

トライボ分子シミュレーションにおける非定常問題

Non-steady problem of Tribo-molecular dynamics simulation

兵庫県大・情報（正）*鷺津 仁志

Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

分子シミュレーションは分子の初期配置からの時間発展を計算する手法であるため、本質的に緩和過程を含む非定常問題と向き合っている。トライボロジーに適用した場合、摩耗や焼き付き過程は言うまでもなく非定常であるが、動摩擦であっても定常であると言えない過程も見られる。この点から実例を示し議論したい。

2. LJ 流体の非定常性

トライボ分子動力学が誕生したのは 1992 年に Thompson らにより報告された相対する固体に挟まれた多原子分子からなる溶液のせん断シミュレーション¹⁾であるが、よりシンプルな系が、分子動力学のオープンソースのシミュレー

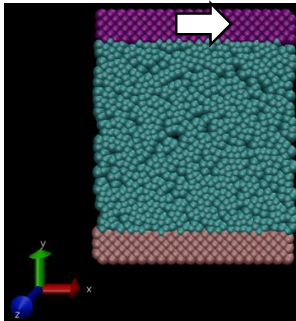


Fig. 1 Snapshots (side view) of MD simulation for sliding friction dynamics of 2 dimensional Lennard-Jones

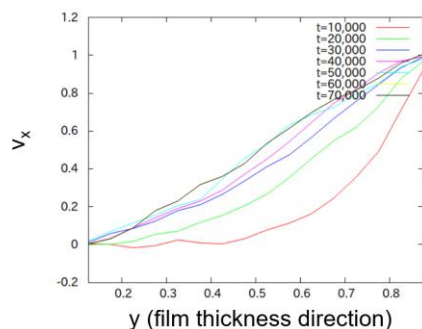


Fig. 2 Time evolution of velocity profiles of the MD simulation shown in Fig. 1.

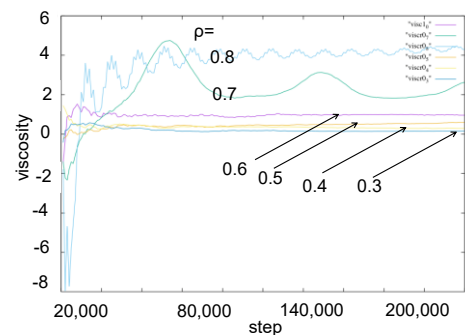


Fig. 3 Viscosity under several density.

タである LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)²⁾にサンプルとして付属している in.wall.2d である。Lennard-Jones (LJ) 粒子（粒子同士の相互作用が、引力と斥力からなる LJ 相互作用）が 2 次元に配置されており、上下に固体層が存在し、上の層を一定速度で動かすことにより系にせん断を印加する (Fig. 1)。Figure 2 に膜厚方向の速度プロファイルの時間発展を示す。右の端が移動壁の位置に相当するが、 $t=10,000$ ステップにおいては系全体にせん断が印加されておらず、下の層付近の粒子は移動していないことがわかる。すなわち、定常状態において系は対称的であるはずなのだが、非対称性が出現している。 $t=30,000$ ステップ以降において、ニュートン流体的な直線的なプロファイルとなり、定常とみなせることがわかる。

液体の摩擦の場合は、一度、定常状態に至るとその後の現象は一定とみなせる。その際、摺動によって投入されたエネルギーが系内に蓄積されると不可逆過程となるので、LJ 粒子は Langevin 型の熱浴に接続され、温度一定に保たれているため、定常を実現できている。一方、固体的な摩擦の場合は熱浴が存在していても、実験的に知られているように複雑な挙動をとる。Figure 3 に LJ 粒子の密度を変化させたシミュレーションにおける粘度の経時変化を示す。粘度は、固体層の受ける応力から計算している。無次元化された密度 $\rho=0.3 \sim 0.6$ において、粘度の平均値は密度の上昇とともに単調に増加する。一方、高密度である $\rho=0.7, 0.8$ において、粘度の時間変化は stick-slip 的になる。その際、どの値をもって定常とみなすかについて、判断が難しい。

以上のように、非常に簡単な粒子集団の摩擦モデルにおいても、系の非対称性や、物理量の経時変化の非定常性が見いだされる。

3. 非定常性の分子論的な起源

機械工学、あるいは設計工学的には定常性は実現すべきものである。しかしながら、宇宙物理学、熱統計力学、あるいは生物学の観点からは、定常性はむしろ希少なものであると思われる。たとえば、真性粘菌変形体系の自励振動を測定しようとする³⁾、振動が非線形であることはもちろん、ATP を消費しながら測定が行われるため、いずれ振動は止まる。途中で見られる定常のような振動は、非線形の結合振動子系の引き込みとして説明できる。

非定常性の分子論的な起源は、基本的には熱力学の第二法則、すなわち分子集団におけるエントロピーの増大に帰着される。では、トライボロジーにおける非定常性は、具体的にはどのようなものがあるだろうか。

動摩擦の起源について、原子を摩擦面に対して深さ方向に無限大に並べてフォノン散乱を調べた梶田モデルによると⁴⁾、有限の滑り速度においてグリーン関数法によって摩擦力を得ることができ、摩擦力の経時変化自体はレアイベント的（ある時間に立ち上がり、その後ゼロになる）ではあるものの、繰り返し過程として記述でき、定常状態が存在する。しかし、このモデルにおいて滑り速度が遅くなると摩擦係数は発散し、非定常性を考えねばいけなくなる。

化学反応を伴うトライボ現象では、粘菌変形体系の例と同様に、現象の開始と終了がある。ジルコニア-DLC（ダイヤモンドライクカーボン）間にエタノールを挟んで摺動させた反応力場分子動力学シミュレーションでは、エタノールからの水素の離脱反応について自由エネルギー変化を追うと、離脱した状態が安定であることが判った⁵⁾。このような系では定常状態は見られない。

梶田モデルのように弾性のみを考慮するのではなく、塑性流動をモデルの中に入れると、焼き付きのような不可逆過程をシミュレートすることが可能となる。我々は、SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics) 法による固体モデルを用いて、金属間の焼き付きを模擬することに成功した⁶⁾。同じ SPH 法であっても、弾性変形のみを扱う手法であれば、このような定常的な摩擦挙動を扱うことになる⁷⁾。

もっとも、塑性流動が加わると必ず非定常になるというわけではない。上記の反応力場分子動力学によるジルコニア-DLC の系において、高圧下の固体間摩擦を調べると、ジルコニア表面が塑性破壊を起こし、流動化を開始する。この流動する領域の深さは時間とともに増加するが、ある最大値に達すると流動域拡大は止まる。これは、材料のずり降伏応力と、摩擦によるずり応力とのバランスで決まることが判った⁸⁾。したがって、この現象においては、摩擦開始時は非定常であるが、一定の流動領域に達すると定常状態に移る。これは、マクロに考えると焼き付きに関する中原モデル⁹⁾において、焼き付きに遷移しない状態に類似していると考えられる。

4. 考察とまとめ

2 節に示した LJ 流体の例のように、分子レベルにおいても潤滑剤が流体的であれば、定常状態と呼べる状態は比較的容易に実現できる。その際、熱収支を保つため温度一定を実現することが条件ではある。一方、様々なシミュレーションの事例から、固体摩擦を扱おうとすると、現象の非定常性と向き合うこととなる。化学反応を含むような現象は、基本的に非定常であると考えられる。物質の分解と合成が同時に生じるような場合があるとすると、定常性を獲得するかもしれない。さらに、固体において塑性流動を伴うような場合は、非定常状態となる可能性が高いが、場合によっては流動拡大が止まり、定常を実現する。

非定常性の分子論的な起源は熱力学の第二法則に起因するが、トライボロジーが想定する様々なケースにおいて本発表では考察した。

文献

- 1) 鷲津: 摩擦の分子シミュレーションとエネルギー散逸, 表面科学, 36 (5) (2015) 242.
- 2) S. Plimpton, J Comp Phys, 117 (1995) 1.
- 3) 高橋・鷲津・槌屋: 粘菌変形体系における自励振動の力学的刺激に対する過渡応答", 日本物理学会 1996 年春の講演会, 1p-G-4, 金沢大学, 金沢, 日本物理学会講演概要集, 51-1-3, (1996) 756.
- 4) S. Kajita, H. Washizu, T. Ohmori: Deep bulk atoms in a solid cause friction", EPL (Europhys. Lett.), 87, 6 (2009) 66002.
- 5) R. Okamoto, H. Akiyama, R. Nakae, Y. Tanaka, H. Washizu: Tribo-chemical reactions in DLC-zirconia sliding under ethanol gas environment, Langmuir, 40, 29 (2024) 14953.
- 6) N. Sugimura, Le Van Sang, Y. Mihara, H. Washizu: Mesoscale Smoothed Particle Hydrodynamics simulation of seizure and flash temperature for dry friction between elastoplastic solids with asperities in a newly developed model, J. Comput. Sci., 82 (2024) 102325.
- 7) Le Van Sang, A. Yano, S. Fujii, N. Sugimura, H. Washizu: Coarse-grained model for spring friction study of micron-scale iron by smoothed particle hydrodynamics", EPL (Europhys. Lett.) 122, 2 (2018) 26004.
- 8) 岡本・鷲津: 固体表面における塑性流動の分子シミュレーション, トライボロジー会議 2025 秋 函館 (2025).
- 9) T. Nakahara: A model of seizure based on Burwell and Strang's concept of wear mode transition, In Proceedings of the 31st Leeds-Lyon Symposium on Life cycle tribology, (2005) 547.