

両親媒性分子に応じた金属基板界面の分子被膜と防錆特性の計算化学解析

Computational-Chemical Study on Molecular Self-Assembled Membranes and their Anticorrosive Properties at the Metal-Substrate Interfaces Coated with Amphiphilic Compounds

北里大・未来工（正）*石井 良樹 北里大院・理（非）關 拓和 北里大院・理（非）石橋 広一朗
出光興産（正）中西 祐輔 出光興産（正）吉田 幸生

Yoshiki Ishii*, Takuya Seki*, Koichiro Ishibashi*, Yusuke Nakanishi**, Yukio Yoshida**

*Kitasato University, **Idemitsu Kosan Co.,Ltd.

1. はじめに

金属界面の機能を維持するためには腐食抑制剤の活用が不可欠であり¹⁾、物理的および化学的外力に対して高い耐性と腐食防止機能を発揮する様々な両親媒性分子が設計されてきた。その一方で、高温高压環境や摺動条件下における耐久性と分子構造の関係は未だ明らかでないことから、腐食抑制剤の分子設計では合成・測定サイクルに基づく経験的探索が主なアプローチとなる。そのため、添加剤となる分子構造と油中における被膜形態およびその熱的安定性を分子レベルで説明する現象論解明に向けて、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いた計算化学の活用が近年期待されている。特に MD 計算では、添加剤が界面で形成する被膜構造とその熱的機能を解析できるだけでなく²⁾、相互作用の設計によって有機系の分子構造に応じた油水分配係数の定量的再現も可能なことから³⁾、油膜界面の腐食機能を特徴付ける水分子との相互作用の機能解明への応用が期待される。しかしながら、両親媒性分子は分子間力の働きが複雑であり、特にイオン液体では複雑な静電相互作用が作用することから、理論モデルに対する妥当性が懸念される。そこで我々は、室温イオン液体系を対象とした全原子分子モデルの設計手法を考案することで、高精度に粘性率などを再現可能な計算化学基盤を構築し⁴⁾、複雑な両親媒性分子が形成する自己組織化構造とその界面で発現する水分子の機能解明を進めてきた^{5,6)}。そこで本研究では、両親媒性分子で被膜した金属基板界面を対象として、イオン液体系油剤と水分子との相互作用を全原子レベルの大規模 MD シミュレーションから解析した。特に金属基板界面は単分子膜あるいは二分子膜で被膜しつつ、その自己組織化構造の安定性と油剤および水分子との分子間力を両親媒性分子の種類に応じて解析し、腐食機能を左右する被膜界面の機能への影響について考察した。

2. 計算手法

本研究の MD 計算の油相は、室温イオン液体系としてよく使われる 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide ([ImidC1C2][TFSA]) で構成した。イオン液体の全原子分子モデルは、油水分配係数を高い確度で再現できることが検証できている 2nd generation general Amber force field (GAFF2) をベースとして設計し、この GAFF2 系分子力場の静電相互作用は、これまでイオン液体や自己組織化液晶系の先行研究で応用してきた密度汎関数法 (DFT) に基づく量子化学計算と古典 MD 計算による自己無撞着モデリングを応用して構築した^{4,6)}。自己無撞着モデリングでは、周期境界条件の DFT 計算に用いる計算規模を 140 イオンペアのサイズで実施し、電子状態計算では DZVP 基底による Gaussian plane wave 法を用いてカットオフエネルギーは 400 Ry とした。各原子の電荷は Blöchl 法を用いて評価した。本研究の DFT 計算は CP2K 6.1-branch を用いて実行した。金属基板は Fe_2O_3 で構成し、0001 面を切り出して金属界面を形成した。この金属基板構成原子との相互作用は、酸化基板に対する有機分子の吸着性が精度よく設計されている Heinz らの力場を採用した⁷⁾。金属基板を被膜する両親媒性分子は、ステアリン酸型として sodium laurate, 二塩基酸型として disodium sebacate, さらに双性イオン型の両親媒性分子を対象とし、自己組織化単分子膜と二分子膜を設計して、油相と接する 2 つの Fe_2O_3 基板界面をそれぞれ被膜した (Fig. 1)。両親媒性分子の全原子分子モデルは GAFF2 を用いて構築し、原子電荷は B3LYP/6-31++G(d,p) の精度で決定した。MD 計算で扱う基本セルは、xyz の全ての座標系に

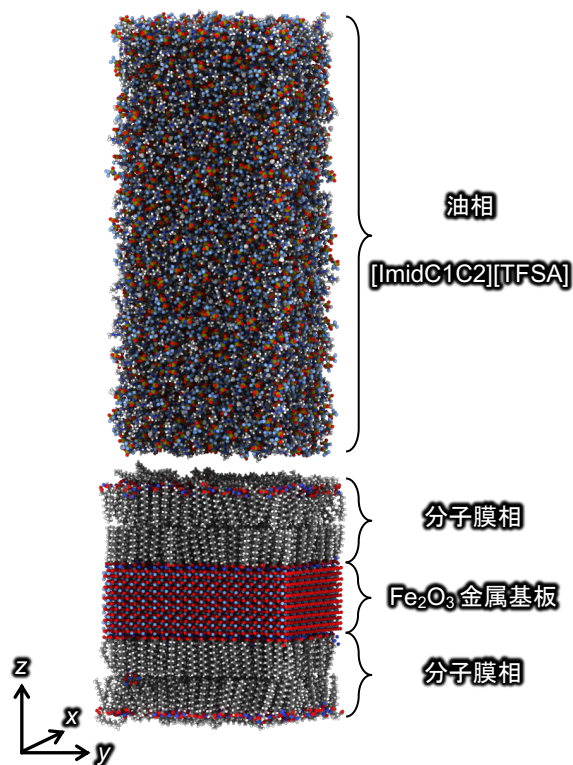


Fig. 1 Initial configuration of an MD cell including the Fe_2O_3 substrate interface coated by amphiphilic molecules and the oil solution of [ImidC1C2][TFSA].

対して周期境界条件を設定した。時間刻みを 2 fs, 分子内の共有結合は LINCS 法で拘束して, 水分子を適度に入れた油相を接着させて MD 計算を実行し, 被膜～金属界面に対する各分子の相互作用を考察した。

3. 結果

まず Fe_2O_3 基板を sodium laurate で被膜した自己組織化膜の安定性を単分子膜と二分子膜で比較したところ, 基板界面と接する 1 層目の laurate acid は構造規則性が高く密に相互作用して精緻に被膜する様子が得られたのに対して, 2 層目の構造規則性は大きく減少した (Fig. 2). そのため sodium laurate による被膜界面は柔らかく, 単層目の被膜による腐食効果が大きいことが考えられる。そこで水を含めた [ImidC1C2][TFSA]系油相を接触させて界面からの距離に応じた分子種ごとの数密度分布を解析したところ (Fig.3), 2 層目の被膜効果は低くイオンや水分子が 1 層目の界面に接近しやすいことがわかった。その一方で二塩基酸型の disodium sebacate は 2 層目も高い構造規則性を維持し, 被膜構造の熱的安定性は高い様子であることがわかった。この二塩基酸型と双生イオン型の両親媒性分子による金属基板界面の被膜効果の詳細については当日報告する。

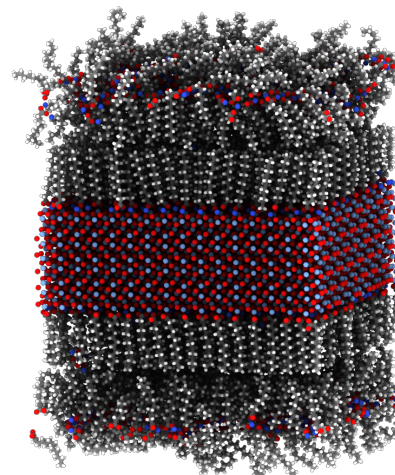


Fig. 2 A snapshot of the Fe_2O_3 substrate interface with the stearic acid of sodium laurate observed by our MD simulation.

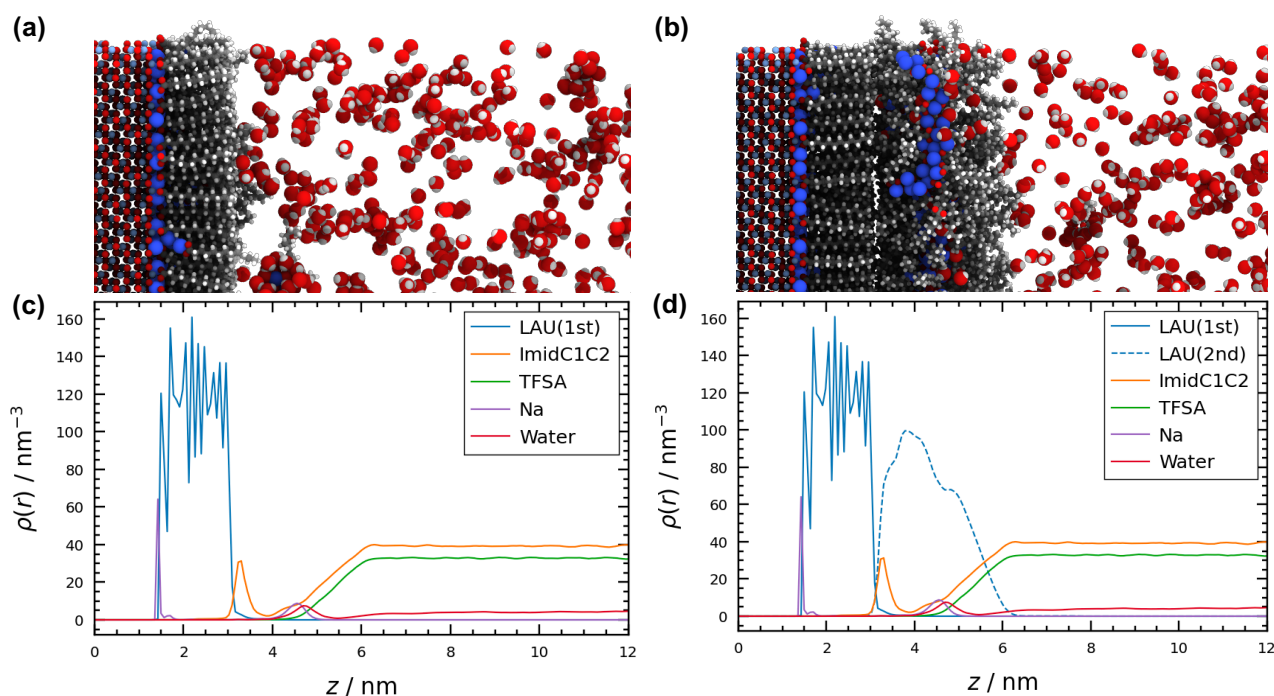


Fig. 3 (a,b) Snapshots displayed with the Fe_2O_3 substrate interface coated with the stearic acid of sodium laurate and water molecules solvated in the oil phase of [ImidC1C2][TFSA]. (c,d) Number density distribution calculated in the direction of z axis shown in Fig. 1 for lauric acids placed in first and second layers, ImidC1C2, TFSA, Na, and water species.

文献

- 1) 村川享男: 金属表面化学と潤滑剤, 潤滑, **14**, 4 (1969) 195.
- 2) M. Konishi & H. Washizu: Understanding the Effect of the Base Oil on the Physical Adsorption Process of Organic Additives Using Molecular Dynamics, Tribol. Int. **149**, (2020) 105568.
- 3) D. Vasseti, M. Pagliai & P. Procacci: Assessment of GAFF2 and OPLS-AA General Force Fields in Combination with the Water Models TIP3P, SPCE, and OPC3 for the Solvation Free Energy of Druglike Organic Molecules, J. Chem. Theory Comput. **15**, 3 (2019) 1983.
- 4) Y. Ishii & N. Matubayasi: Self-Consistent Scheme Combining MD and Order-N DFT Methods: An Improved Set of Nonpolarizable Force Fields for Ionic Liquids, J. Chem. Theory Comput. **16**, 1 (2020) 651.
- 5) Y. Ishii, N. Matubayasi, G. Watanabe, T. Kato & H. Washizu: Molecular Insights on Confined Water in the Nanochannels of Self-Assembled Ionic Liquid Crystal, Sci. Adv. **7**, 31 (2021) eabf0669.
- 6) Y. Ishii, N. Matubayasi & H. Washizu: Nonpolarizable Force Fields through the Self-Consistent Modeling Scheme with MD and DFT Methods: From Ionic Liquids to Self-Assembled Ionic Liquid Crystals, J. Phys. Chem. B **126**, 24 (2022) 4611.
- 7) K. Kanhaiya, M. Nathanson, P. J. in't Veld, C. Zhu, I. Nikiforov, E. B. Tadmor, Y. K. Choi, W. Im, R. K. Mishra & H. Heinz: Accurate Force Fields for Atomistic Simulations of Oxides, Hydroxides, and Organic Hybrid Materials up to the Micrometer Scale, J. Chem. Theory Comput. **19**, 22 (2023) 8293.