

## 分子動力学法を用いた有機系单分子膜の自己組織化に関する挙動解析

A molecular dynamics study on the self-assembled monolayer of organic additives

兵庫県立大・情報（院）\*小林 健洋 兵庫県立大（正）岡本 隆一 兵庫県立大（正）鷲津 仁志

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

\*University of Hyogo.

### 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单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が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から構成された混合膜について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した。いずれも炭素数は 18 である。オレイン酸は炭素原子間に二重結合を有し、シス型である一価の不飽和脂肪酸である。混合膜についてステアリン酸とオレイン酸は両者とも酸化鉄基板上に 128 個配置する。比較のため各油性剤と基油を混合した系も同様に作成する。基油分子としては直鎖状炭化水素であるオクタデカン（炭素数 18）を使用した。ステアリン酸とオクタデカンを混合した膜ではチェーンマッチング現象が生じ強固な膜が形成される。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 1 ns 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。分子動力学シミュレーションには、LAMMPS (“Large-scale Atomic Molecular Massively / Parallel Simulator”) を用いることで計算を行う<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テーブルを用いる<sup>6)</sup>。

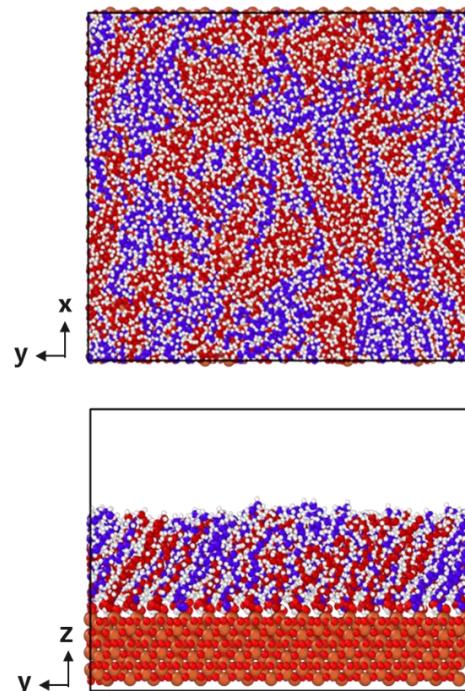


Fig.1 MD simulation snapshot of the equilibrated structure of the stearic acid (blue) and oleic acid (red) monolayer

### 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 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向に配向していることを示す指標である<sup>7)</sup>。 Figure 2 にステアリン酸とオレイン酸の混合膜における秩序パラメータの時間平均についての確率密度分布を示す。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確率密度分布についても比較のため同じグラフに示す。ステアリン酸とオクタデカンの系はチェーンマッチング現象が生じる条件であるため分子が揃いやすく配向秩序が高い。しかし、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。混合膜における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。

混合膜にすることで油性剤分子の配向秩序が変化した点についてダイナミクスの観点から考える。Figure 3 に各系における油性剤分子および基油分子の重心の平均二乗変位を示す。ステアリン酸とオレイン酸は混合膜にすると基油との組み合わせの時より拡散しやすいことがわかるが、基油と似た拡散の傾向を示している。これらの結果から、混合膜においてはオレイン酸がステアリン酸と混合した基油分子のようにふるまうため配向秩序が高くなつたと考えられた。

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、オレイン酸のみで膜が構成される時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

ステアリン酸とオレイン酸から構成された混合系では、ステアリン酸の秩序高さは基油分子と混合した時より減少したもの、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。また、拡散挙動については、混合膜においてはオレイン酸が基油分子と似た傾向を示すようになる。これらの結果は基油と油性剤、複数種類の油性剤を加えたときに形成される膜の特徴の理解へ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) T. Kobayashi, R. Okamoto, H. Washizu, "A Molecular Dynamics Study on the Chain Matching of Organic Additive Layer", 9th International Tribology Conference (ITC), Fukuoka 2023, 2
- 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.

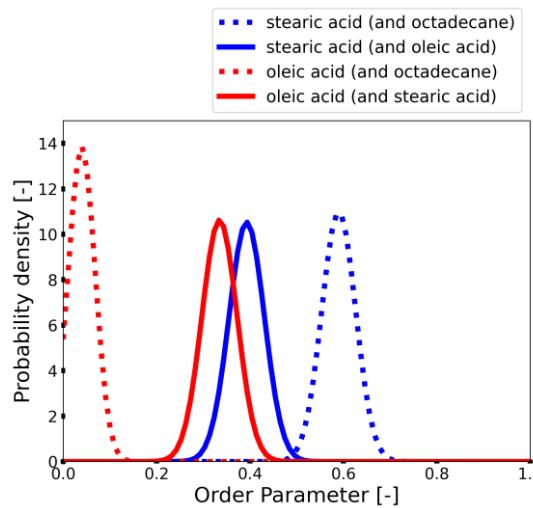


Fig.2 Probability distributions of 2D order parameter for the self-assembled monolayer of organic additives.

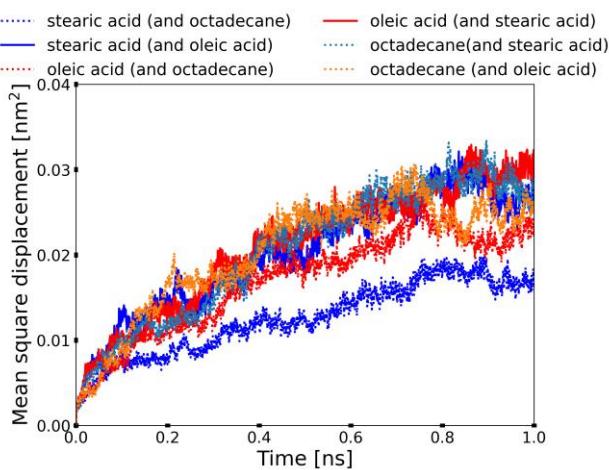


Fig.3 Mean square displacement as a function of time for the additive.