

## 分子動力学による油性剤が形成する有機分子吸着膜の分子構造の解析

A molecular dynamics study on the structure of absorbed organic additive layer

兵庫県立大・情報（院）\*小林 健洋 出光興産（正）甲嶋 宏明

兵庫県立大（正）岡本 隆一 兵庫県立大（正）鷲津 仁志

Takehiro Kobayashi\*, Hiroaki Koshima\*\*, Ryuichi Okamoto\*, Hitoshi Washizu\*

\*University of Hyogo, \*\*Idemitsu Kosan Co., Ltd.

### 1. はじめに

潤滑油添加剤の中でもアルキル鎖の末端に極性基を有する油性剤は、機械部品の表面において自己組織化膜を形成し、相手面との接触を防ぎ低摩擦をもたらすため良く使用されている<sup>1)</sup>。この特性を理解する上で、特に基油（溶媒）と油性剤との関係において、「チェーンマッチング」という概念がある<sup>2)</sup>。チェーンマッチングとは、油性剤分子（直鎖のアルキル鎖を持つカルボン酸など）と直鎖状炭化水素の基油分子の炭素数が同じときに、金属基板上で自己組織化した強固な有機分子吸着膜を形成し、耐焼き付き性が向上するという現象である。これは、実験によって確認されているが、その詳しい分子機構についてはまだ明らかになっていない。

チェーンマッチング現象は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。我々は、金属表面における油性剤分子による単分子膜形成のダイナミクスを解析するため、溶液状態である基油中の油性剤分子の初期吸着過程の分子動力学シミュレーションを行った<sup>3)</sup>。96 %の分子を基油分子、4 %を油性剤分子として系を構成した。初期吸着過程においては、直鎖状の基油は金属表面において既に金属表面に沿って構造化しているため油性剤分子が吸着しにくい。逆に分岐構造を有する基油のほうは金属表面において構造化しないため、油性剤分子は早く吸着することがわかった。しかし、このような手法では大型計算機を用いたとしても基油分子の分子運動の計算にマシンタイムの大半が使われて、自己組織化膜が形成されるまでの計算は現状において不可能、または非常に困難である。そこで、油性剤分子と基油分子に対して、金属表面に垂直に配列した初期状態を作成し、構造緩和させることによって形成された自己組織化膜について解析を行った<sup>4)</sup>。その結果、直鎖のアルキル鎖を有する油性剤分子であるステアリン酸と同じ炭素数を有する基油（オクタデカン）において秩序性が高い、つまり強固な膜が形成されたことが分子動力学シミュレーションによって確認された。

本研究では、ステアリン酸とオレイン酸の他にエライジン酸について、単分子膜が形成されかけた状態を初期構造として、アルキル鎖長が異なる基油分子の系における熱平衡構造について全原子分子動力学シミュレーションを行う。また、ステアリン酸とオレイン酸を混合した系についても全原子分子動力学シミュレーションを行う。その結果、エライジン酸はステアリン酸と似た傾向を示し、ステアリン酸とオレイン酸の混合系ではそれぞれの油性剤と基油分子との組み合わせの系とは異なる秩序性を示すことがわかった。

### 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とエライジン酸の3種類とした。いずれも炭素数は18である。オレイン酸とエライジン酸はともに炭素原子間に二重結合を有する一価の不飽和脂肪酸であるがオレイン酸はシス型、エライジン酸はトランス型と構造に違いがある。基油分子には、直鎖状炭化水素でアルキル鎖長が異なるペントадекан（炭素数15）、オクタデカン（炭素数18）、エイコサン（炭素数20）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で構成する。シミュレーションセルの大きさはx, y, z方向にそれぞれ81.7 Å, 70.9 Å, 40 Å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とする。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200 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。また、ステアリン酸とオレイン酸に対して垂直に配列した初期状態を作成して、油性剤分子と基油分子の系における場合と同じ条件で計算を行う。ステアリン

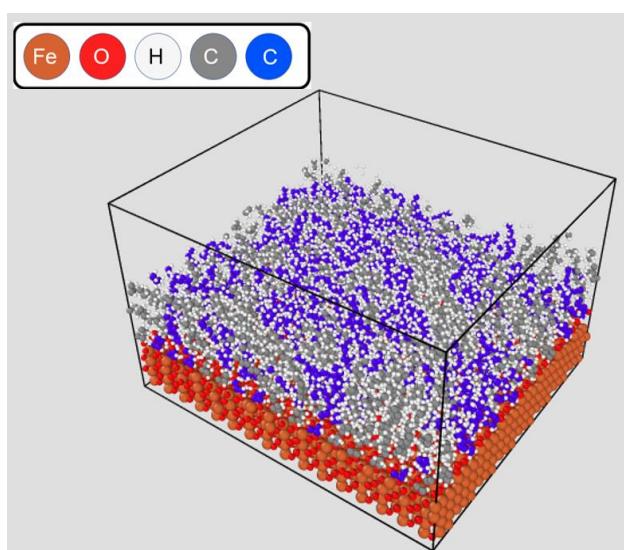


Fig.1 MD simulation snapshot of the equilibrated structure of the stearic acid and oleic acid monolayer

酸とオレイン酸の分子数はそれぞれ 128 個ずつ配置した。分子動力学シミュレーションには、LAMMPS (“Large-scale Atomic Molecular Massively / Parallel Simulator”)を用いて計算を行う<sup>5)</sup>。酸化鉄基板上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 を使用し、Khajeh らが開発し公開されているパラメーターテーブルを用いる<sup>6)</sup>。

### 3. 結果と考察

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。 $S$  は -0.5 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ではなく、1 であれば完全に一方に向かっていることを示す指標である<sup>7)</sup>。Figure 2 にエライジ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を示す。縦軸は秩序パラメータ  $S$ 、横軸は経過時間である。明らかにエライジ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性が高い、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、エライジン酸は二重結合を有するがトランス型のため直鎖状に近い形状であり、基油の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、緻密な配向となつたと考えられる。次に、Figure 3 にステアリン酸とオレイン酸の混合系における秩序パラメータの時間変化を示す。ステアリン酸とオクタデカンの系、オレイン酸とオクタデカンの系についての秩序パラメータの時間変化も参考のため同じグラフに示す。ステアリン酸とオレイン酸の混合系ではステアリン酸の秩序性は基油との組み合わせのときより下がった。一方でオレイン酸の秩序性については基油との組み合わせの時よりも顕著に秩序性が大きい値となることがわかった。実験においてもステアリン酸とオレイン酸の混合膜の摩擦係数はステアリン酸のみ、オレイン酸のみのときとは異なることが知られている<sup>8)</sup>。混合膜の性質は、それぞれの油性剤と基油のみで構成された膜とは異なる。分子動力学によって、配向秩序の観点から実験結果を説明することができ、さらに拡散挙動なども異なることがわかった。

### 4. まとめ

エライジン酸と基油の関係は二重結合を有しているが、直鎖状に近い形状であるため同じ炭素数の基油分子との組み合わせのときもっとも秩序性が高い。ステアリン酸とオレイン酸の混合系ではステアリン酸の秩序高さは基油分子とのときより減少したもの、オレイン酸の秩序高さが基油と混合した時より明らかにその値が高くなることがわかった。これらの結果は基油と油性剤の組み合わせの最適化への理解の一助になると考えられる。

### 文献

- 1) H. Spikes: Friction Modifier Additives, Tribol Lett (2015) 60:5.
- 2) T. C. Askwith: A. Cameron & R. F. Crouch., Chain length of additives in relation to lubricants in thin film and boundary lubrication, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 291 (1966) 500.
- 3) M. Konishi, H. Washizu: Understanding the effect of the base oil on the physical adsorption process of organic additives using molecular dynamics, Trib. Intl., 149, 105568 (2020).
- 4) 小林・石井・鷺津：有機系単分子膜の自己組織化に関する分子動力学解析, トライボロジー会議 2022 秋 福井.
- 5) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).
- 6) Khajeh et al.: Statistical Analysis of Tri-Cresyl Phosphate Conversion on an Iron Oxide Surface Using Reactive Molecular Dynamics Simulations Phys. Chem. C, 123, 12886-12893 (2019).
- 7) P. G de Gennes: Possible experiments on two-dimensional nematics, Symp., Faraday Soc., 5, 16 (1971).
- 8) H. Koshima et al.: Study of Friction-Reduction Properties of Fatty Acids and Adsorption Structures of their Langmuir–Blodgett Monolayers using Sum-Frequency Generation Spectroscopy and Atomic Force Microscopy, Tribol Lett (2016) 64:34.

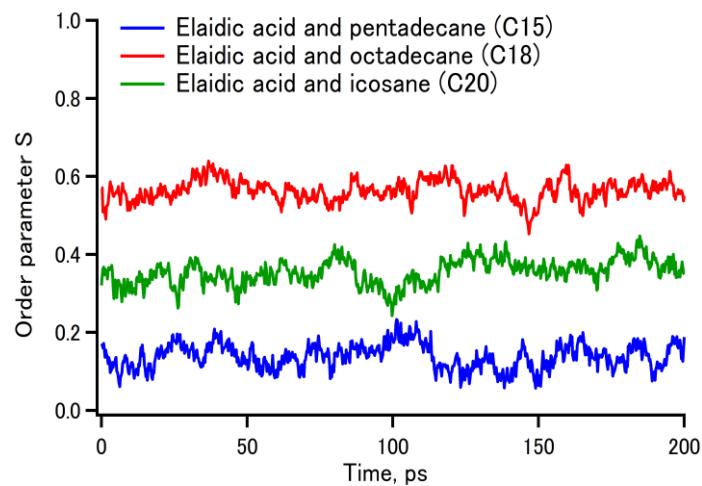


Fig.2 Time evolution of the 2D order parameter for the Elaidic acid

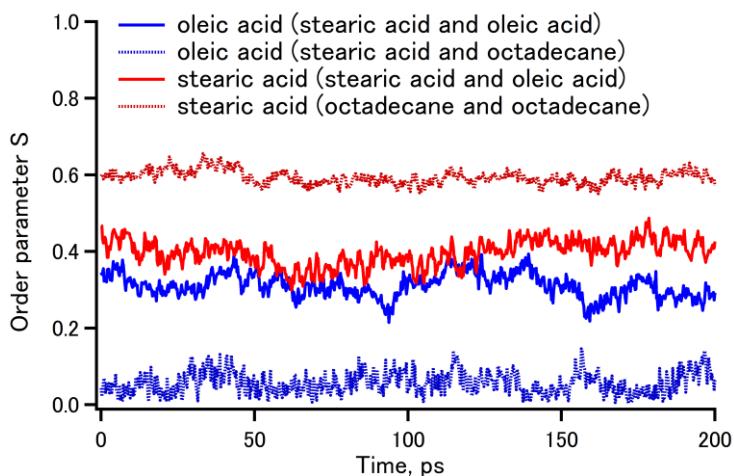


Fig.3 Time evolution of the 2D order parameter for the stearic acid and oleic acid