

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く金属基板への結合が強い、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い、ステアリン酸と同じ炭素数を同じとき最も膜の安定性が高いことを示された結果についてより詳細に解析した。脂肪酸は酸素原子が金属基板に吸着するため、炭素数が同じでも油性剤と基油分子の間では酸素原子1個分長さが違うと予想されたが、実際は多くの油性剤分子の酸素原子と結合している炭素原子も金属基板に吸着しているため炭素鎖長が一致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)、オクタデカン(C18)、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。配置後の初期状態が右図1である。図1はステアリン酸とオクタデカンから構成される系であり、青色の炭素原子を持つものがステアリン酸、灰色の炭素原子を持つものがオクタデカンである。

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、NVT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、0.25 fsの時間刻みで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⁾。

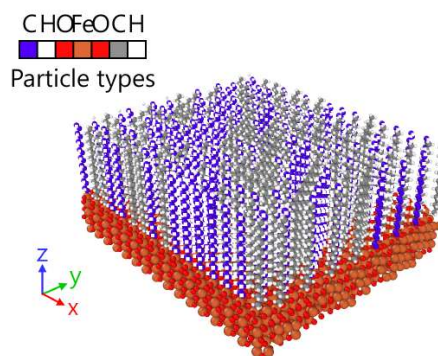


Fig. 1 Initial MD structure of stearic acid and octadecane monolayer.

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はなく、1 であれば完全に一方向に配向し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⁾。図 3 はステアリン酸と各基油分子(ペンタデカン(C15), オクタデカン(C18), イコサン(C20)) で構成する膜について、ステアリン酸についてのオーダーパラメータの値である。各点はステアリン酸の末端の炭素原子と各炭素原子を結んだときのオーダーパラメータである。横軸はステアリン酸の極性基側末端からの炭素原子の数である。末端から 6 番目の炭素原子を境目に基油分子の炭素数によってオーダーパラメータの値が変化することがわかった。このように炭素原子 1 個 2 個程度の差が膜構造に大きく影響を与えていることが示唆された。

図 4 はステアリン酸とオクタデカンの系について熱平衡状態に達した後の酸化鉄と各分子との間の結合数の時間発展である。本実験ではステアリン酸を 128 個使用しているが、脱離が生じず Fe-O の結合数が 128 前後で推移していることがわかる。オクタデカンが持つ炭素原子と Fe の間では結合があまりない(緑)が、一方でステアリン酸が持つ炭素原子と Fe の間では結合が見られた。このことから、ステアリン酸は酸素原子だけではなく、極性基側末端の炭素原子も金属基板と結合することで、炭素鎖長が一致するような吸着構造となっていることがわかった。

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、極性基をもつ脂肪酸の吸着特性とチェーンマッチング現象への影響を明らかにした。さらに口頭発表時にはその他の油性剤分子の金属基板への吸着特性についても述べる予定である。

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、ステアリン酸と同じ炭素数を同じとき最も膜の安定性が高いことを示された。脂肪酸は酸素原子が金属基板に吸着するため、炭素数が同じでも油性剤と基油分子の間では酸素原子 1 個分長さが違うと予想されたが、実際は多くの油性剤分子の酸素原子と結合している炭素原子も金属基板に吸着しているため炭素鎖長が一致することがわかった。

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 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.

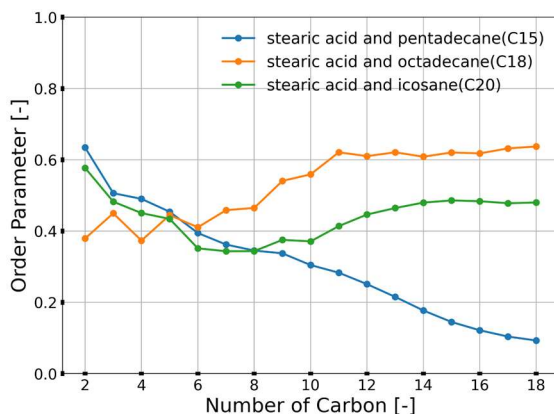


Fig. 3 The average of 2D order parameter for stearic acid.

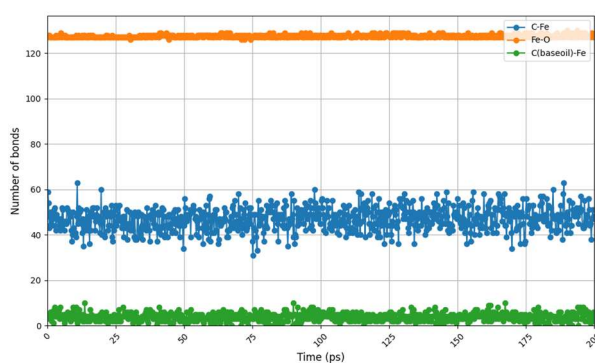


Fig. 4 The time evolution of number of bonds between substrate and monolayer.