

有機分子吸着膜の分子構造に関する分子動力学解析

Molecular dynamics simulation analysis of the structure of absorbed organic additive layer

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¹⁾。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²⁾。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³⁾。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⁴⁾。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、油性剤と基油からなる自己組織化膜について、基油分子の炭素数を変化させた膜を作成し全原子分子動力学シミュレーションを行う。その結果、膜の秩序性を示す秩序パラメータの値に大きな違いは見られなかつたが、チェーンマッチング現象が生じる条件の時著しく摩擦係数が低下することがわかった。

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（炭素数は 18）とした。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。基油分子としてはそれぞれアルキル鎖が飽和している直鎖状のペンタデカン(C15)、ヘキサデカン(C16)、ヘプタデカン(C17)、オクタデカン(C18)、ノナデカン(C19)、イコサン(C20)を用いた。油性剤分子と基油分子の総数に対して、油性剤分子の数が 50 %となるような系をそれぞれ作成した。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、その上に油性剤分子を直立に吸着させ、さらに基油分子を他の領域に配置する。形成した単分子膜の上方にさらに酸化鉄基板を配置することで、単分子膜が酸化鉄基板に挟まれた状態を作成した。ステアリン酸と各基油分子との組み合わせについて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、上板の酸化鉄基板に 1 GPa の圧力を加えながら y 軸方向に 10 m/s の速さで摺動させ、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⁵⁾。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⁶⁾。

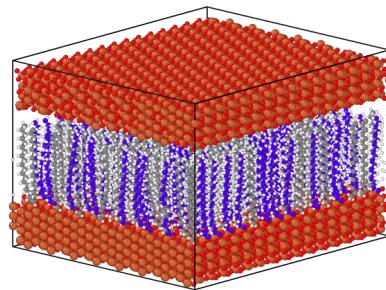


Fig. 1 Initial MD structure of stearic acid and octadecane monolayer.

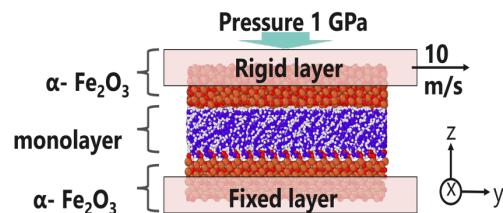


Fig. 2 Simulation conditions of friction model.

3. 結果と考察

まず、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に向かっていることを示す指標である⁷⁾。金属表面に吸着した自己組織化膜が耐はぎとり効果、つまり強固な膜が形成されるための条件としては、吸着量が多く、分子鎖が規則的には移行し吸着分子間の凝集力が大きいことが知られている⁸⁾。Figure 3 にステアリン酸と各基油分子（ペンタデカン（C15）、ヘキサデカン（C16）、ヘプタデカン（C17）、オクタデカン（C18）、ノナデカン（C19）、イコサン（C20））で構成する膜についての摺動下での秩序パラメータの平均値を示す。いずれの系も 0.6 前後と秩序高い値をとっているが、これは上板の酸化鉄基板が一方に向かって摺動しており、各ステアリン酸分子がその影響をうけているためだと考えられる。

図 4 は各単分子膜の摩擦係数の平均値である。炭素数が 18 であるオクタデカンとの系のとき、明らかに摩擦係数の値は低く、基油分子の炭素数が 18 から離れるほど摩擦係数の値は大きくなることがわかった。ステアリン酸の炭素数は 18 であるから、オクタデカンとの組み合わせた時はチェーンマッチング現象が生じる条件と一致する。したがって、チェーンマッチング現象が生じる条件のとき最も強固な膜が形成され低摩擦性生じると考えられ、油性剤分子と基油分子との炭素数の差が大きくなるにつれて形成される自己組織化膜は強固性を失っていくと考えられた。

これらの結果から、分子動力学シミュレーションによって、金属表面に油性剤分子が構成する自己組織化膜への基油分子に影響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

本研究では、油性剤と基油からなる自己組織化膜について、基油分子の炭素数を変化させた膜を作成し全原子分子動力学シミュレーションを行う。その結果、膜の秩序性を示す秩序パラメータの値に大きな違いは見られなかつたが、チェーンマッチング現象が生じる条件の時著しく摩擦係数が低下することがわかった。これらの結果は基油と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) 山本雄二, 兼田楨宏, 「トライボロジー第 2 版」, オーム社, 2010.

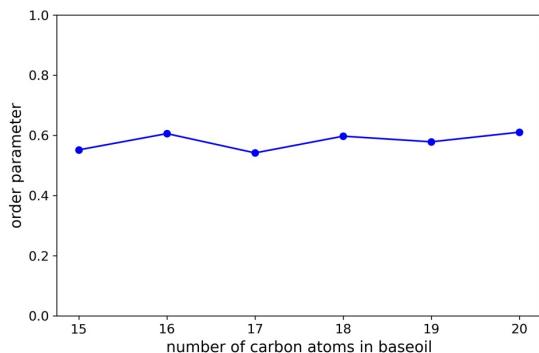


Fig. 3 The average of 2D order parameter for stearic acid.

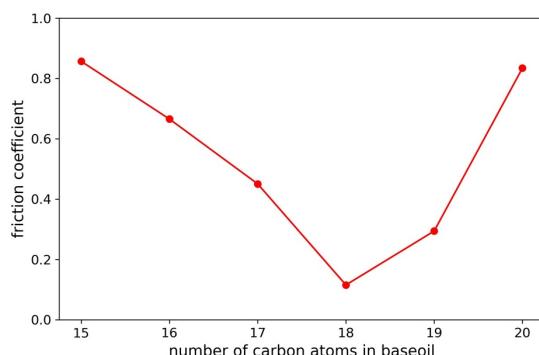


Fig. 4 The average of friction coefficient for stearic acid and base oils.