摩擦の分子シミュレーションとエネルギー散逸

鷲 津 仁 志^{1,2}¹(株)豊田中央研究所 ☎ 480-1192 愛知県長久手市横道 41-1²京都大学触媒・電池元素戦略ユニット ☎ 615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂

(2015 年 2 月 3 日受付; 2015 年 3 月 23 日掲載決定)

Energy Dissipation Processes Studied by Molecular Simulations of Friction

Hitoshi WASHIZU^{1,2}¹Toyota Central R & D Labs., Inc. 41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192²ESICB, Kyoto University, Kyotodaigakukatsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520

(Received February 3, 2015 ; Accepted March 23, 2015)

Molecular origin of friction is related to the dissipation of the molecular motion energy responses to the external field produced by the sliding motion. Molecular dynamics simulations are suitable method to describe the process. In this article we review a history of molecular dynamics simulation related to tribology and show the “tribo-molecular dynamics” established in 1990s. If the major energy dissipation mode is restricted to the molecular motion in the vicinity of the surface, it is boundary lubrication and fully described by the simulation. In usual case of hydrodynamic lubrication or solid lubrication, however, molecular simulation can not describe the full process due to the large correlation length or low frequency vibration of the system. The understanding of the restriction is important in practical use of the method.

KEYWORDS : friction, lubrication, energy dissipation, molecular simulation

1. は じ め に

本稿では、動摩擦の起源について分子レベルのシミュレーション技術でいかに探求し得るかにについて考えた。分子シミュレーションは、狭義には原子単位の分子動力学法とモンテカルロ法を指し、広義にはミクロな電子レベルの計算法あるいはマクロな原子集団の粗視化計算法も含むが、トライボロジーと最も関連の深い計算手法は分子動力学法である。これは、ナノスケールにおける摩擦の素過程を考えると、原子の動きを扱う本手法が最も親和性が高いと思われるからである¹⁾。

分子動力学は原子の運動について古典近似を適用した Newton 方程式に基づく計算化学の一解析手法である。Fig. 1 に、トムソン・ロイター社の Web of Science²⁾に登録された「Tribology または Lubrication」かつ「Molecular dynamics」という文字列を表題または要約内に含む学術論文の数の 5 年ごとの経時変化を示す。「トライボ

ロジー」あるいは「潤滑」を明示した上での分子動力学解析は、1990 年代にはじまり、1990 年代後半以降に飛躍的に増加している。これらの研究をトライボ分子動力学と呼ぶことにする。

さて、本稿の仮説を提示したい。トライボ分子動力学の大半の研究は、意図するせざるにかかわらず、結果的

Fig. 1. Number of scientific articles concerning the molecular dynamics in tribology.

に境界潤滑を扱っているのではないか、ということである。ここで境界潤滑とは、固体表面に液体あるいは気体の分子が単分子ないし数分子膜程度の厚さに吸着した分子膜による潤滑である³⁾。トライボ分子動力学の研究目的としては、巨視的にみた境界潤滑のみならず、流体潤滑や固体間の摩擦摩擦を扱うことも当然含まれている。しかしながら、物質科学の原理原則から考えると、擬似的に流体潤滑や固体間の摩擦摩擦を扱うことはできても、分子動力学法によるシミュレーションによって、巨視的なものと同等の、通常、トライボロジストが考える流体潤滑や固体間の摩擦摩擦を扱うことは難しい、ということである。その理由を順に考える。

2. トライボ分子動力学以前

トライボ分子動力学の誕生以前にも、これに深く関係する研究は積み重ねられてきた。分子動力学法の起源は1950年代後半のAlderらの剛体円盤状原子の計算まで遡ることができる⁴⁾。当初は、固体や液体間での構造転移が主題であったが、1970年に同じ著者らによって速度の自己相関関数に長い記憶効果（ロングテール）が存在することが示された⁵⁾。この相関関数は粘性流体の拡散係数と関係づけられる。すなわち、拡散係数や粘性係数といった統計力学における輸送係数を、実在の分子について考えるためには、周囲の分子との運動の長時間の相関について考慮しなければならないことが示唆された。

これ以降、せん断粘性係数の算出を代表とするバルクの粘性流体のシミュレーションは、1970年代、1980年代を通して徐々に整備されてきた非平衡分子動力学の主要なテーマとなり、1987年のAllen & Tildesley⁶⁾、1990年のEvans & Morriss⁷⁾の成書にまとめられた。

液体のバルクの粘性の分子論的起源を知ることはトライボロジーにとって必要ではあるが、十分ではない。なぜなら、トライボロジーは界面科学だからである。1980年前後から、固体表面に吸着した液体の平衡構造について分子シミュレーションが行われるようになった⁸⁾。吸着分子の流動性についても議論されたが⁹⁾、粘性と絡めて議論されたのは、1987年のBitsanisらの研究である¹⁰⁾。彼らは、固体壁に挟まれた球状Lennard-Jones粒子による液膜の静的な構造と粘性について、界面すべりや線形応答理論との関係も含めて議論した。つぎに、球状粒子を20までつなげた分子内自由度を有する鎖状分子のせん断下の分子動力学が1992年にThompsonらにより行われ¹¹⁾、ここに至って、実質的なトライボ分子動力学の骨格ができたといつて良いであろう。

3. 摩擦とエネルギー散逸

トライボロジーで扱う摩擦を輸送係数の一種と考えると、外場が弱い条件において、分子運動などに起因する熱ゆらぎがエネルギー散逸量である輸送係数と関係づけられる¹²⁾。言い換えると、どのような分子運動のモードが、しゅう動という外場に対して応答するのか、が動摩擦力の分子論的起源であるといえる。

これを分子動力学による解析に当てはめると、全原子モデルによる分子薄膜のせん断のシミュレーションでは、分子間、分子内相互作用に起因する様々な緩和モードが存在するため、そのどのモードが特徴的に効いているかによって摩擦力が変わるといえる。

たとえば、筆者らによる炭化水素系の弾性流体潤滑油膜の分子動力学によると^{1,13)}、線状分子の主鎖の運動のみであるか、環状分子であったら環反転も考慮すべきかによって、摩擦挙動が異なることがわかった。この場合、熱浴を用いた等温条件でシミュレーションは行うため、摩擦によって生じた熱は熱浴に散逸する。

同様の観点から、境界潤滑でよく取り上げられる有機化学吸着膜の摩擦挙動に対しても解析できる。小池らによる分子動力学解析によると¹⁴⁾、単分子吸着膜の主鎖の回転運動に起因するエネルギー変化と摩擦力変化とがカップルすることが示された。

摩擦によって、化学結合の生成、消滅するときにもエネルギーは散逸する。たとえば、表面処理としてよく用いられるDLC（ダイヤモンドライクカーボン）表面の摩擦について、古典分子動力学に化学結合の組み換えを導入したREBO（Reacting Empirical Bond Order）法による計算¹⁵⁾や、量子分子動力学法¹⁶⁾などが使われている。摩擦に伴う化学反応はトライボ化学反応といわれる。トライボ化学反応に起因する電子励起あるいはフォノン励起と周辺環境へのエネルギー散逸をカップルして扱うためには相当な計算化学上の工夫が必要と考えられるが、現状では系の化学反応を生じない部分における古典力学的な応力の積算値を摩擦力と見なすことが一般的である。この方法でも、類似の系における摩擦の大小を比較することは可能である。

Fig. 2に、古典分子動力学による酸化鉄同士の摩擦(a)、およびステアリン酸の吸着した有機化学吸着膜同士の摩擦(b)のスナップショットを示す。表記のしゅう動条件において、(a)は2.84、(b)は0.12の平均摩擦係数であった。このように、具体的な数値を得ることは可能であるが、必ずしも実験と定量的に一致する量ではない。これは、清浄面における原子間力顕微鏡を用いた精密な実験と比較しても、原子間相互作用を古典近似

Fig. 2. Schematic pictures of molecular dynamics simulation of friction between iron oxides (a), friction between stearic acid absorbed mono-layers (b).

したことに加え、系外へのフォノン散逸を適切に扱っていないことが主たる原因と考えられる。さらに一般的な機械工学実験と比較すると、固体中の格子欠陥や転位の存在、実際は多結晶であること、表面粗さによる実際の摺動条件との違い、環境中の水など不純物の混入、といった様々なミクロおよびマクロ、物理学および化学的な相違点が存在し得る。しかし、ステアリン酸皮膜の生成による摩擦力の低下は、極圧剤の作用としてトライボロジーでは良く知られており³⁾、現実的な摩擦剤の設計指針を得るために分子動力学は十分有用であるといえる。

以上は、原子からみて微細な電子状態の変化に伴うエネルギー散逸の例であったが、逆にマクロ側の原子団、たとえば高分子セグメントや層状化合物のシートの単位で摩擦発現する場合もある。筆者らは、固体潤滑剤として用いられるグラファイトの低摩擦機構として、シート状グラフェンの熱回避運動機構を粗視化計算により示した¹⁷⁾。この系の場合は、グラフェンシートをBrown粒子として粗視化することにより、シート間の構造変化が摩擦力と関連づけられた。

4. 脱境界潤滑の試み

前章に挙げた事例は、化学反応の有無や分子モデルのサイズにかかわらず、また対象が固体潤滑、表面処理、添加剤吸着表面かによらず、トライボ分子動力学を中心とするトライボロジーの分子シミュレーションでは、一般的に表面近傍の特定の分子運動あるいは化学反応に起因するエネルギー散逸と摩擦との関係を見ている、言い換えれば境界潤滑を観察しているということを意味している。それでは、現行のトライボ分子動力学あるいはその周辺技術によって、流体潤滑あるいは固体潤滑そのものを扱うことができるだろうか？ **Fig. 3** は、油膜厚さ

Fig. 3. Profiles of velocity fluctuation at low pressure (solid line, 0.5 GPa) and at high pressure (dotted line, 2.0 GPa).¹³⁾

Fig. 4. Momentum correlation function $C(r)$ of the carbon atoms in the vicinity of the wall.

が 10 nm 程度である n -ヘキサンの油膜の分子動力学を用いたせん断シミュレーション¹³⁾において、圧力 0.5 GPa の低圧、2.0 GPa の高圧における油膜厚さ方向の分子運動のゆらぎを示している。低圧、高圧の間 (1.0 GPa) で摩擦係数が飽和する限界せん断応答を観測している。高圧においては、横軸方向の左右の壁からの分子運動が抑制されており、その影響が油膜中央付近まで達しているのがわかる。一方、低圧においては、壁の影響が 2.5 nm 程度で収まっており、中央にバルクの領域が存在することがわかる。すなわち、低圧側を流体潤滑状態と考えれば、単純な分子については 10 nm 程度以上の油膜厚さのシミュレーションを行えば分子レベルの潤滑挙動を捉えることを示している、一方、高圧側を弾性流体潤滑と考え、この程度の油膜厚さでは不足であるといえる。

Fig. 4 は、弾性流体潤滑の圧力 1 GPa、油膜厚さが一般的な機械部品の油膜に匹敵する 430 nm 程度である n -ヘキサンの油膜のせん断の大規模分子動力学シミュレーション¹⁸⁾における、運動量の対相関関数 $C(r)$ である。 $C(r)$ は壁近傍の分子の運動について、油膜中央付近に

Fig. 5. Schematic illustration of relation between correlation length and the boundary slip for the nano-scale film (a) and the submicron thick film (b).

向かってどの程度の運動が同期しているかについての指標である。1.5 nm 程度すなわち着目する分子の周囲の2~3分子層に対して強い運動の同期が存在し、その外側に、80 nm 程度まで長距離のロングテールがあることがわかる。逆にいうと、このロングテールの存在によって、通常のワークステーションで行われるようなトライボ分子動力学では、薄膜における界面すべりの発生といった人工的な問題を含むこととなる (Fig. 5)。粘性は運動量の対相関関数と関係づけられるが、運動量相関の及ぶ領域は基本的に圧力と温度に支配されると考えられる。油膜厚さが十分でない系 (Fig. 5 (a)) では、一方の壁付近の分子の運動は反対側壁面の運動の影響を受けるが、現実の機械部品の油膜厚さの系 (Fig. 5 (b)) では、反対側壁面の影響を受けないため、後者においては界面すべりが生じないと解釈できる。

Fig. 4 に示した例は、ある意味、とても単純に流体潤滑油膜全体を全原子分子動力学で表現したものといえるが、より洗練された手法としては、マルチスケール計算がある。安田らは、系全体は連続体の熱流体力学方程式に支配され、そのパラメータを動的な分子シミュレーションにより得るというマルチスケールな計算手法 Synchronized Molecular Dynamics 法を提案した¹⁹⁾。この手法により粘性発熱による温度上昇といった、ミクロなダイナミクスに起因するマクロな摩擦発現を議論することが可能となる。また、マクロ-ミクロの接続の仕方により、系の空間スケールのみならず時間スケールに関しても、より現実に近い系を扱うことが可能となる。全原子分子動力学の欠点としては、すべり方向の不均一性を取り扱いにくいという点もある。美馬らは、固体間に挟まれた液晶分子を Gay-Berne 粒子として粗視化する分子計算により、面に水平な方向の長距離秩序があらわれることを示した²⁰⁾。このようなマルチスケールおよび粗視

化手法の発展により、すべり方向の、たとえば表面粗さやテクスチャの影響も扱えるようになりつつある。

つぎに固体潤滑について考える。固体潤滑とは、基材表面に低せん断の層状化合物などの固体皮膜を成膜するか、摺動状態において表面に固体皮膜を化学反応により生成する分子を添加する技術である。摺動表面にエネルギー散逸を担う吸着分子などが存在すると、摩擦力の起源はその吸着分子の挙動である、ということになるが、これは巨視的にみた境界潤滑の素過程である。表面に、何も介在物が存在せず、固体の原子列同士が接触する場合、膜厚方向に考慮する原子の数が少ない場合は、人工的な影響により摩擦力が低く見積もられるということが梶田らの Green 関数を用いたフォノン散逸のシミュレーションにより指摘された²¹⁾。最も単純なモデルとして、二つの固体を正方格子上に配置した質点間の調和振動子の組であらわし、平滑かつ整合な表面原子同士の斥力相互作用のみを仮定した。固体を形成する原子間のバネは通常硬く、機械部品の動摩擦現象が生じるすべり速度においては固体バルクの原子が集団で応答しなければ、エネルギー散逸が生じないためである。必要な原子は、対象とする物質や摺動条件によってかわるが、最大 1 μm 程度であり、すべり方向についても同様であることもわかってきた²²⁾。これでは通常のトライボ分子動力学で扱うことは困難であり、やはり手法の工夫が必要となる。

5. ま と め

トライボ分子動力学は 1990 年代後半から急速に用いられるようになった。巨視的な対象としての境界潤滑のみならず、流体潤滑や固体間の摩擦摩擦耗についても対象とされるが、真の流体特性や固体バルクのエネルギー散逸を扱うためには膨大な原子数の計算が必要となる。すなわち、トライボ分子動力学の大半は結果的に境界潤滑を扱っているといえるが、このことは、トライボ分子動力学の有用性を否定するものではない。摩擦現象で対象とするエネルギー散逸が、どの分子運動や化学反応であるかについて適切に着目することができれば、擬似的に弾性流体潤滑や固体間の摩擦摩擦耗についても扱うことが可能である。Alder 以来半世紀を経て、実際のトライボロジー上の様々な問題に適用できる時期がきたといえる。本テーマに関して、基礎寄り²³⁾、応用寄り²⁴⁾の学会誌特集号がそれぞれ筆者らにより編集されたので、ご参照いただくと幸いである。

謝 辞

本稿における研究結果の一部は文部科学省最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用プロジェクト

次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発において行われた。

文 献

- 1) 鷺津仁志 他：トライボロジスト **52**, 180 (2007).
- 2) <http://ip-science.thomsonreuters.jp/products/web-of-science/>
- 3) 日本トライボロジー学会編：“トライボロジーハンドブック”(養賢堂, 2001).
- 4) B.J. Alder and T.E. Wainwright : J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- 5) B.J. Alder and T.E. Wainwright : Phys. Rev. A **1**, 18 (1970).
- 6) M.P. Allen and D.J. Tildesley : “Computer Simulation of Liquids” (Oxford, 1987).
- 7) D.J. Evans and G.P. Morriss : “Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids” 2nd Ed. (Cambridge, 2008).
- 8) F.F. Abraham : J. Chem. Phys. **68**, 3713 (1978).
- 9) S. Toxvaerd : J. Chem. Phys. **74**, 1998 (1981).
- 10) I. Bitsanis et al. : J. Chem. Phys. **87**, 1733 (1987).
- 11) P.A. Thompson, G.S. Grest and M.O. Robbins : Phys. Rev. Lett. **68**, 3448 (1992).
- 12) 早川禮之助 他：“非平衡系のダイナミクス入門”, (培風館, 2006).
- 13) H. Washizu and T. Ohmori : Lubrication Science **22**, 323 (2014).
- 14) A. Koike and M. Yoneya : Langmuir, **13**, 1718 (1997).
- 15) G.T. Gao, P.T. Mikulski and J.A. Harrison : J. Am. Chem. Soc. **124**, 7202 (2002).
- 16) K. Hayashi et al. : Faraday Discuss. **156**, 137 (2012).
- 17) H. Washizu et al. : Faraday Discuss. **156**, 279 (2012).
- 18) H. Washizu et al. : Tribology Online **9**, 45 (2014).
- 19) S. Yasuda and R. Yamamoto : Phys. Rev. **X4**, 041011 (2014).
- 20) T. Mima, T. Narumi, S. Kameoka and K. Yasuoka : Mol. Simul. **34**, 761 (2008).
- 21) S. Kajita, H. Washizu and T. Ohmori : EuroPhys. Lett. **87**, 66002 (2009).
- 22) S. Kajita, H. Washizu and T. Ohmori : Phys. Rev. B **86**, 075453 (2012).
- 23) トライボロジー学会編：特集/トライボロジーの分子シミュレーションの新展開, トライボロジスト, **58** (2013).
- 24) 分子シミュレーション研究会編：特集/界面のダイナミクス—理学から機械工学まで—, 分子シミュレーション研究会誌“アンサンブル”**17** (2015).