

イオンの分極効果を含めた増ちょう剤ミセルの自己組織化に関する分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of self-assembling thickener micelles including ionic polarization effects

兵庫県立大・情報（院）*西村 泰風 兵庫県立大・情報（正）岡本 隆一 兵庫県立大・情報（正）鷺津 仁志

Yasukaze Nishimura*, Ryuichi Okamoto*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

地球温暖化等の急速な気候変動に対応するため、クリーンエネルギーへの期待が高まっている。特に温室効果ガスは環境への悪影響が懸念されていることから、自動車のEV化が推進されている。内燃機関車と同様にEVも摩擦によるエネルギー損失を考慮する必要がある、モーターに用いられる潤滑剤であるグリースの性能が、車両全体のエネルギー効率を左右する。

グリースは増ちょう剤によって性能が多様に変化し、その要因は分子の化学的性質や繊維形態など多岐にわたる。増ちょう剤繊維は分子の種類によって形態が大きく変化することが分かっており、繊維状の他に楕円状や棒状など様々な形状をとる。これらの繊維形態はグリース潤滑におけるオイルブリード性と深く関連しており、マクロなモデルによる定量的な理解が進んでいる[1,2]。

一方で増ちょう剤繊維は分子集合体であるため、ミクロなモデルからボトムアップに凝集挙動を理解することも重要である。分子動力学法では分子1つ1つの動きを追うことが可能であるが、分子間相互作用を精密に計算するほど、計算コストの観点から粒子数が制限されるデメリットがある。一般的に用いられる増ちょう剤は金属塩であるため、金属イオンの分極効果を含めた力場を用いることが推奨されるが、前述の通り計算コストが高く自己組織化過程を追うことは難しい。そこで本研究では、溶媒による電子分極の効果を平均場近似として取り入れる手法である Electric Continuum Correction (ECC) [3]を用いて、油中における増ちょう剤の自己組織化過程を分子動力学シミュレーションにより解析した。

2. シミュレーション手法

本研究では、増ちょう剤としてステアリン酸リチウム (LiS) (Fig.1) と、基油にはヘキサンを用いた。用いた力場はOPLSと、長鎖の炭化水素にパラメーターが最適化されたL-OPLSであり、増ちょう剤頭部にOPLSを割り当て、尾部にL-OPLSを割り当てる。ECCは溶媒の高周波誘電率 ϵ_{el} を用いて荷電部分の電荷をスケールリングすることにより、分極効果を取り入れる。

$$q_i^{eff} = \frac{q_i}{\sqrt{\epsilon_{el}}}$$

今回は分子頭部の荷電部分の電荷を0.7倍にスケールリングする。増ちょう剤と基油を2:8の体積分率で(x, y, z) = (100, 100, 100) [Å]の周期境界セルの中にランダムに配置し (Fig.2), Nosé-Hoover法によるNPTアンサンブル (P = 1 atm, T = 300 K) で平衡化した後に、本計算を行う。水素を含む結合はSHAKEアルゴリズムにより結合長を固定し、時間刻みは2 fsである。MDシミュレーションにはオープンソースのプログラムであるLAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)を使用した。

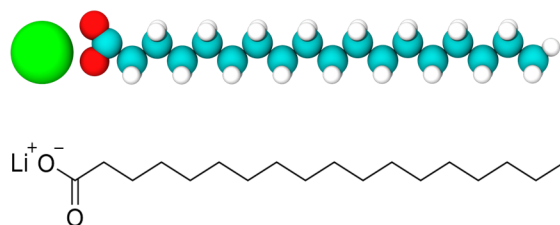


Fig.1 Chemical structure of Lithium stearate (LiS)

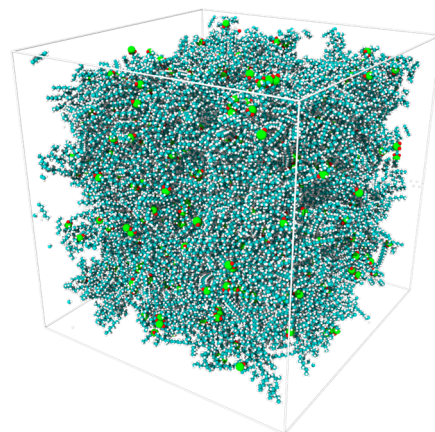


Fig.2 Initial state of simulation

3. 結果と考察

150 ns の計算後, ECC の適用に関わらず両方の系で頭部グループを介して凝集する逆ミセルが得られた. ECC を適用しない場合は頭部がひも状に凝集したのに対し (Fig.3), ECC を適用すると円盤状に凝集することが明らかとなった (Fig.4). 続いて両方の系に関して頭部の $\text{Li}^+ \cdot \text{Li}^+$ 間での動径分布関数 (Radial Distribution Function) を計算すると, 電荷がスケールされたことによりピークが移動することが分かった (Fig.5). クーロン力の観点から考えると, 電荷を小さくすると同符号の斥力が弱まるため, 原子間距離は短くなると考えられる. しかしながら, Fig.5 では各ピークが右に移動していることから, 原子間距離が長くなっている. すなわち, 電荷の減少は $\text{Li}^+ \cdot \text{Li}^+$ 間の構造に与える影響より, COO^- のカルボキシラートイオンがミセルの構造に与える影響が大きいことが推察される. 次に $\text{Li}^+ \cdot \text{Li}^+$ 間の積算配位数 (Coordination number) を求めると, 距離が離れるにつれて ECC を適用した系では配位数が増加することを確認した (Fig.6). これは Fig.3, Fig.4 におけるミセルの形態と合わせて考えると, ECC の有無がミセルの形態に影響を与え, 周囲のリチウムイオン数に変化を及ぼしていると言える. 実験的ではステアリン酸リチウムの結晶は板状の逆ミセルを形成することが知られている. すなわち ECC 非適用時の形態と比較して ECC 適用時の形態により近い.

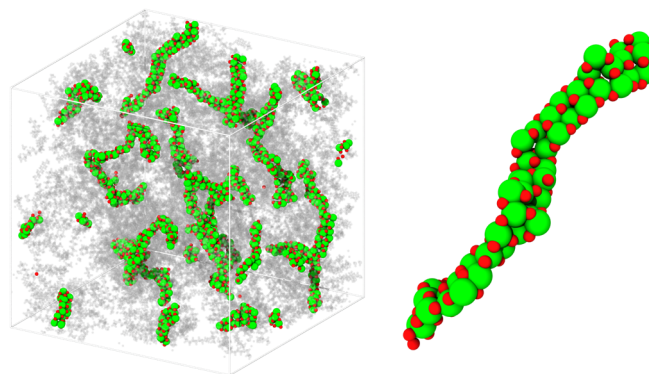


Fig.3 Snapshots without ECC (left: system, right: typical micelle, Only oxygen and lithium in the head are displayed)

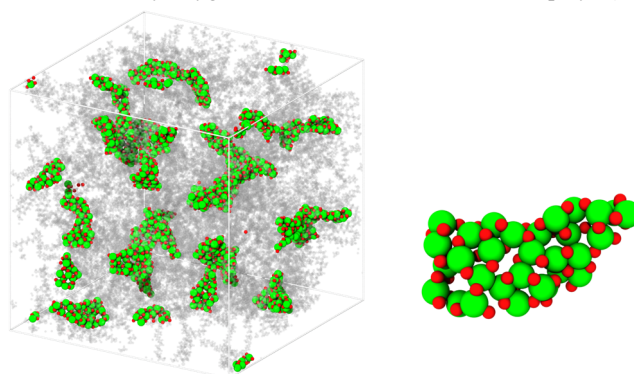


Fig.4 Snapshots with ECC (left: system, right: typical micelle, Only oxygen and lithium in the head are displayed)

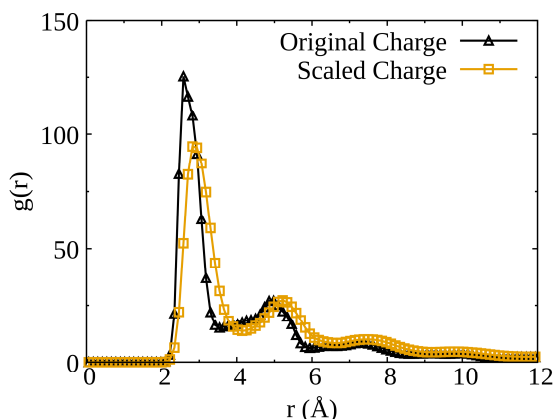


Fig.5 Radial Distribution Function of LiS with two types of charges

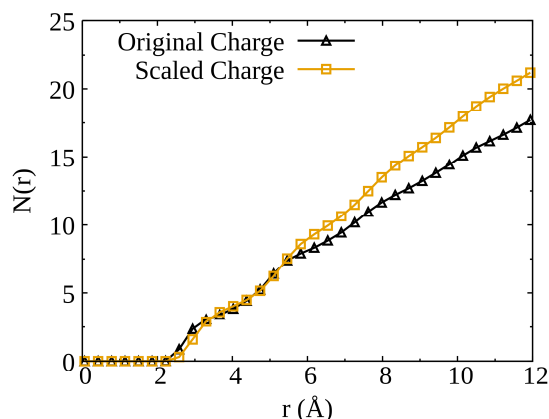


Fig.6 Coordination number of LiS with two types of charges

4. 結言

金属塩の増ちょう剤であるリチウム石けんをモデルとして, 分極効果を取り入れた分子動力学シミュレーションにより自己組織化過程を解析した. 電荷スケールリングによる手法を用いることにより, 実験結果と定性的に一致するミセル構造が得られた. この近似手法は適用が簡便であるため, 大規模な自己組織化シミュレーションへの応用が期待される.

文献

- [1] P. Baart, B. van der Vorst, P.M. Lugt, R.A.J. van Ostayen, Oil-bleeding model for lubricating grease based on viscous flow through a porous microstructure, Tribol. Trans. 53 (2010) 340–348.
- [2] A. Saatchi, P.J. Shiller, S.A. Eghtesadi, T. Liu, G.L. Doll, A fundamental study of oil release mechanism in soap and non-soap thickened greases, Tribol. Int. 110 (2017) 333–340.
- [3] I.V. Leontyev, A.A. Stuchebrukhov, Electronic continuum model for molecular dynamics simulations, J. Chem. Phys. 130 (2009) 085102.