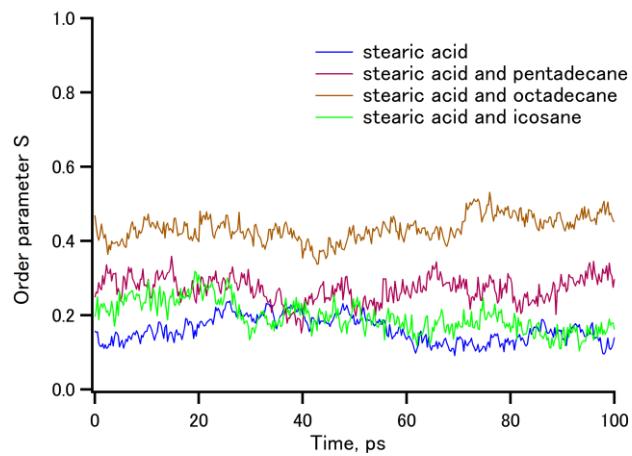


Fig.2 Time evolution of the 2D order parameter for the stearic acid

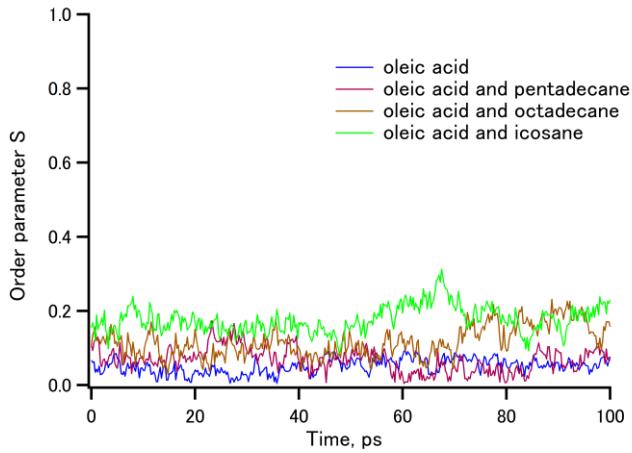


Fig.3 Time evolution of the 2D order parameter for the oleic acid