

非イオン性界面活性剤 C12E6 の Fe_2O_3 上における境界潤滑特性の 分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of boundary lubrication properties
of nonionic surfactant C12E6 on Fe_2O_3

阪公大（正）*吉田 十義 阪公大（正）桑原 卓哉

Toyoshi Yoshida*, Takuya Kuwahara*

*Osaka Metropolitan University

1. 緒言

近年、摩擦や摩耗に関連するトライボロジー現象の解明は、エネルギー効率の向上や機械部品の耐久性向上に不可欠となっている。従来の潤滑油に加えて、環境負荷の低減や新規機能の付与を目的として界面活性剤の潤滑剤としての利用が注目されている¹⁾。エチレンオキシド鎖を有する非イオン性界面活性剤 C12E6（ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル）は、モノマー単位で親水基と疎水基を持つため自己組織化特性と金属基板への吸着特性を持つため潤滑性能が期待され、研究対象となっている²⁾。本研究では水素原子を省略せず陽に取り扱う全原子分子動力学（All Atom-Molecular Dynamics: AA-MD）シミュレーションを用いて、C12E6 と Fe_2O_3 界面の境界潤滑環境下での分子や原子レベルでの運動を数値的に解析することで超低摩擦特性発現のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

2. 分子動力学シミュレーション

2.1 シミュレーション条件

AA-MD シミュレーションは LAMMPS³⁾を用い、ポリマーモデルは AMBER 力場⁴⁾により原子間力を評価した。本研究では各 C12E6 のモノマーに AMBER のツールである acpype⁵⁾を用いて AM1-BCC 電荷⁶⁾を割り当てている。一方、 Fe_2O_3 モデルのポテンシャルパラメータは、CLAYFF⁷⁾を使用した。短距離相互作用には Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用い、長距離相互作用のクーロン力は PPPM 法⁸⁾で計算を行った。LJ ポテンシャルは 1.2 nm まで計算し、クーロン力は 1.2 nm まで直接計算した後、それより遠方のところでは PPPM 法を用いて計算した。また、温度制御は Langevin 熱浴法を用いて行った。

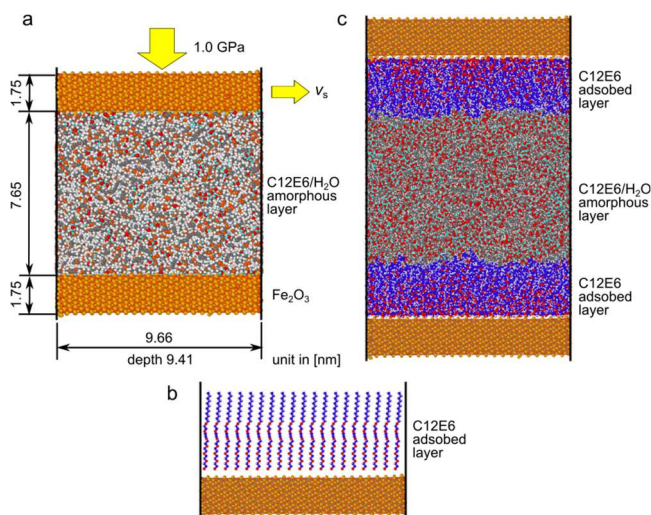


Fig. 1 Simulation model for compression and shear condition. Red circles indicate O atoms. **a** C12E6 amorphous layer/ Fe_2O_3 model with H_2O 0, 10, 25 wt%. **b** C12E6 adsorbed layer model with 342 chains. **c** C12E6 amorphous and adsorbed layer model.

2.2 シミュレーションモデル

Figure 1 にシミュレーションモデルを示す。C12E6 アモルファスモデルは H_2O 分子の添加量を 0, 10 および 25 wt% の 3 水準を準備する。C12E6/ H_2O アモルファスモデルを事前に 300 K, 1 atm で NPT アンサンブルで十分緩和計算を行い、Fig. 1a に示すように同じ XY 方向寸法を持つ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ スラブと結合したシミュレーションモデルを作製する。圧縮・せん断条件は、Fig. 1a に示すように上側基板の固定層に 1.0 GPa の圧力をかけ、せん断速度を $v_s = 20 \text{ m/s}$ とする。C12E6/ H_2O 層および Fe_2O_3 基板厚み半分のバルク側は NVE/langevin アンサンブルの MD 計算を実施する。積分時間ステップは 0.5 fs に設定し、シミュレーション全体を通して温度は 300 K に維持する。また、 Fe_2O_3 基板に吸着した C12E6 吸着層の圧縮せん断下での影響を調べるために Fig. 1b に示すような吸着層モデルを準備する。Fig. 1c に示すように C12E6/ H_2O アモルファスモデルと結合したモデルを作製し圧縮せん断シミュレーションを実施する。

3. シミュレーション結果

Figure 2 に Fig. 1a モデルの下側基板の圧縮せん断条件下におけるせん断応力の結果を示す。2.5 ns までは H_2O 10 wt% モデルより H_2O 25 wt% モデルの方が基板のせん断応力大きいことが示されている。2.0–2.5 ns におけるせん断応力の低下の考察については講演にて発表する。また、Fig. 3 に Fig. 1a モデルの界面近傍の 3.0 ns におけるスナップショ

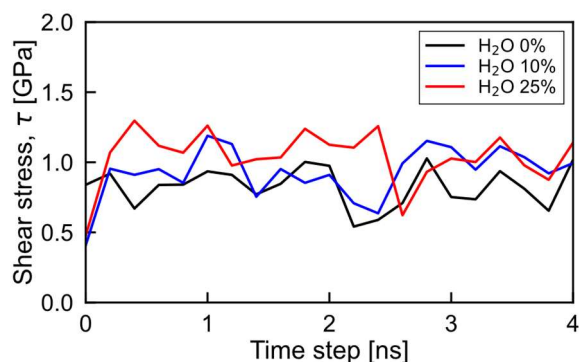


Fig. 2 Shear stress of Fe_2O_3 substrate of Fig. 1a model.

C12E6 バルク層と Fe_2O_3 基板に挟まれて並んでいる様子が確認できる。しかし、Fig. 3c 下段の密度分布は、せん断初期の界面から 0.3 nm あたりの密度は 1.6 程度であり、せん断が進むと密度は 1.4 あたりで収束する。これは、 H_2O 10 wt% の場合よりも密度が小さくなっていることを示している。界面から 0.7 nm あたりの領域にも密度が局所的に大きくなっている領域が存在する。 Fe_2O_3 基板に対して C12E6 が層状の構造となっていることが示唆される。詳細および Fig. 1c モデルのシミュレーション結果は講演にて発表する。

ットと時系列ごとの深さ方向の C12E6/ H_2O の密度分布を示す。Figure 3a の C12E6/ H_2O 0 wt%での密度分布は、界面から 0.3 nm あたりで密度 2.1 近傍となり、せん断が進むと密度 1.7 程度に収束することが示されている。バルクの密度が 1.1 程度であるので界面には分子鎖が密集していることが分かる。Figure 3b は C12E6/ H_2O 10 wt%の結果を示している。スナップショットからは界面近傍に H_2O 分子が C12E6 バルク層と Fe_2O_3 基板に挟まれて並んでいる様子が確認できる。このとき、Fig. 3b 下段の密度分布からはせん断初期に界面から 0.3 nm あたりで密度が 2.0 となりせん断が進むと密度が 0.5 あたりで収束していることが分かる。これは、Fig. 3a の H_2O 0 wt%の場合よりも小さくなっていることを示している。Figure 3c は C12E6/ H_2O 25 wt%の結果を示している。 H_2O 10 wt%の場合と同様に H_2O 分子が

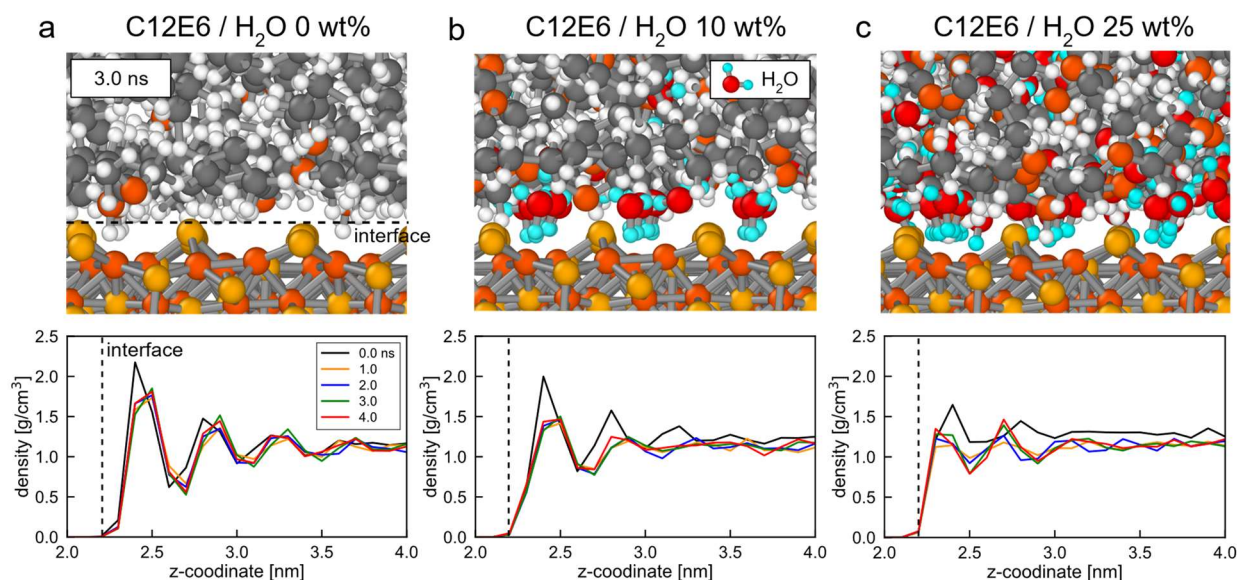


Fig. 3 Snapshot of interface at 3.0 ns of Fig. 1a model and density profile of z-coordinate at each simulation time: **a** C12E6/ H_2O 0 wt%, **b** C12E6/ H_2O 10 wt%, **c** C12E6/ H_2O 25 wt%.

文献

- 1) H. Gu, T. Hirayama, N. Yamashita, T. Okano, J. Xu, N. Sato, & M. Yamada: Tribological performance of a surfactant derived from its structure of molecular aggregates in water, *Tribology International*, 188 (2023) 108881.
- 2) C. Stubenrauch, O. J. Rojas, J. Schlarman, & P. M. Claesson: Interactions between Nonpolar Surfaces Coated with the Nonionic Surfactant Hexaoxyethylene Dodecyl Ether C12E6 and the Origin of Surface Charges at the Air/Water Interface, *Langmuir*, 20 (2004) 4977–4988.
- 3) S. Plimpton: Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, 177 (1995) 1–19.
- 4) W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D.M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, & P. A. Kollman: A Second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules, *Journal of American Chemical Society*, 117 (1995) 5179–5197.
- 5) A. da Silva & W. Vranken: ACPYPE - antechamber python parser interface, *BMC Research Notes*, 5:367 (2012)
- 6) A. Jakalian, D. Jack & C. Bayly: Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC Model: II. parameterization, *Journal of Computer Chemistry*, 23, 16 (2002) 1623–1641.
- 7) R. T. Cygan, J. J. Liang & A. G. Kalinichev: Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 1255–1266.
- 8) E. L. Pollock, & J. Glosli: Comments on p3M, FMM, and the ewald method for large periodic coulombic systems, *Computer Physics Communications*, 95 (1996) 93–110.