

DLC 摺動におけるトライボ化学反応の MD シミュレーション

Molecular dynamics simulation of tribo-chemical reactions under DLC sliding

兵庫県立大・大学院情報科学（正）岡本 隆一

Ryuichi Okamoto

Graduate School of Information Science, University of Hyogo,

1. はじめに

トライボロジーにおいては摺動面のナノレベルの構造，特にトライボ膜が摩擦挙動に大きく影響を与える．トライボ膜の形成は摺動面付近の材料の塑性破壊，結果としての雰囲気ガスなども含む原子・分子の混合，そして化学反応が複雑に絡まり合った現象である．このような複雑な現象を原子・分子レベルで理解するためには反応力場を用いた分子動力学(MD)シミュレーションが有力な手段となる．ここでは DLC 摺動におけるトライボ化学反応に関する最近の講演者らの研究を紹介する．

2. 計算方法

化学反応(結合ボンドの形成・破断)を扱える分子動力学シミュレーションの方法として van Duin らによって開発された ReaxFF がある[1]．この方法では，原子同士の距離などに依存する bond order parameter という変数により決まる相互作用を導入することで，古典 MD の枠組みで化学反応を扱う．この方法により，量子分子動力学に比較してはるかに多粒子・長時間のシミュレーションを行うことが可能となる．我々は ReaxFF が組み込まれている LAMMPS シミュレータを用いてシミュレーションを行った．行なったシミュレーションは大きく分けて二種類ある．一つは摺動シミュレーションである．これはその名の通り，図 1a のように DLC と相手材に面圧を掛けた上で片方の材料を面と水平方向に一定速度で動かすことで摺動するシミュレーションである．その上で，この過程での化学反応や摩擦力などを観測できる．

二つ目が(化学反応の)平均力ポテンシャル(PMF)の計算である．PMF を計算することで，摺動シミュレーションで観測されるなどした化学反応のエネルギー(活性化自由エネルギー，反応前後の自由エネルギー差)を議論できる．有限温度では周囲の環境の熱振動(熱揺らぎ)によっても反応のエネルギーは影響を受ける．この影響は通常の基底状態の量子計算では取り入れられないので，何らかの有限温度 MD 計算が必要となる．PMF の計算には幾つかの方法が知られているが，本研究では Jarzynski 等式を用いた方法を用いた．この方法では，例えば図 1b のように反応に伴い解離する原子を調和ポテンシャルに結合させて引っ張ることで強制的に解離させるシミュレーションを行う．調和ポテンシャルの変位を ΔR として， ΔR となるまでに外力がする仕事 $w(\Delta R)$ を記録する．初期状態を平衡状態(カノニカル分布)からサンプルして同様のシミュレーションを複数回行くと，仕事 w は毎回異なる．Jarzynski 等式により初期状態と変位 ΔR のときの自由エネルギー差，すなわち PMF は $\Phi(\Delta R) = -kT \log(e^{-w(\Delta R)/kT})$ で与えられる．ここで $\langle \dots \rangle$ は異なる初期条件に関する平均， k はボルツマン定数である．ちなみに一回の引っ張りシミュレーションの計算コストはそれほど大きくはないが，平均を精度良くとるためには通常，数 10 から 100 回程度のシミュレーションを行う必要があり，そこでも比較的計算コストの小さい ReaxFF の利点がある．

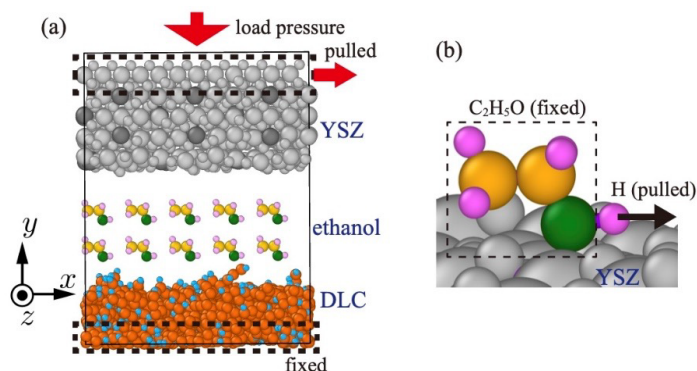


図 1. (a)摺動シミュレーションの初期配置．(b)エタノールの YSZ 表面への解離・吸着の

PMF 計算. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI:

10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

3. 結果

図 2a は DLC とイットリウム含有ジルコニア(YSZ)をエタノール雰囲気下で 275ps 摺動させた場合の YSZ 表面のス

ナップショットである。エタノール分子がエトキシ基と水素原子に解離し、それぞれが YSZ のジルコニウムと酸素と結合している。図 2b, c はそれぞれ温度 400K と 300K において、エトキシ基の吸着数を時間に対してプロットしたものである。摺動中(slide)の吸着数に加えて、面圧だけ加えて摺動しない場合(no slide), および面圧をかけず摺動もしない場合(no press)の結果もプロットした。いずれの温度においても no press よりも no slide の方が吸着数が多い。これは単純に面圧を加えることでエタノール分子が狭い領域に閉じ込められて YSZ 表面に接しやすくなっているためである。一方、400K においては slide と no slide の差がほとんど無いのに対し、300K では slide の方が吸着数が多くなっている。また全体的に高温の方が吸着数が多くなっている。これらのことから、高温と、摺動の直接的な、メカニカルな効果の両方が化学反応に寄与していることがわかる。

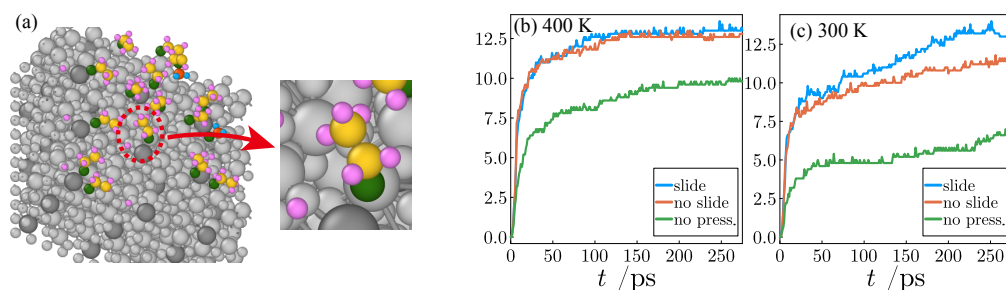


図 2. (a)摺動後の YSZ 表面のスナップショット. (b)(c) 400K および 300K における YSZ へのエトキシ基吸着数. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

次にこの反応の PMF を計算した結果を図 3a に示した。まず、300K においても 400K においても解離吸着(エトキシ基+水素)状態がエタノール状態よりも自由エネルギーが小さく、より安定であることがわかる。また kT で規格化した活性化エネルギーは 400K の方が小さいことは、図 2 で 400K の方が反応が速いことと整合している。

一方、この摺動シミュレーションはエタノールの解離吸着のみならず DLC 表面付近でエタノールの会合も起こる。この反応の PMF を計算した結果が図 3d である。ここで、反応の PMF は会合が起こる場所の DLC の局所構造、特に炭素の未結合手の数によって PMF が大きく異なる。図 3d では反応が起こる場所の最近接炭素の(i)未結合手の数が 2, (ii)および(iii)では 1, (iv)では 0 である。未結合手が多いほどエタノール会合が起こりやすくなっていることがわかる。

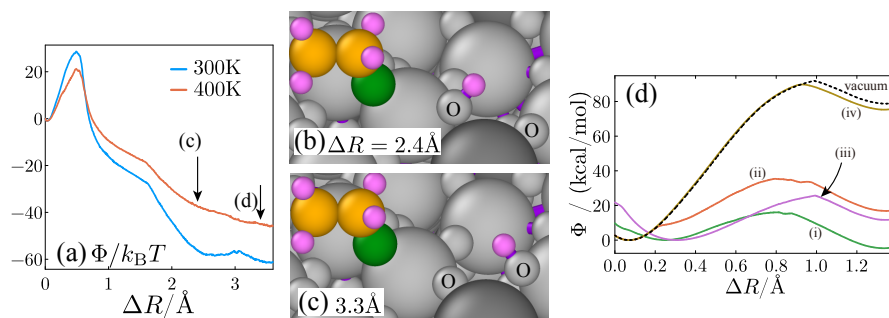


図 3. (a)エタノールの YSZ への解離吸着の PMF (b)(c) $\Delta R=2.4\text{\AA}$, 3.3\AA のときの典型的な原子配置.(d) DLC 表面付近におけるエタノール会合の PMF. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

4. まとめ

トライボロジーにおける反応力場 MD シミュレーションによって、直接的な摺動シミュレーションのみならずその化学反応のエネルギー論も議論することが可能となる。本講演では DLC の局所表面構造によって潤滑油添加剤の吸着性が異なることの定量評価についても紹介する予定である。

文献

- 1) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard: ReaxFFs, J. Phys. Chem. A, 2001, 105(41), 9396.
- 2) R. Okamoto, H. Akiyama, R. Nakae, Y. Tanaka, and H. Washizu, Langmuir vol. 40, (2024) 14953.