

共有結合性材料表面における水潤滑膜の分子動力学解析

Molecular dynamics analysis of water-lubricated film on covalent material surfaces

兵庫大・情報（院）（学）*片山 溪太郎 兵庫大・情報（正）石井 良樹 兵庫大・情報（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ことについては 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⁾によっ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が¹⁰⁾、本報告では、水分子を低温型石英結晶で挟んで摺動させることによる、水分子のダイナミクスの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石英結晶の表面下部を H で修飾した分子を、中間部に水 (H₂O:分子) を配置させる。石英結晶は x 面を除いて H で置換され、さらに、摺動面をすべて OH で置換、50%を OH で置換、もしくは H そのままとしている。以下、上部下部の摺動面両方に H を用いた系を H vs H、OH を用いた系を OH vs OH、OH を 50%用いた系を 50OH vs 50OHとする。最初に、水分子集団の位置が安定するまで、10.1 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 434 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 100 m/s とした。粒子数はそれぞれ 4,144 個、4,284 個、4,214 個であり、シミュレーションセルは 7.36 nm × 3.44 nm × 8.00 nm (面方向 × 膜厚方向) である。本系の特色は、実現象の真実接触点付近を模した系とするため、シミュレーションセルよりも固体スラブの方を小さくし、圧縮および剪断によって固体間から水分子集団が両脇に輩出可能であるという点である⁵⁾。境界条件にはセル全体に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、40 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部分電荷が可変となる。分子動力学シミュレーションには、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。

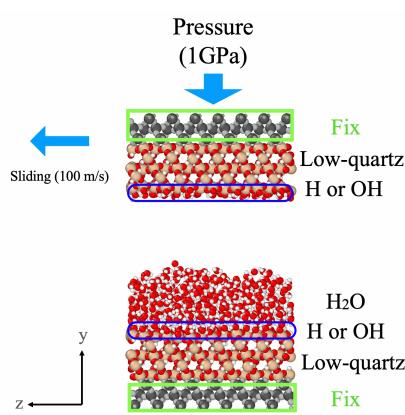


Fig. 1. Simulation model.

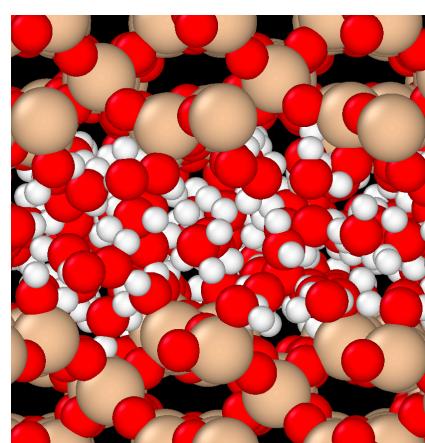


Fig. 2. Snapshot of the sliding simulation.

3. 結果と考察

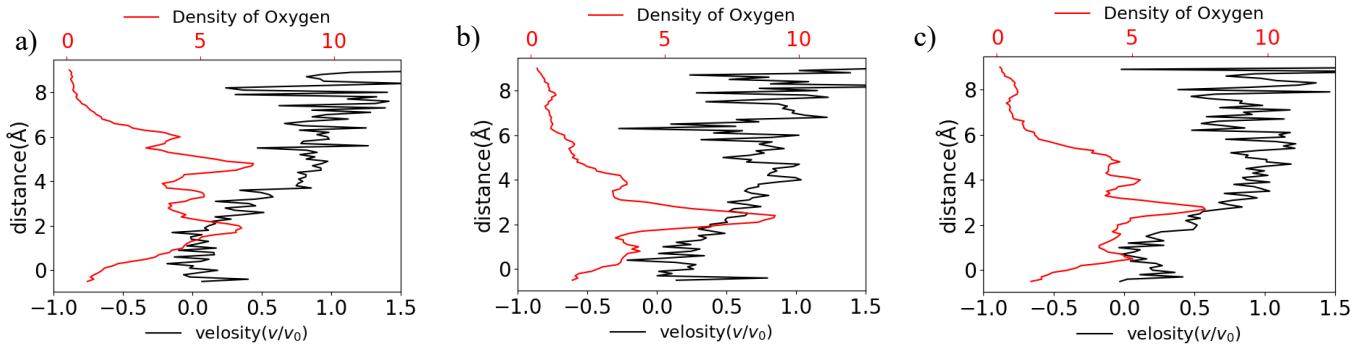


Fig 3. Density and Velocity of Oxygen.
a) H vs H, b) OH vs OH, c) 50OH vs 50OH

Table 1 Charge on surface H

	H	OH	OH(50%)
Charge, C	3.78×10^{-2}	2.97×10^{-1}	2.93×10^{-1}

Figure. 3 に 30 ~40 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。上部下部の基板の修飾と関係なく、水分子が上部、下部それぞれに追従する分子が明確に分かれている。また、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おり、この結果から、これら系において H 末端、OH 末端共に水分子が吸着していることとなる。Table 1 はそれぞれの系の摺動面の H 原子の持つ電荷である（ただし、50%置換したものはヒドロキシル基の H 原子のみ）。ヒドロキシル基で置換した場合と置換していない場合で、H 原子の持つ電荷が変動しており、後者は電荷的に疎水な面となっているように見える。しかし、ヒドロキシル化されたシリカに水の層を形成する実験結果があることから⁶⁾、反応力場では Si-H を疎水表面としての性質を適切に扱えない可能性がある。

4. まとめと今後の展望

反応力場 ReaxFF を用いて、H, OH で修飾した石英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、摺動面末端が H と OH の場合において、速度の分布が類似していおり、さらに水分子が吸着していることが確認された。そのため、反応力場では Si-H を疎水表面として適切に扱えない可能性が示唆された。今後の展望として、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.