

2018年3月17日



兵庫県立大学 大学院シミュレーション学研究科  
京都大学 触媒電池元素戦略拠点

鷲津仁志





1899年

起き上がる  
服を着替える  
歩く  
(洗面所に行く)  
水を出す  
歯ブラシを持つ  
歯磨き粉をつける  
歯を磨く  
顔を洗う  
髪をとかす

....

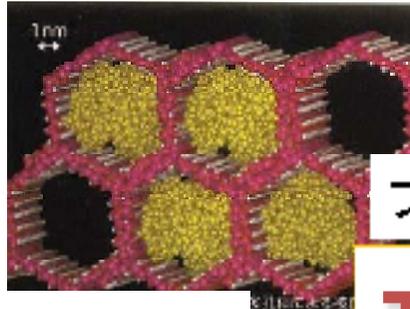
# 今回のお話は、こちらの皆様のお陰です



豊田中央研究所  
先端研究センター  
鷺津研究グループ  
(2015年9月まで)



兵庫県立大学  
大学院シミュレーション学研究科  
鷺津研究室  
(2015年10月から)



スーパー酵素

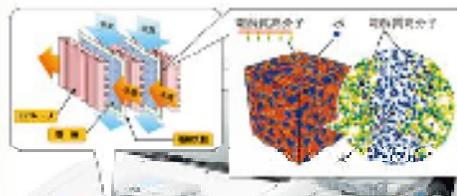
フロンティア

車両  
安全



人体FEMモデル  
THUMS

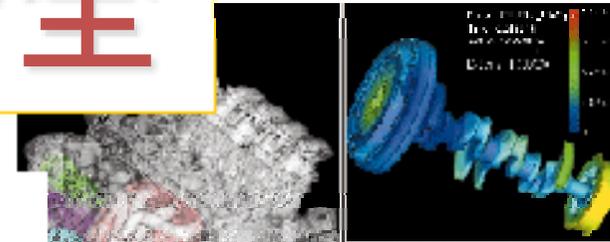
## 環境・安全



燃料

材料

機械



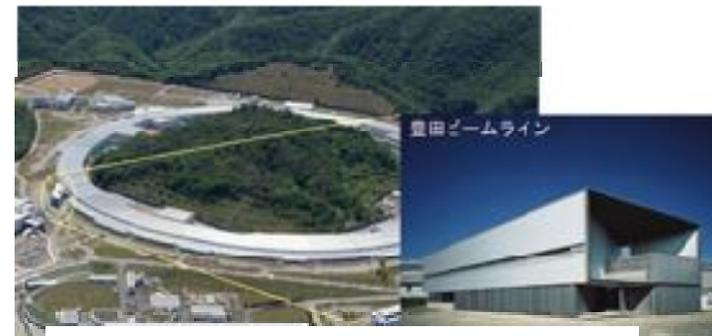
## 自動車工学=学際領域



QRコード

エレクトロニクス

分析  
計測



SPring-8豊田ビームライン

画像: 豊田中研web

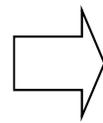
(VAS)

トライボロジ (Tribology):

潤滑, 摩擦, 摩耗, 焼付き, 軸受設計を含めた「**相対運動しながら互いに影響を及ぼしあう二つの表面の間におこるすべての現象を対象とする科学と技術**」(1966 UK) .

ギリシア語「 $\tau\rho\iota\beta\omega$ 」= 摩擦する, 摩耗させる, 損傷させる.

日本潤滑学会 1956～  
学会誌「潤滑」



日本トライボロジー学会 1988～  
「トライボロジスト」

# 兵庫県立大学



## 兵庫県立大学:

2004年に姫路工業大学、神戸商科大学、県立看護大学を統合して出来た、フレッシュかつ伝統ある大学です。2014年に創立10周年、前身からの創基85周年を迎えました。

SPRING-8、京コンピュータなど国の最新設備と連携した国内有数の先端研究(材料科学8位\*、工学5位\*)を行っています。

\*ISI引用度指数「大学ランキング2011」朝日新聞出版より

## 兵庫県立大学大学院シミュレーション学研究科:

- ・ **ポートアイランドに京コンピュータが設置された** 2011年に博士前期（修士）課程（定員 20 名/学年), 2014年に博士後期課程（定員 4 名/学年）が設置された新しい研究科です.
- ・ **「シミュレーション学」とは**, 自然科学の分野で大きな役割を果たしているシミュレーション科学の更なる飛躍を目指し, 人と自然が調和した望ましい姿で, 社会, 人, 自然を豊かにすることを目指す新しい学問です.
- ・ **産業の新展開**, 政策問題, 自然災害対策, 計算の基盤開発の 4 分野の教員 12 名が在籍しています.
- ・ **教員一人あたりの学生数は 4.3 名**と, 少数精鋭の教育を行っており, 全国の大学等から学生を集めている独立大学院です.

# ポートアイランド南地区

**京コンピュータ** 京は、日本の理化学研究所計算科学研究機構(AICS)に設置されたスーパーコンピュータの名称(愛称)である。文部科学省の次世代スーパーコンピュータ計画の一環として、理化学研究所と富士通が共同開発した。「京」は、浮動小数点数演算を1秒あたり1京回おこなう処理能力(10ペタフロップス)に由来する。

**理研AICS  
(京コンピュータ)  
大規模計算**

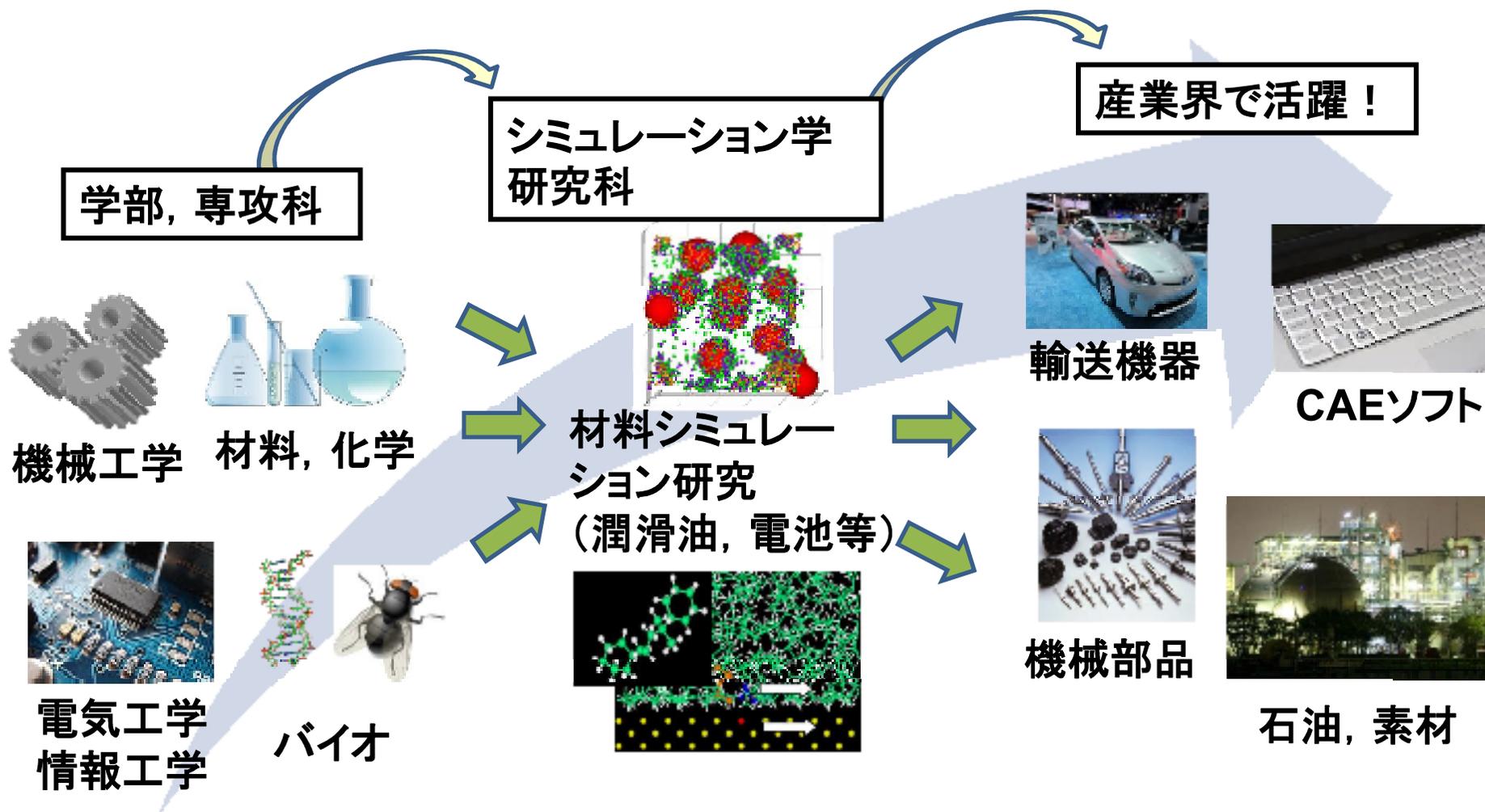


**兵庫県大大学院  
シミュレーション学研究科  
研究, 教育**



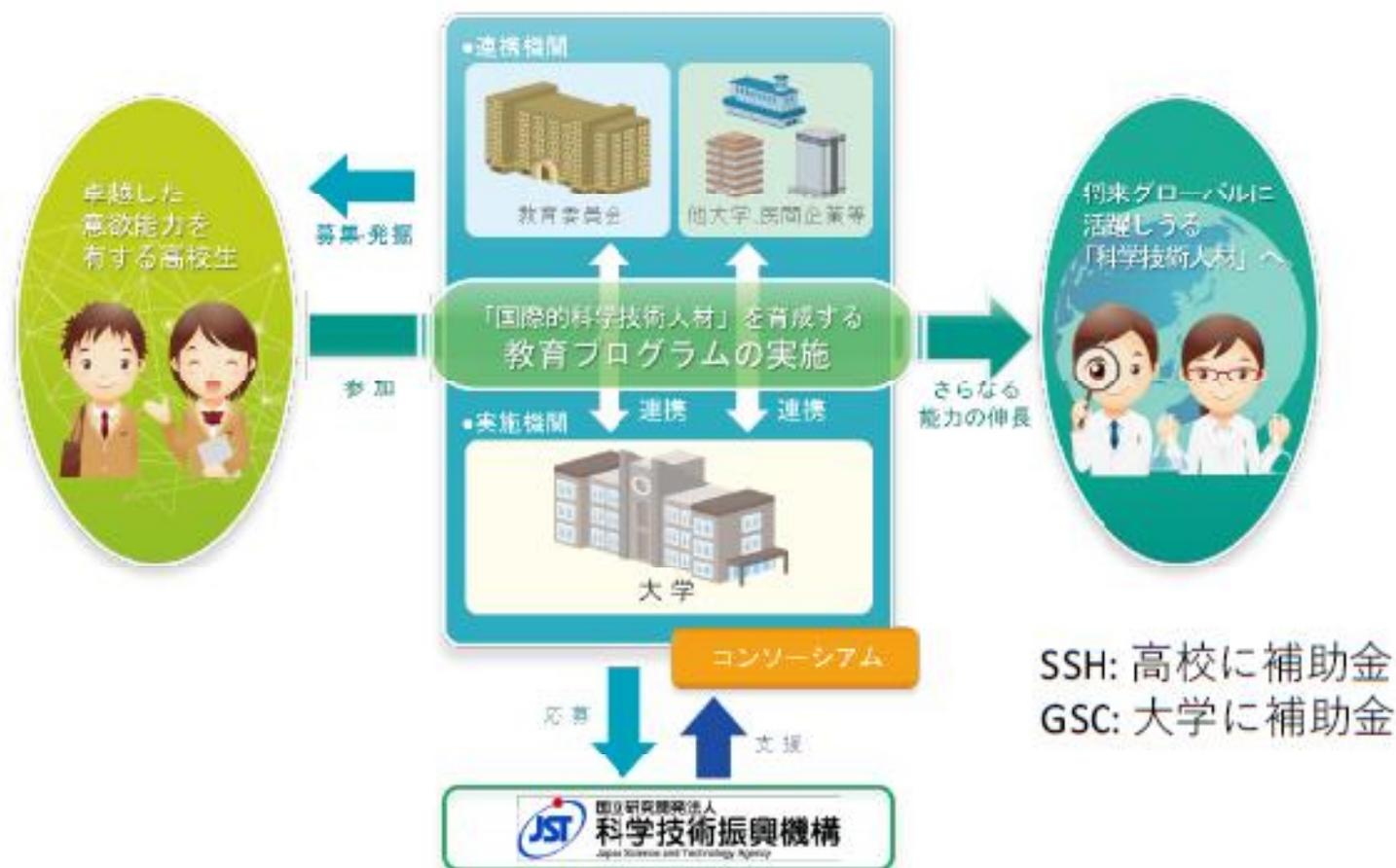
**FOCUS  
(計算科学振興機構)  
産業利用**

FOCUS:「京」の産業利用の促進を図り産業界のスパコン利用企業層を拡大するための技術高度化支援を中心に供用を行うほか、産学連携研究や実践的な企業技術者の育成を推進することを目的に整備された国内唯一の産業界専用の公的スーパーコンピュータです。現在、200社近くが利用。



- ・機械産業のブレークスルーには材料理解が必須
- ・「学部での実験＋大学院でのシミュレーション」で役に立つ人材に

# グローバルサイエンスキャンパス



- 平成26年度採択機関  
 プランA 北海道大学 岡山大学 九州大学  
 プランS 東北大学 京都大学 東京理科大学 慶應義塾
- 平成27年度採択機関  
 プランA 宇都宮大学  
 プランS 大阪大学 福井大学 広島大学
- 平成28年度採択機関  
 プランA 金沢大学 名古屋大学
- 平成29年度採択機関  
 プランA 静岡大学 神戸大学

## 本日の話題

---

生命と自然 -科学と技術の進歩-, ということで

・「摩擦」って、どれくらいわかってるの？

という話をします。

関連して、生命現象、電池についても  
ちょっとだけお話します。

ナノ:主に原子分子の話ですみません。



1899年

起き上がる  
服を着替える  
歩く  
(洗面所に行く)  
水を出す  
歯ブラシを持つ  
歯磨き粉をつける  
歯を磨く  
顔を洗う  
髪をとかす

....



マッサージ



祈り



楽器演奏

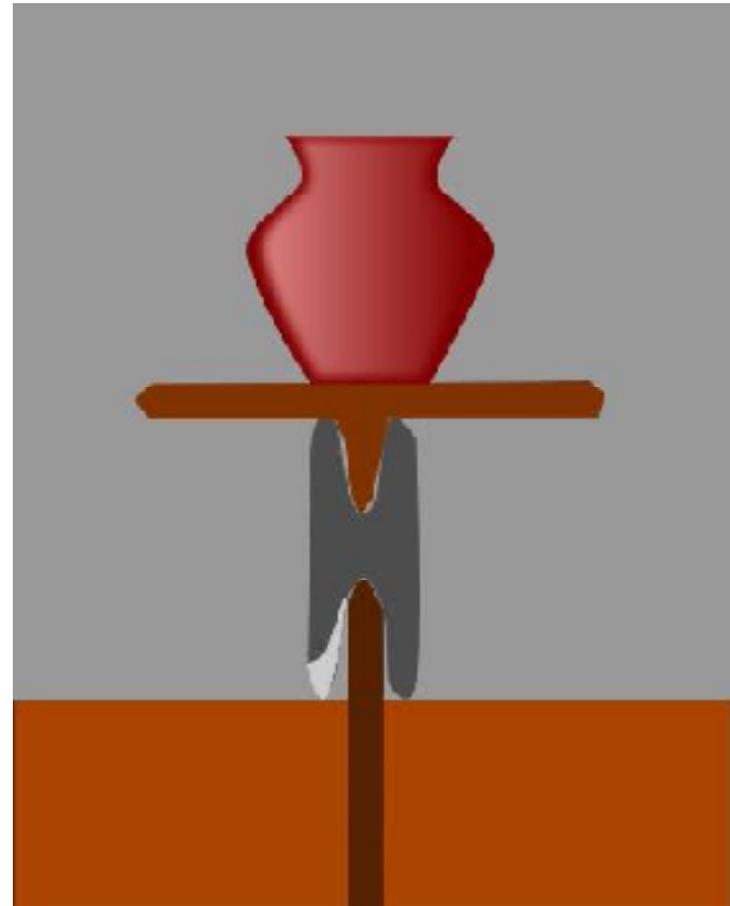
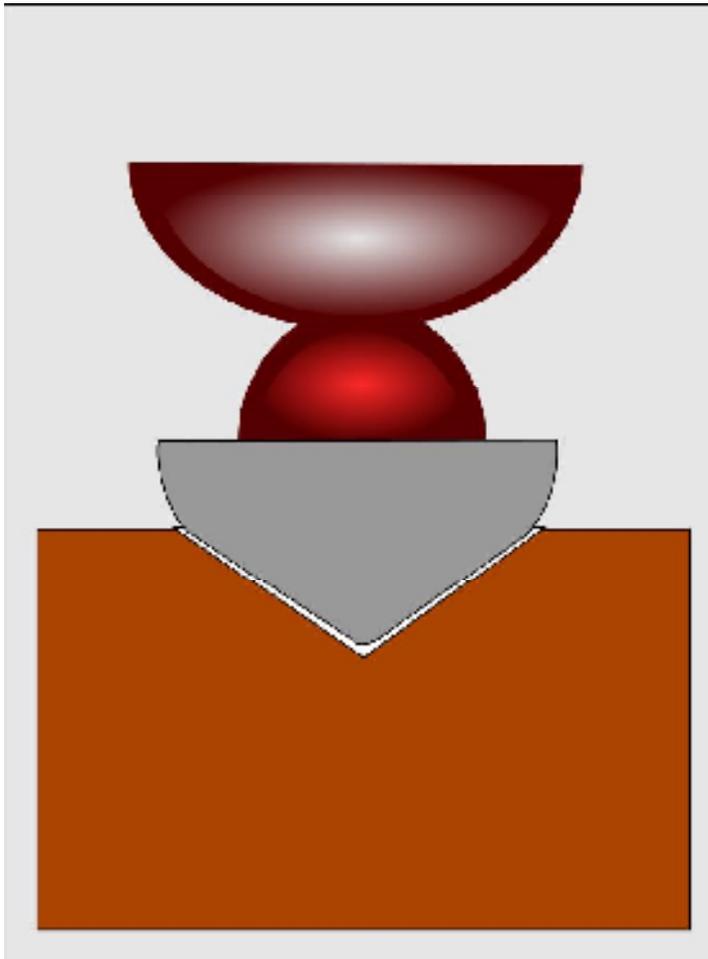
握手



wikipediaより

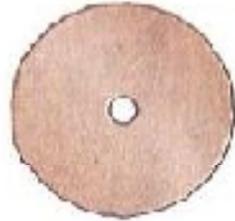


- 自然**火災**の火を利用。
- **摩擦**による熱を利用。(キリモミ式、弓ギリ式、マイギリ式)
- 電気**火花**を利用。
- **火打石**の**火花**を利用。
- **化学反応**を利用。
- 気体の**断熱圧縮**を利用。

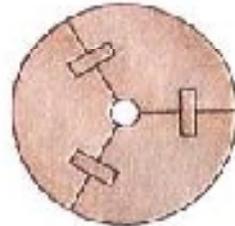


# 摩擦は大事: 車輪

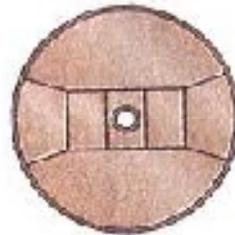
4000 B.C.  
Wooden disk



3000 B.C.  
Wooden disk  
composed from 3  
parts



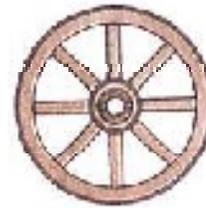
2500 B.C.  
Wooden disk  
with copper



1500 B.C.  
Wooden tyre  
with wooden  
spokes



1700 D.C.  
Wooden tyre  
with wooden  
spokes and steel  
cladding



1900 D.C.  
Inflated tyre  
with steel spokes  
and steel rim



2000 D.C.  
Inflated tyre  
with steel rim



2000 D.C.  
Inflated tyre  
with steel spokes  
and steel rim



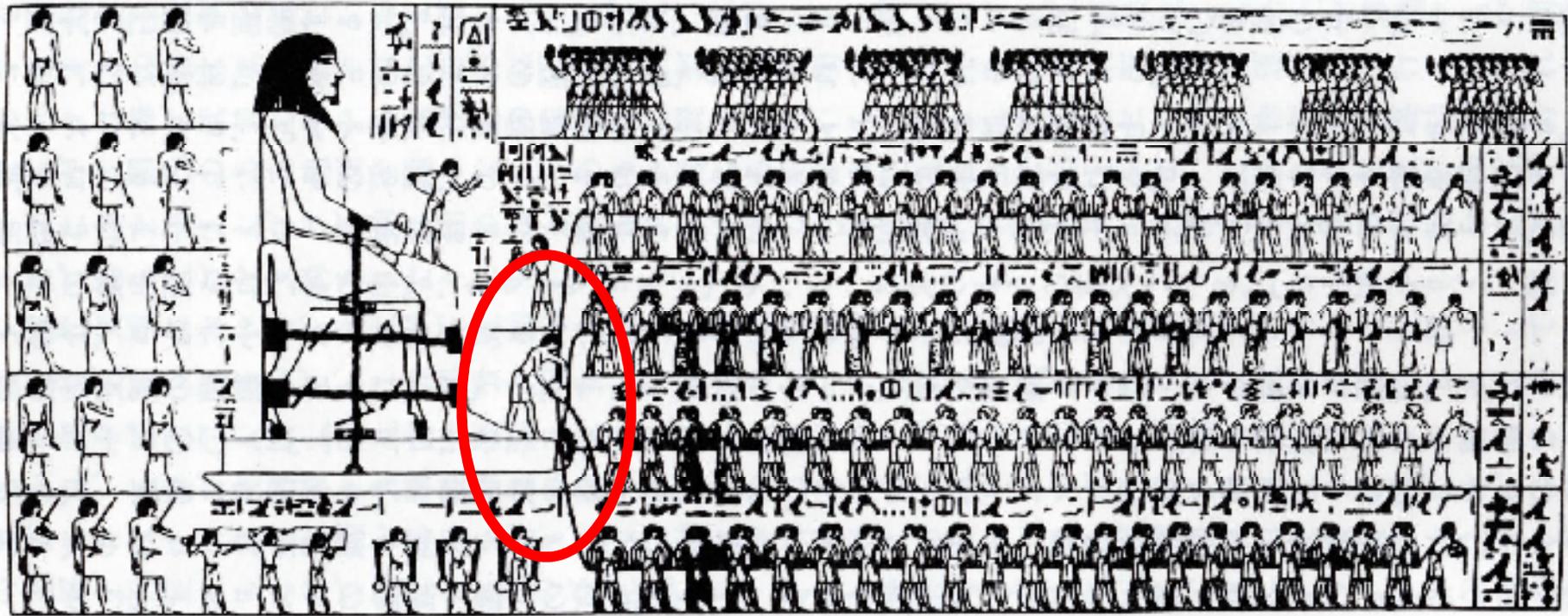
2005 D.C.  
Rubber tyre  
with polyurethane  
spokes and steel  
hub



B.C. 1000  
チヨガ・ザンビールで出土

転がり摩擦は  
すべり摩擦より  
低摩擦

# 摩擦は大事：人類最古のトライボロジスト



D. ダウソン, トライボロジーの歴史, 工業調査会(1997)より



宇宙空間では油は揮発するため、固体潤滑剤を使う。

衛星は地球のある部分を常に“見る”必要があるため、複雑な回転を伴う→気象衛星の寿命は摩擦で決まる

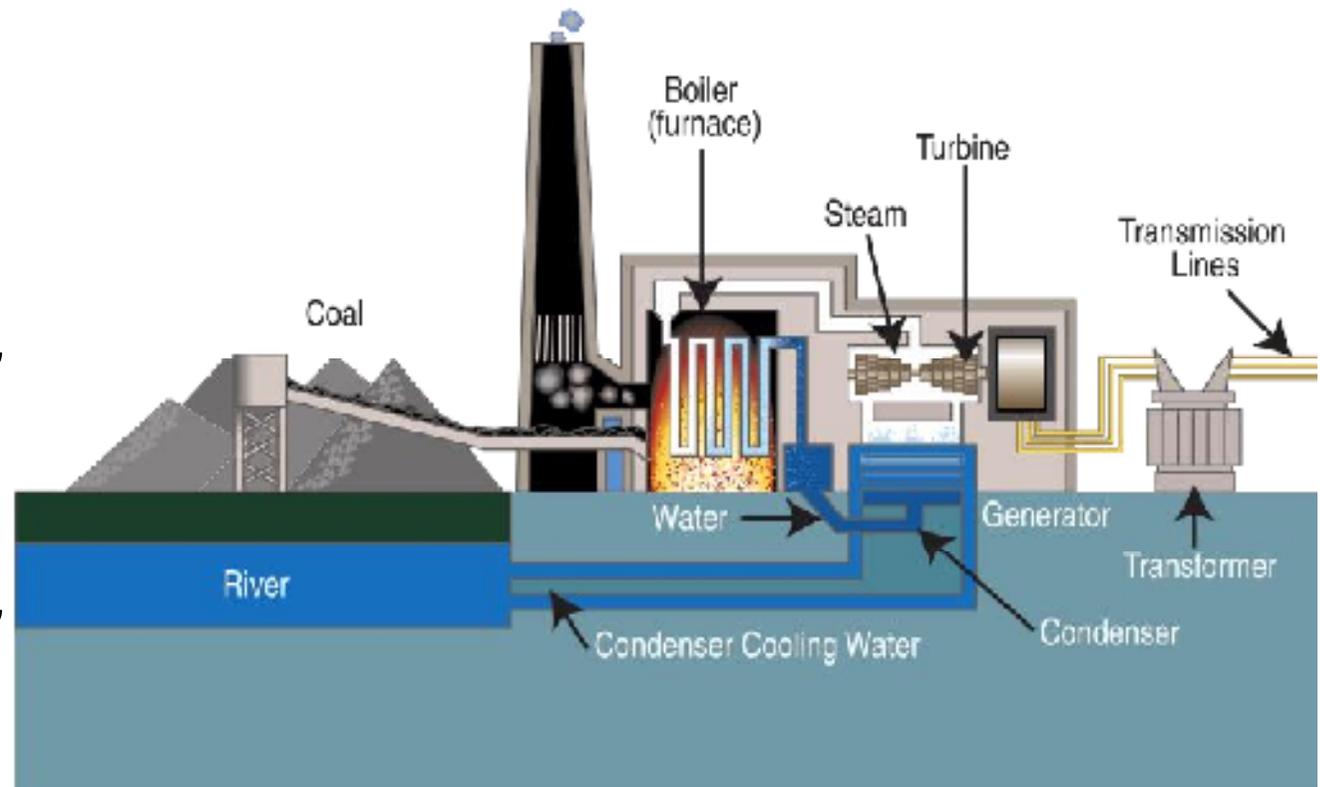


Wikipedia より

兵庫県南部地震(阪神・淡路大震災)によって発生した野島断層。地震の震源となった断層のずれが波及して「地表地震断層」として現れたものである。激しい揺れを起こした断層本体(震源断層、起震断層)とは別のものであり、また地下に存在する断層のほとんどは地表から観察できないので、防災上注意しなければならない。

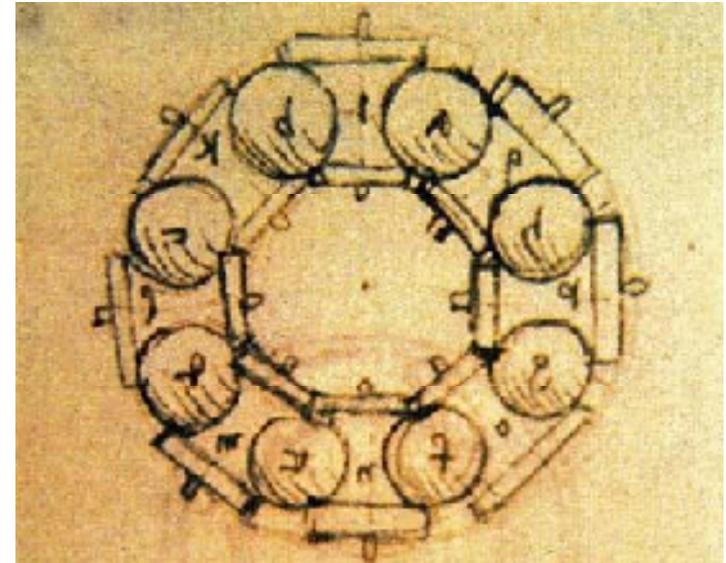
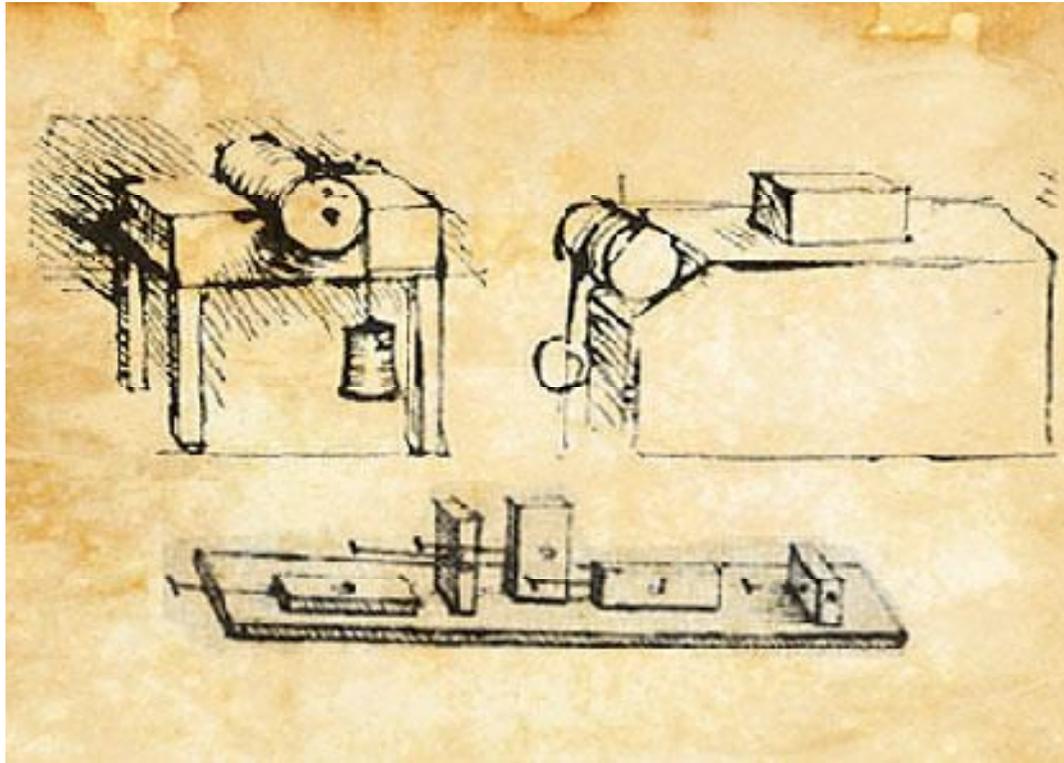
“摩擦” がそれほど大事ではない発電方法は  
どれでしょう？

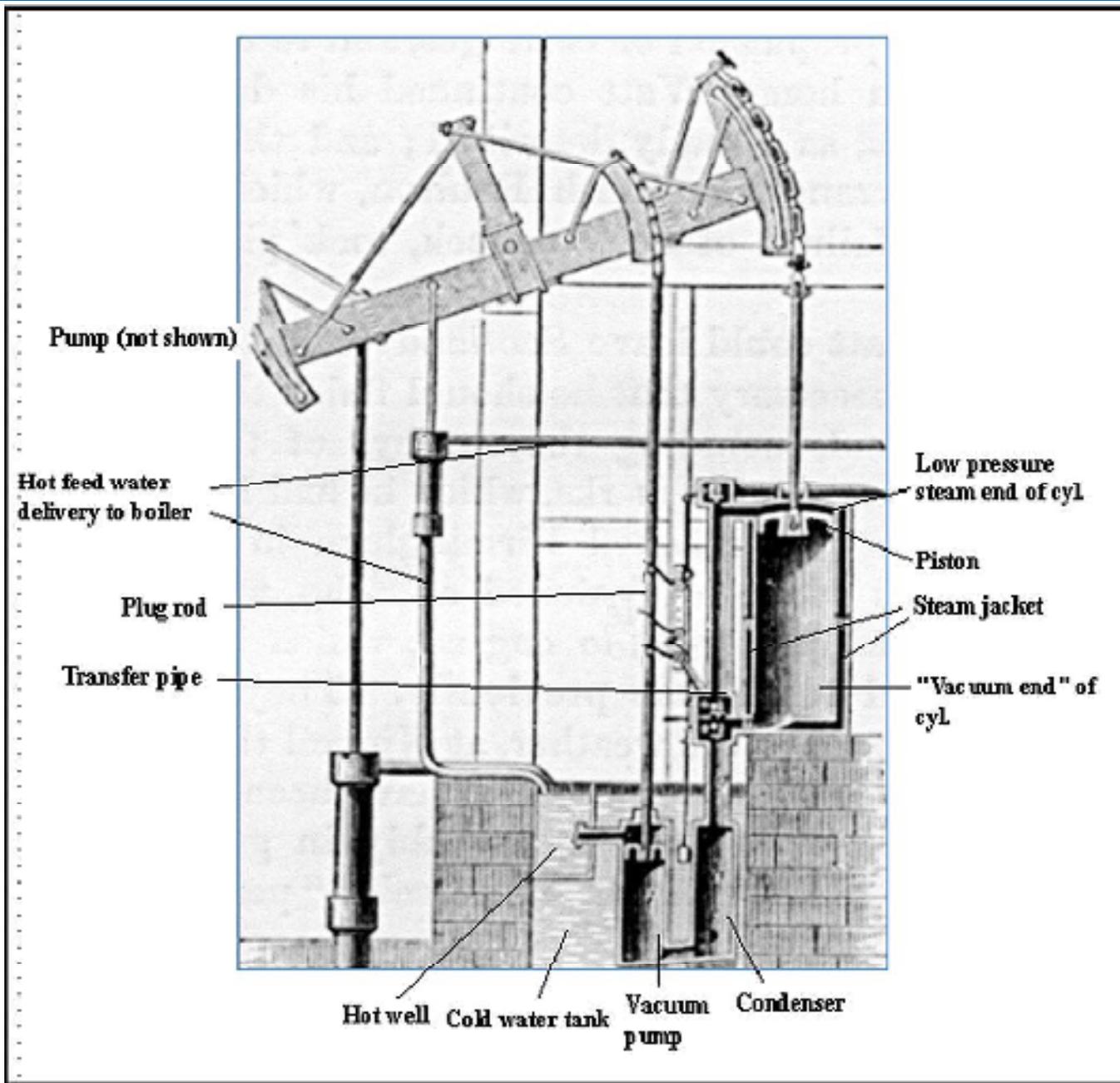
- 火力発電
- 水力発電
- 原子力発電
- 風力発電
- 太陽光発電
- 地熱発電



ヒント：火力発電所

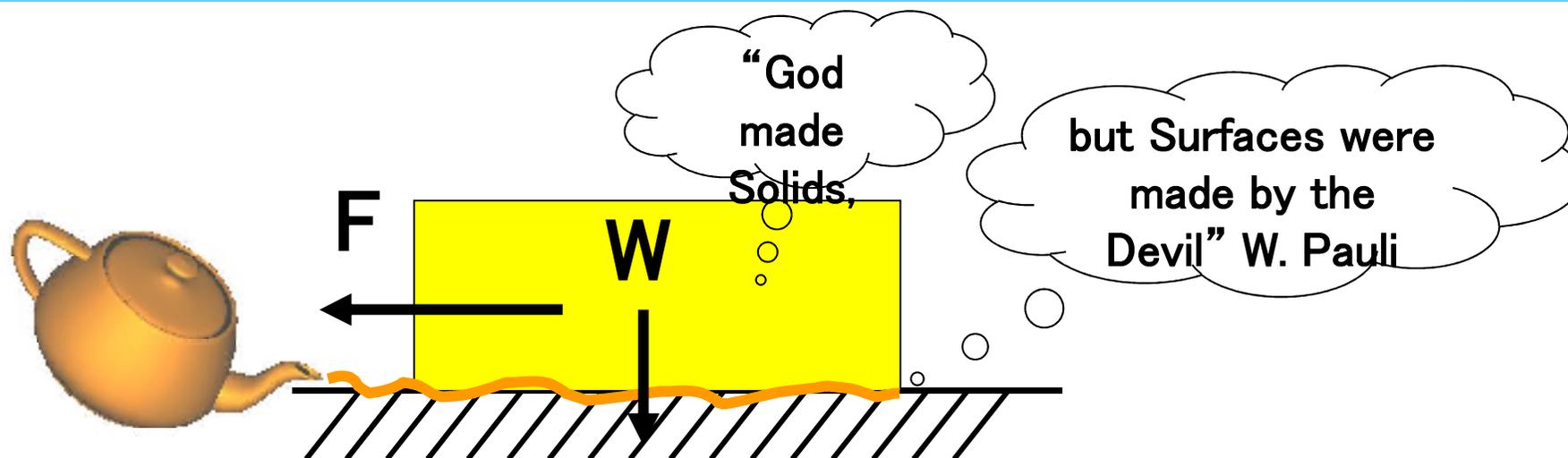
# 摩擦研究の歴史：レオナルド・ダ・ヴィンチ 21





# 摩擦: Amontons-Coulomb の法則 (乾燥下)

23



$$F = \mu W$$

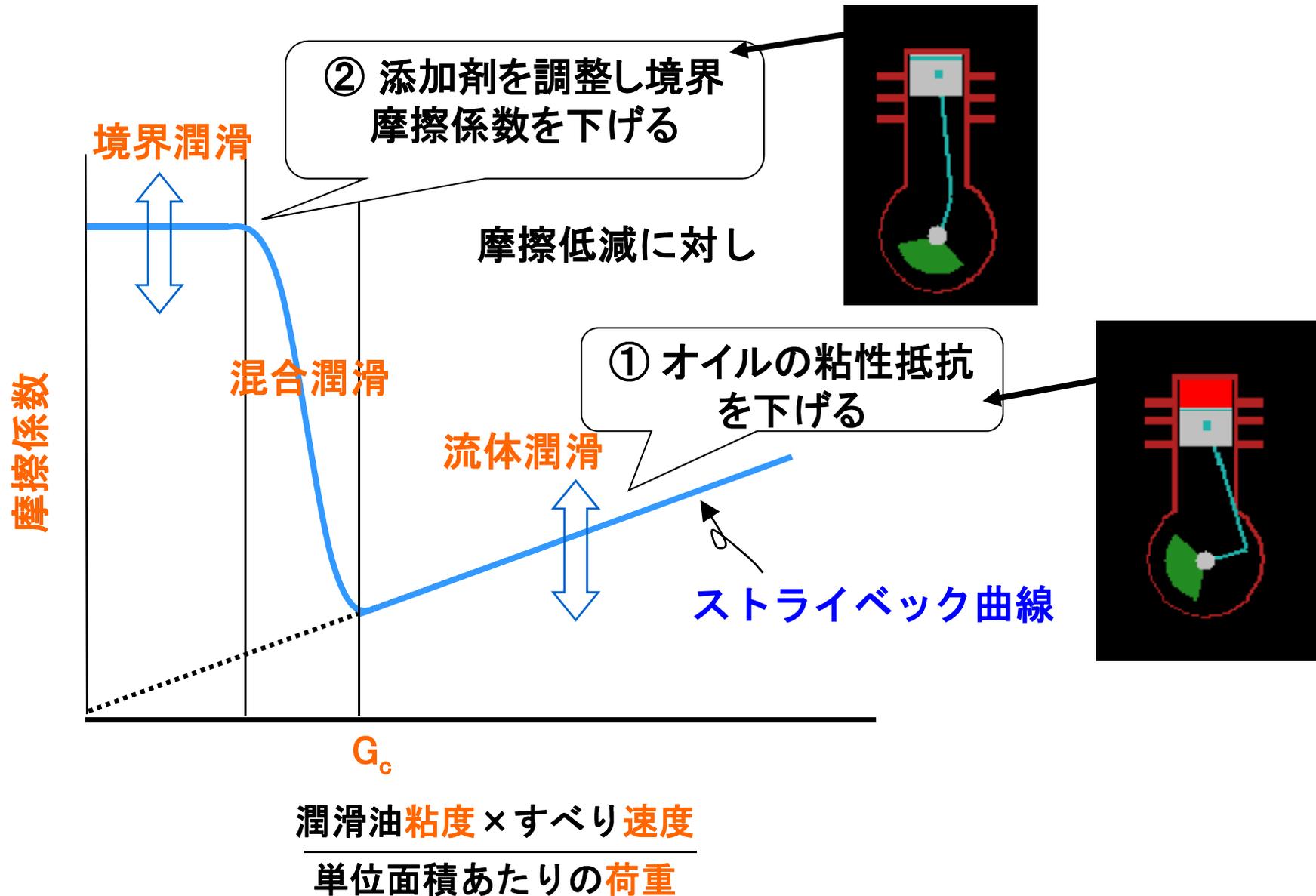
F: 摩擦力, W: 垂直荷重,  
 $\mu$ : 摩擦係数

- (i) 摩擦力は見かけの接触面積に依存しない.
- (ii) 摩擦力は垂直荷重に比例する.
- (iii) 動摩擦力は静止摩擦力より小さく, 速度に依存しない.

Guillaume Amontons 1699 (1663-1705)

Charles August Coulomb 1785 (1736-1806)

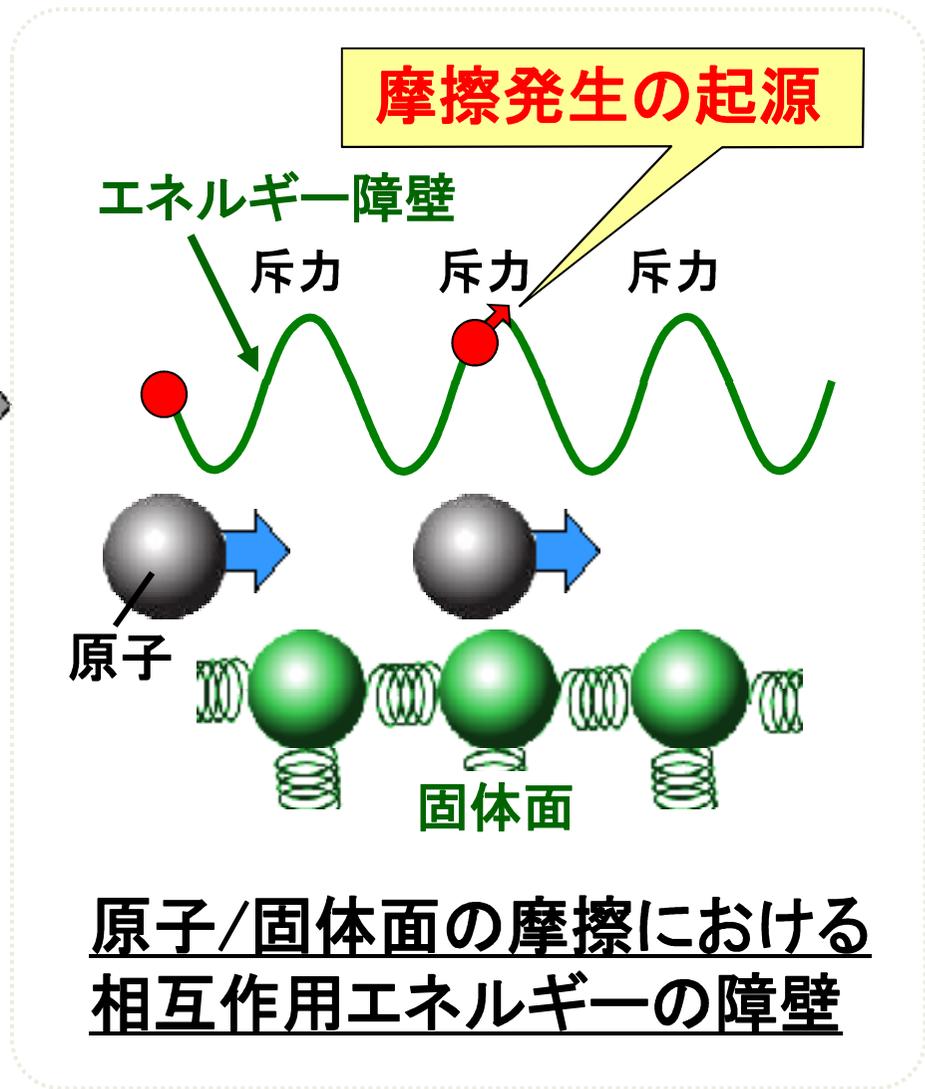
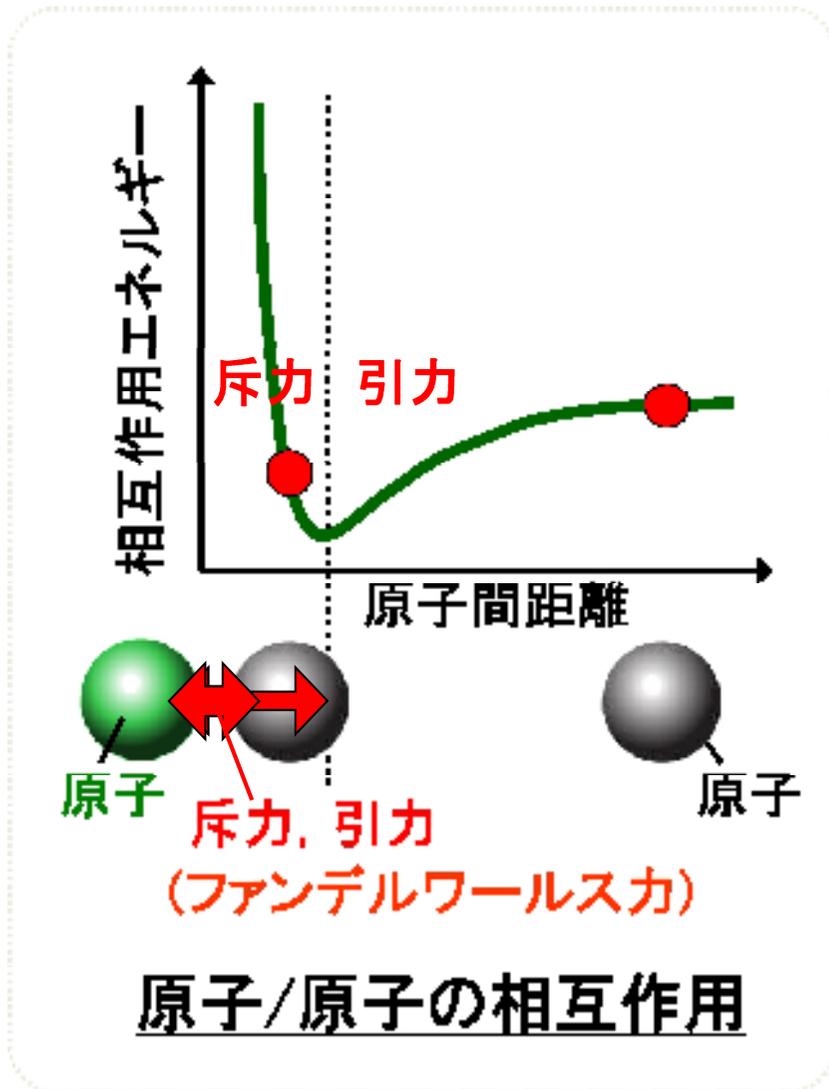
# 潤滑下のトライボ系はStribeck 曲線にのる



# ハンドスピナーの潤滑はどうしたらいい？

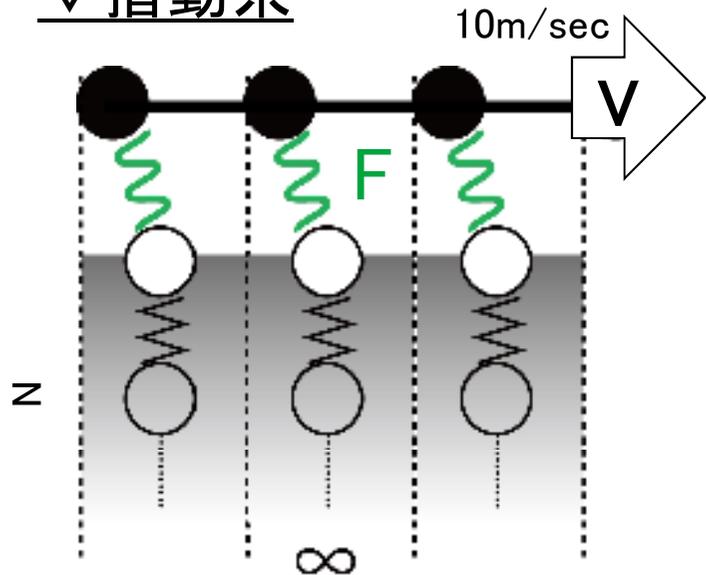
---





# 固体間摩擦は通常大きい=エネルギー散逸大<sub>27</sub>

## ▽摺動系



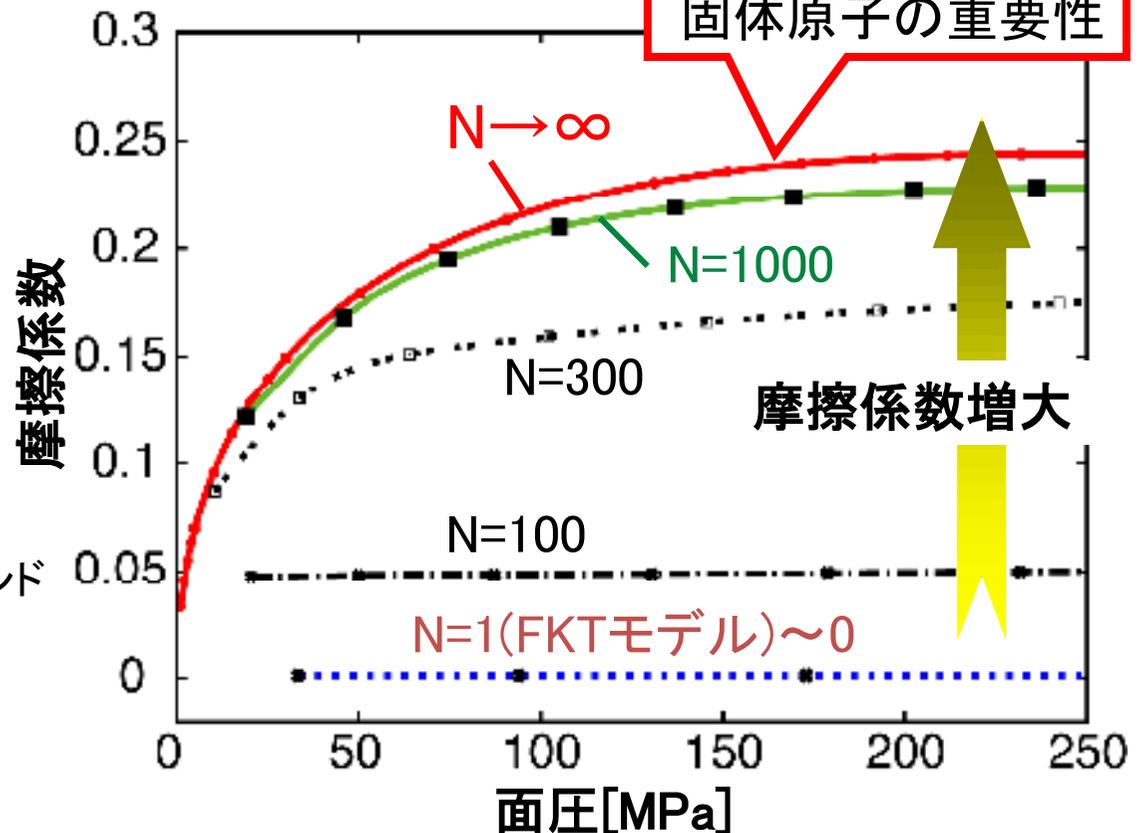
バネ定数, 質量, 原子間距離=ダイヤモンド

- ・表面原子のみを計算
- ・無限個の原子の存在を組み込んで運動する

[FKTモデル]



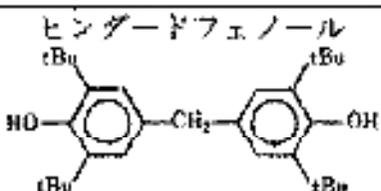
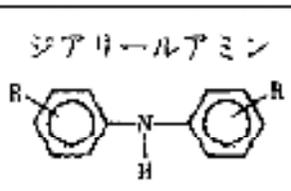
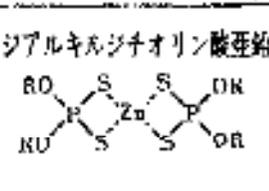
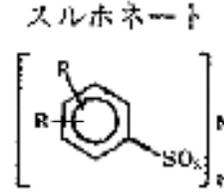
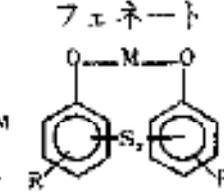
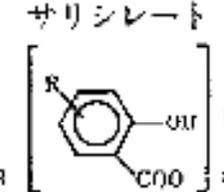
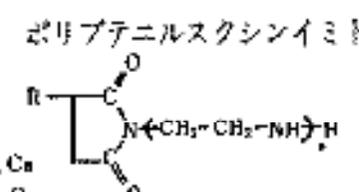
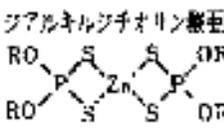
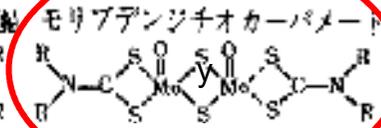
## ▽摩擦係数のN依存性

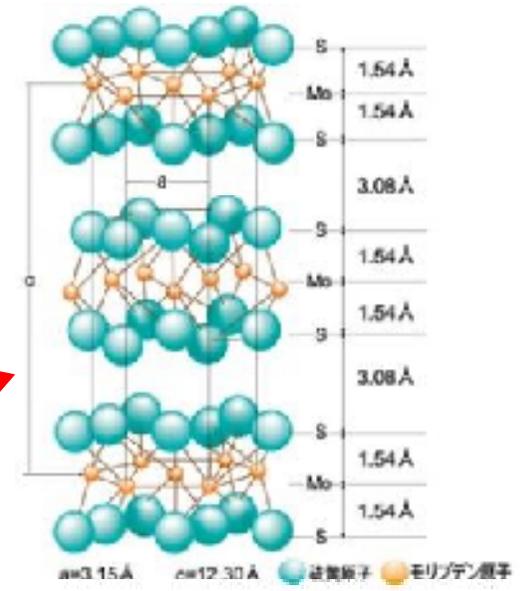


振動エネルギー散逸機構を取り入れた摩擦理論手法の考案

Kajita, Washizu, Ohmori, Europhys. Lett. (2009), Phys. Rev.B (2010), Phys. Rev. B (2012).

# 自動車エンジン油に入っている添加剤

	代表的化合物
酸化防止剤	ヒンダードフェノール  ジアールールアミン  ジアルキルジチオリン酸亜鉛  炭素酸銅 $[R-COO]_2-Cu$
清浄分散剤	スルホネート  フェネート  サリシレート  ポリブテニルスクシンイミド 
粘度指数向上剤	オレフィンコポリマー(OCP) $\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{---}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_m\text{---}$ ポリメタクリレート(PMA) $\text{---}(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OR}))_n\text{---}$
摩耗防止剤 摩擦調整剤	ジアルキルジチオリン酸亜鉛  モリブデンジチオカーバメート  グリセリンエステル $R-COO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$



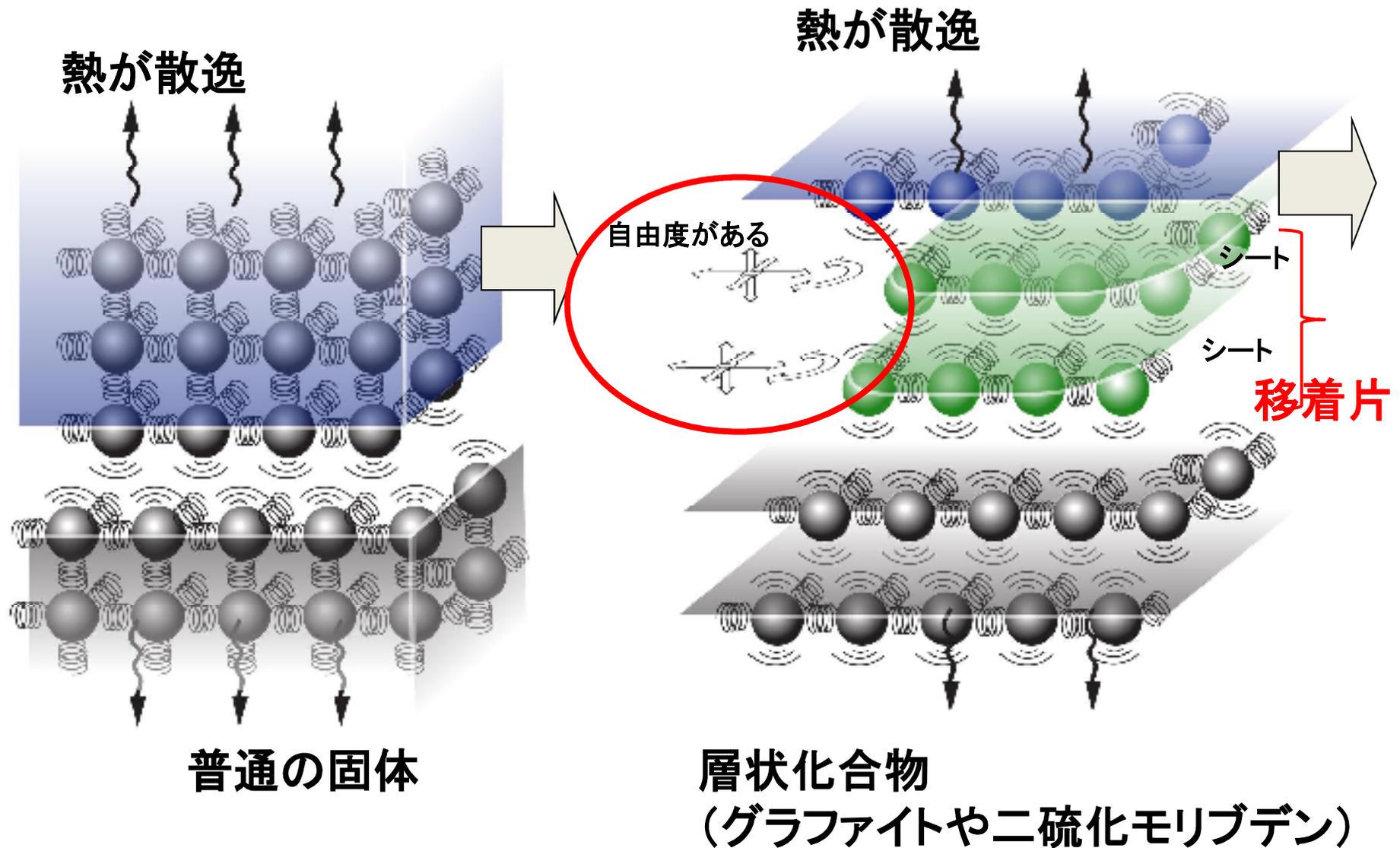
生明清, 八木下和宏, トライボロジスト, 41,5 (1996) 369-374.

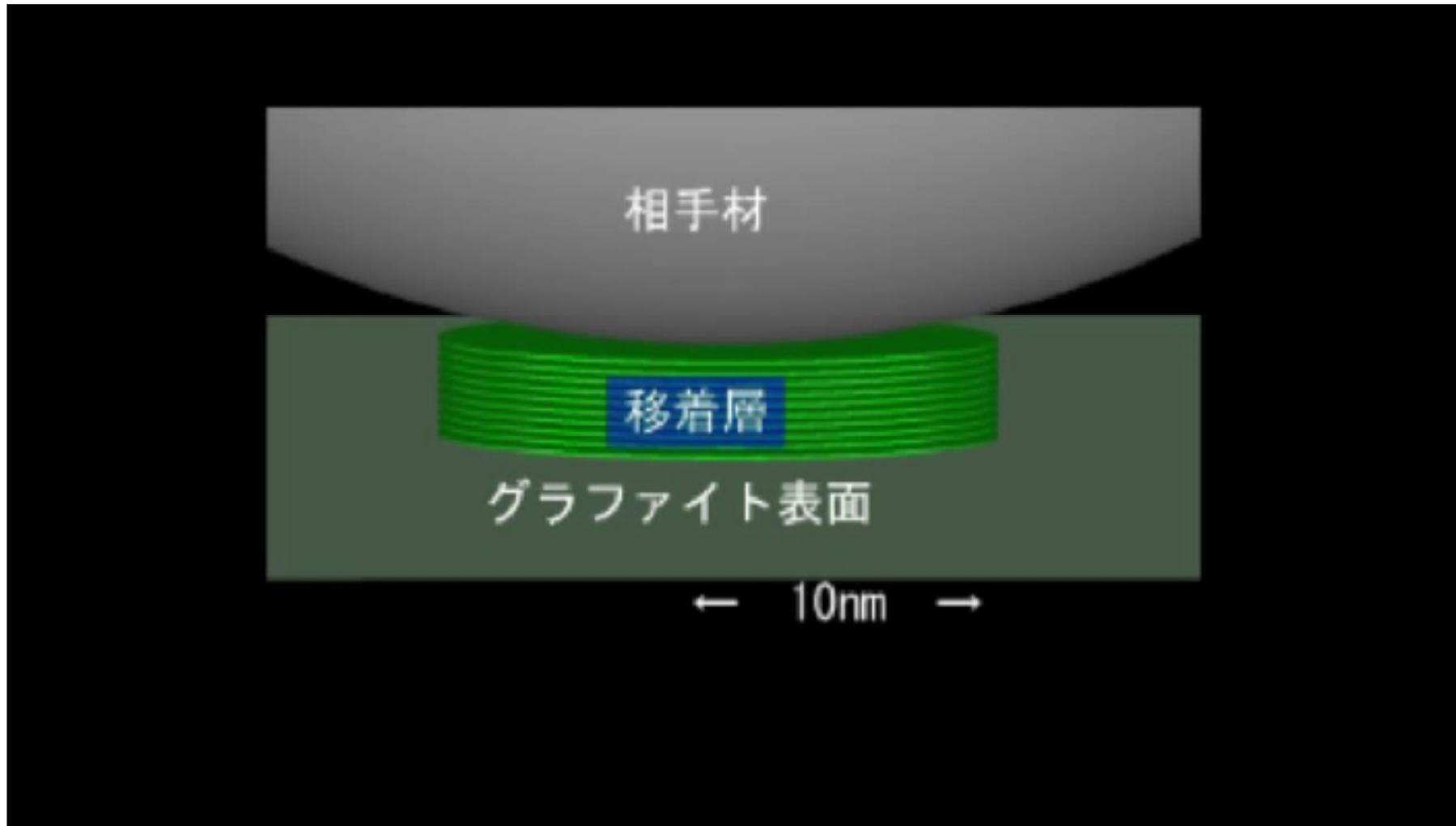


エンジン油には様々な添加剤が入っている

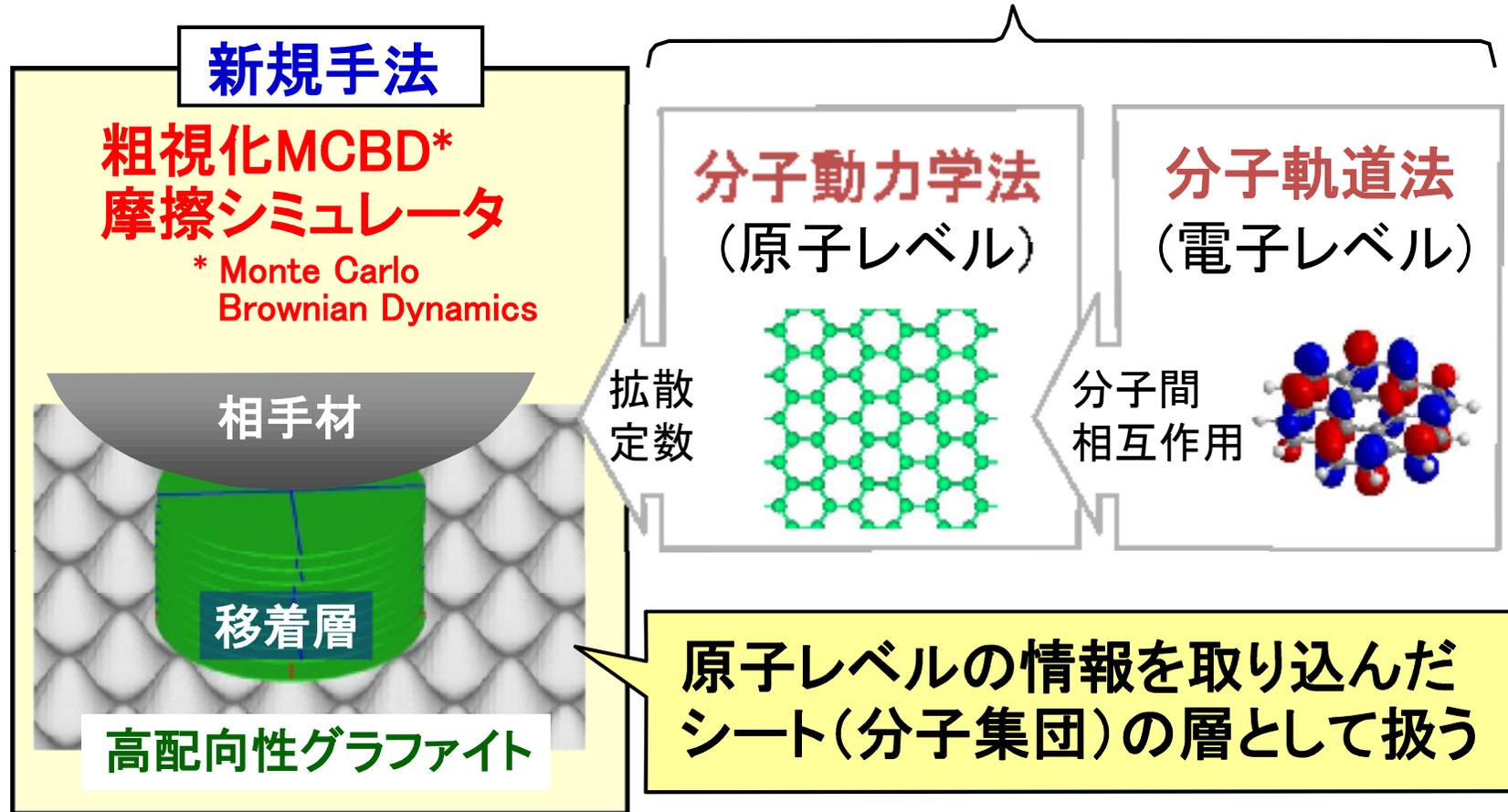
二硫化モリブデン  
MoS<sub>2</sub>

層状化合物を生成する成分が低摩擦化のカギ





従来の分子シミュレーションでは、層状化合物の計算困難

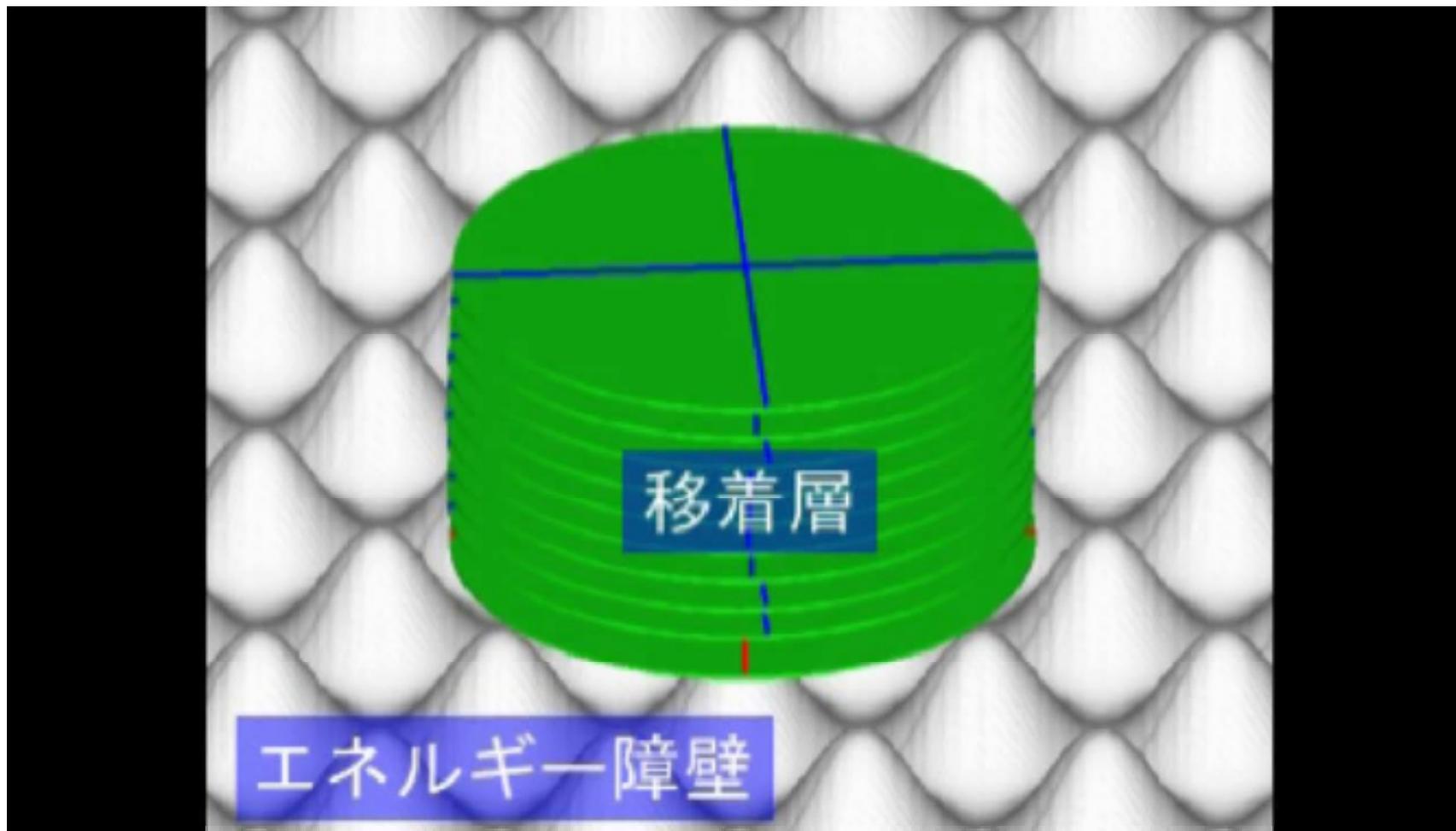


特許第5308285号

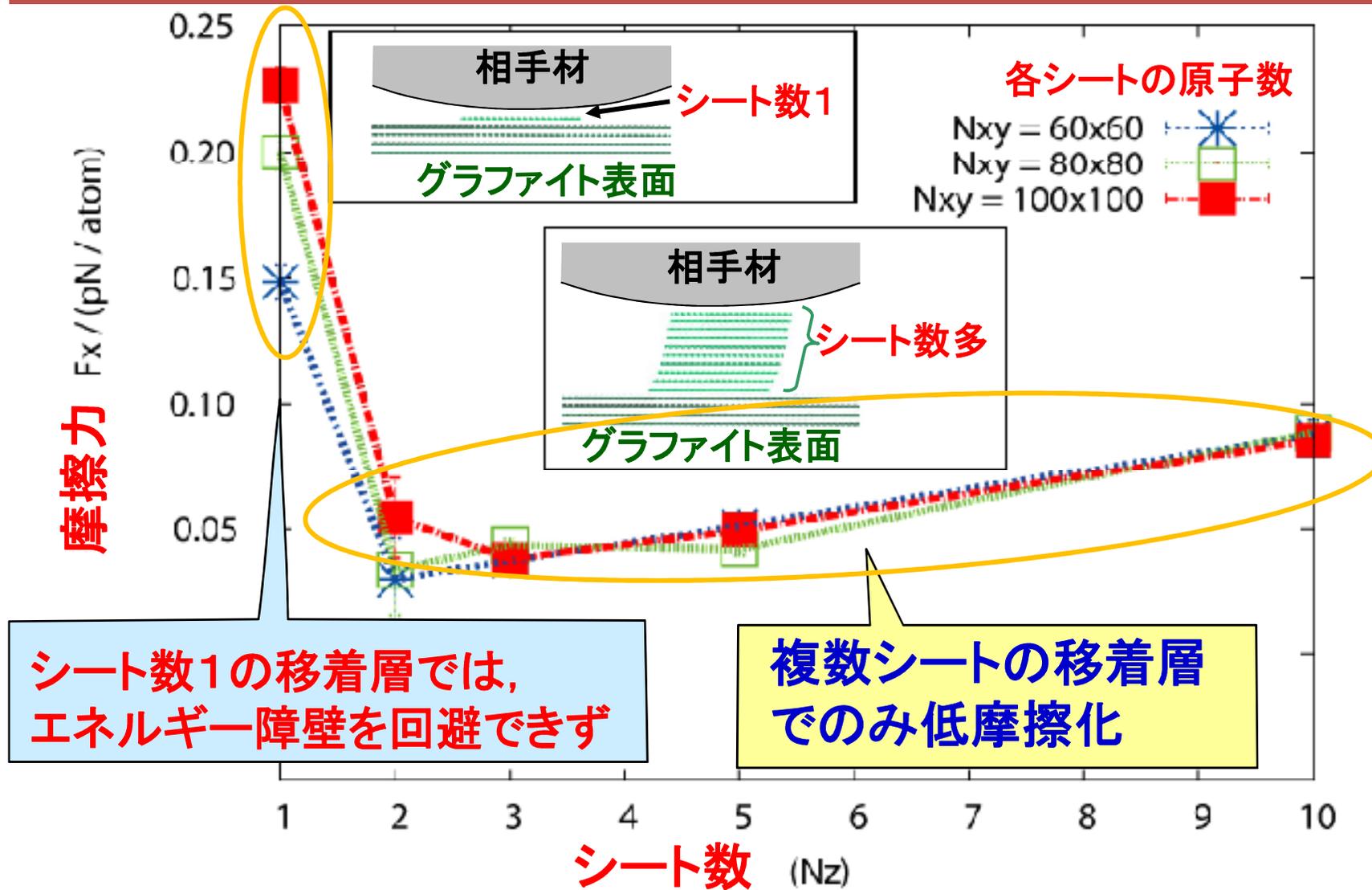
H. Washizu et al., Faraday Disc.,  
156 (1), 279 - 291, (2012).

T. Maeda, H. Washizu, Microsyst Technol., 24, 1  
(2018) 757.

# 高配向性グラファイト移着層の摩擦ニアゼロ機構<sup>32</sup>



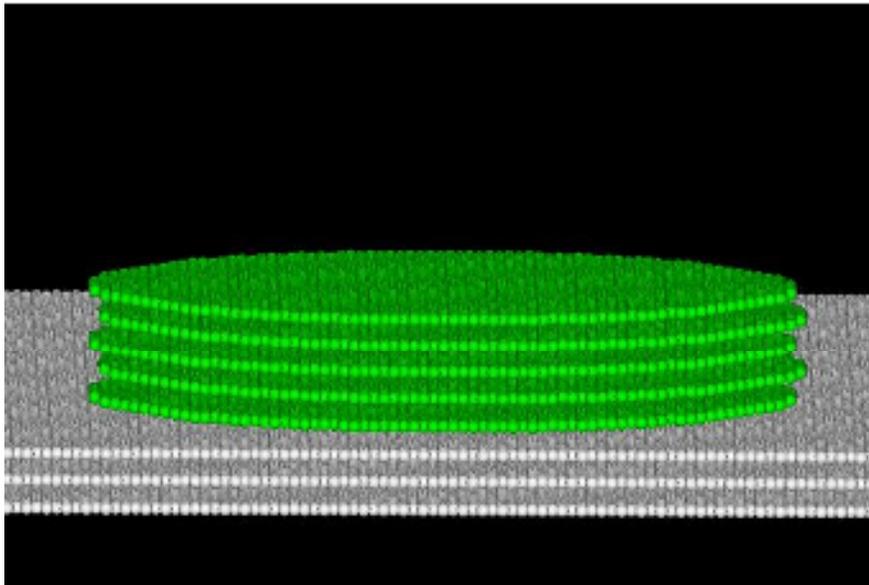
# 摩擦ニアゼロに必要な移着層の数



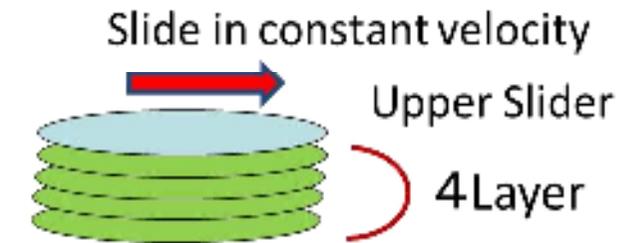
H. Washizu et al., Faraday Disc., 156 (1), 279 - 291, (2012).

鷲津仁志, トライボロジスト, 58 (9) 642-648, (2013).

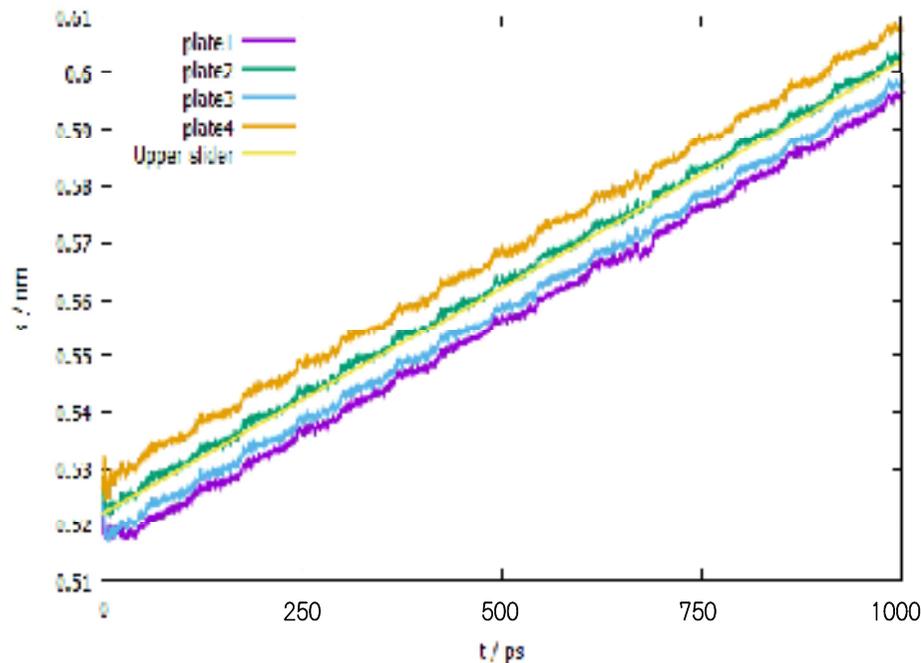
# 分子動力学により熱回避運動を実証



Model for Transfer Layer



Model for Substrate

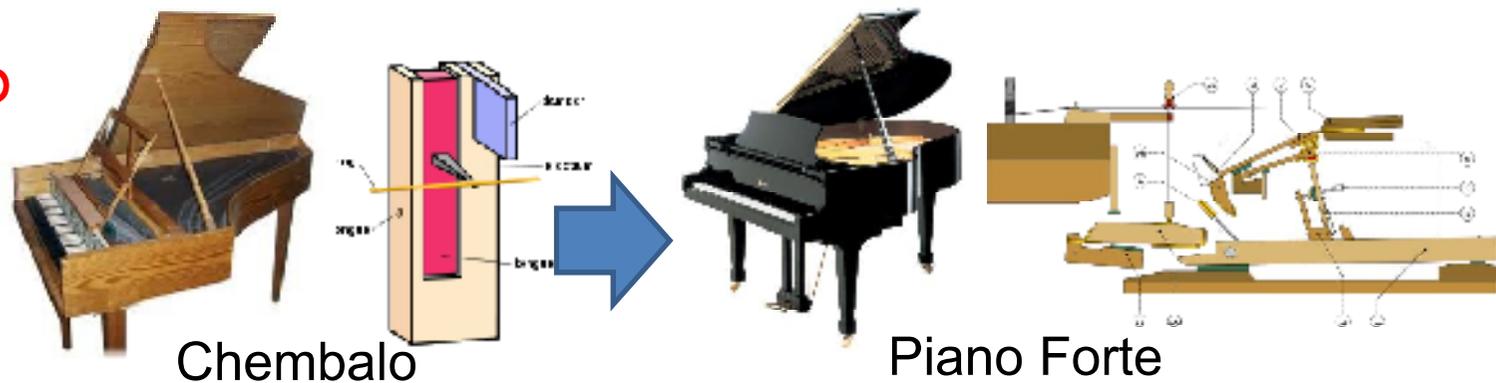


T. Maeda, H. Washizu, "Mechanism of ultra-low friction of multilayer graphene studied by all atom molecular dynamics", *Microsyst Technol.*, 24, 1 (2018) 757.

# エコロジーとトライボロジーと芸術

技術革新の  
攻め方は2つ

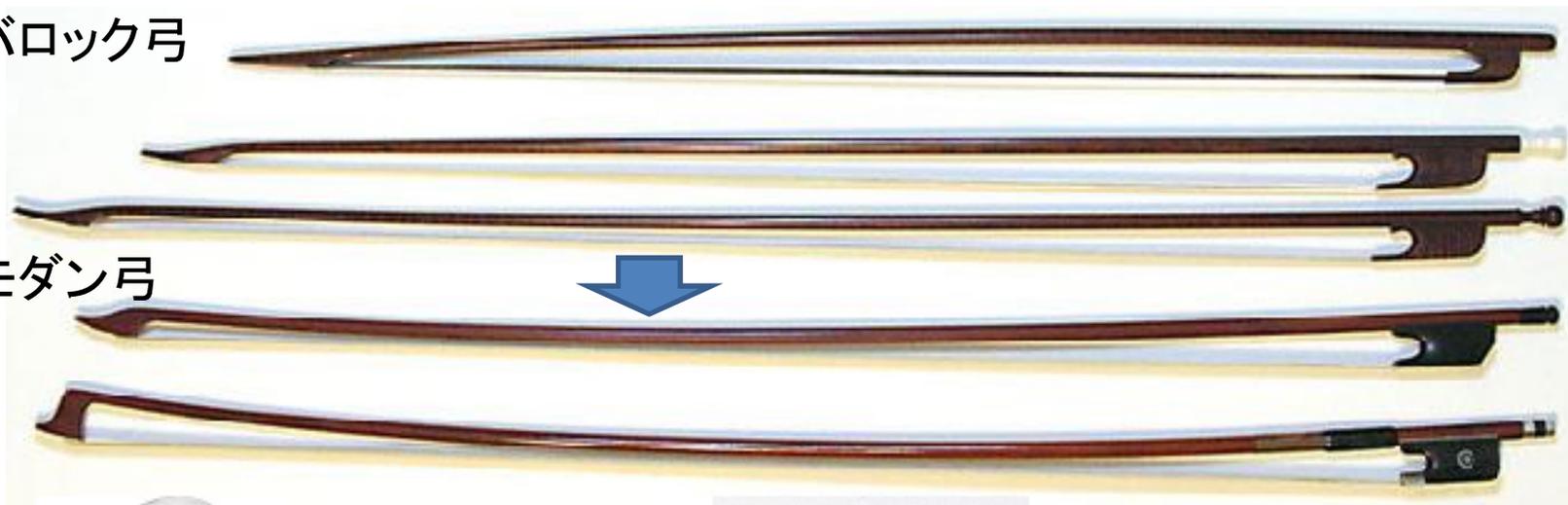
鍵盤楽器



バロック弓

擦弦楽器

モダン弓



Giovanni Battista  
Viotti (1755–1824)



François Xavier Tourte  
(1747–1835)

画像:Wikipedia

# ヴァイオリンの摩擦の研究者



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, (1821年8月31日 - 1894年9月8日)  
19世紀最大の物理学者の一人:  
自由エネルギーの概念など



Chandrasekhara Venkata Raman  
1888年11月7日 - 1970年11月21日)  
ラマン分光学により  
1930年ノーベル物理学賞 wikipediaより

トライボロジ (Tribology):

潤滑、摩擦、摩耗、焼付き、軸受設計を含めた「**相対運動しながら互いに影響を及ぼしあう二つの表面の間におこるすべての現象を対象とする科学と技術**」(1966)。

ギリシア語「 $\tau\rho\iota\beta\omega$ 」= 摩擦する, 摩耗させる, 損傷させる.



“nano”

**原子・分子スケールにおける摩擦・摩耗・潤滑  
についての科学・技術. (1990年代～)**

## まさつ-そんしつ【摩擦損失】

運動エネルギーまたは仕事が、摩擦によって熱に転化すること。また、その転化量。

三省堂 大辞林

⇒運動エネルギーが熱として散逸すること

どういう原子・分子の運動がエネルギー散逸を担っているか？

⇒分子論的な摩擦の起源

# 分子間力と分子動力学



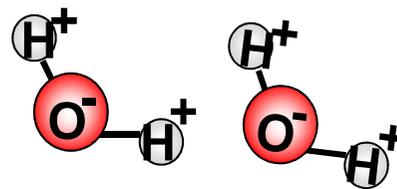
油

van der Waals 力



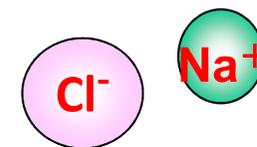
水

水素結合力



塩水

長距離クーロン力

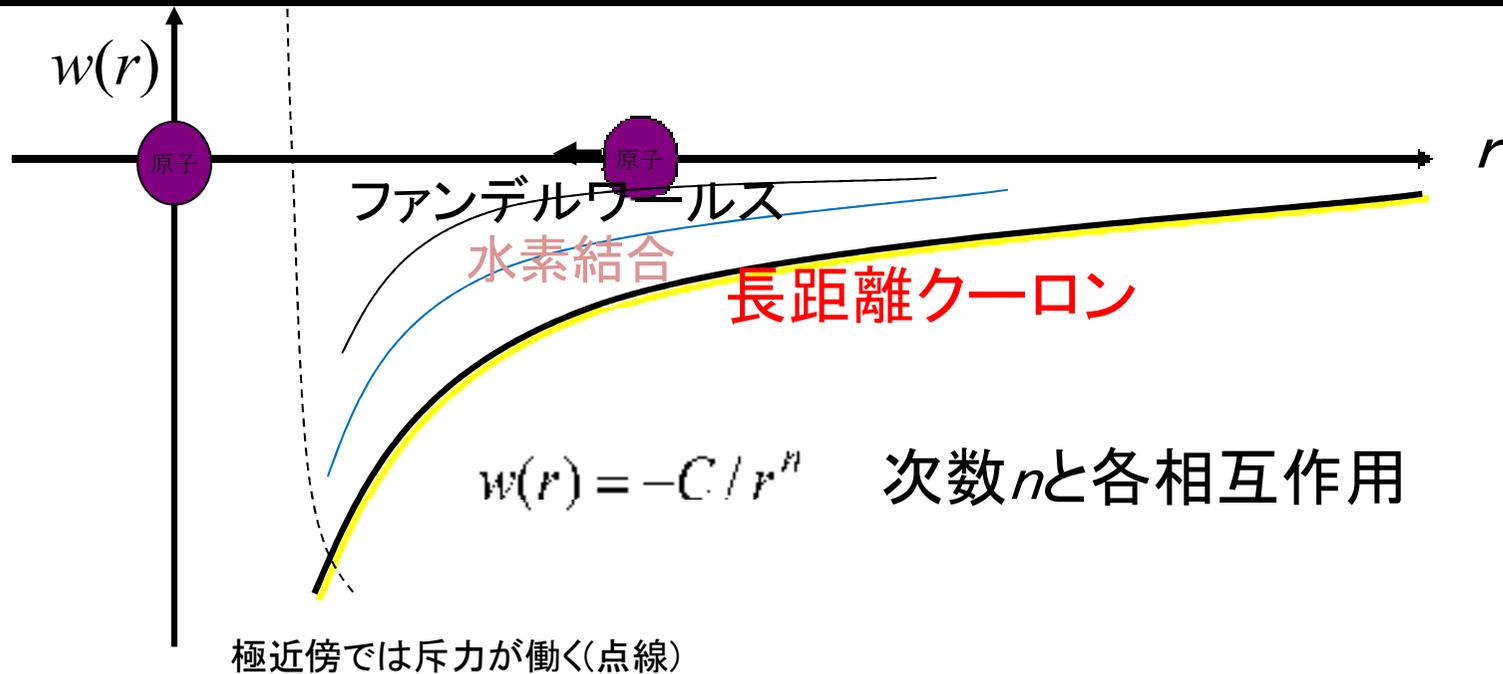


(イオンの力)

# ナノ界面の3つの相互作用

$$w(r) = -C/r^n$$

	熱エネルギーと比較した相互作用の強さ	$n$	支配力とする系
ファンデルワールス	1	6	オイル, グラファイト
水素結合	10	2	水, DLC-Si表面
長距離クーロン	100~	1	電池, 生体内など



# 分子動力学(MD)法

対象とする系によって  
関数形・パラメータが異なる

運動方程式

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (i = 1 \sim n)$$

質量

座標

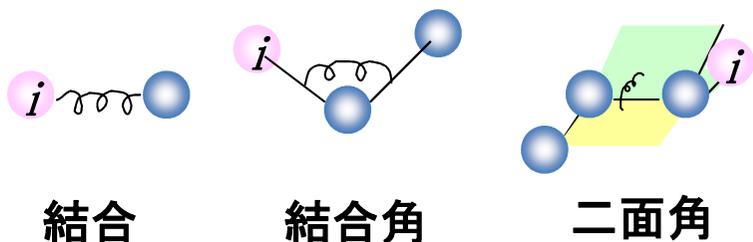
原子  $i$

ほかの原子

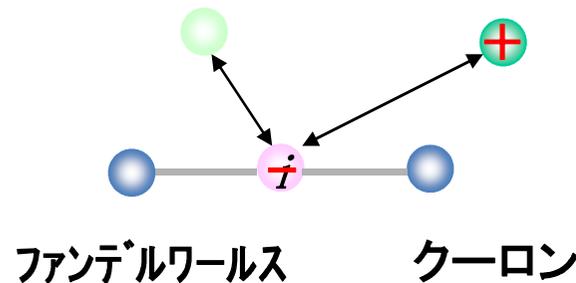
$t \rightarrow t + \Delta t$

力場 (ポテンシャル関数の組)

結合性相互作用



非結合性相互作用



# トライボロジーにおけるマクロとナノ

	マクロスケール	ナノスケール
<p>(弾性)流体潤滑</p> <p>[軸受] 油膜あり</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マクロ・表面微細形状</li> <li>・オイル粘度</li> <li>・材料などの最適化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基油, 添加剤の分子設計</li> </ul>
<p>境界潤滑</p> <p>[動弁系] 固体接触</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・材料</li> <li>・表面処理</li> <li>・オイル添加剤の最適化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・材料・表面処理の構造設計</li> <li>・添加剤の分子設計</li> </ul>

# トライボロジーにおける実験とシミュレーション

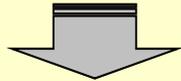
マクロスケール ↔ ナノスケール, 実験 ↔ シミュレーションの両輪

	マクロスケール	ナノスケール
実験	実機・部品・ テストピースの トライボ試験, 表面分析	摩擦顕微鏡, ナノ表面力測定
シミュレーション	弾性流体潤滑, 機構運動解析	分子動力学法, 電子状態計算

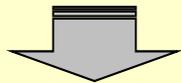
# ナノトライボロジーの適用対象と計算手法

## 適用対象

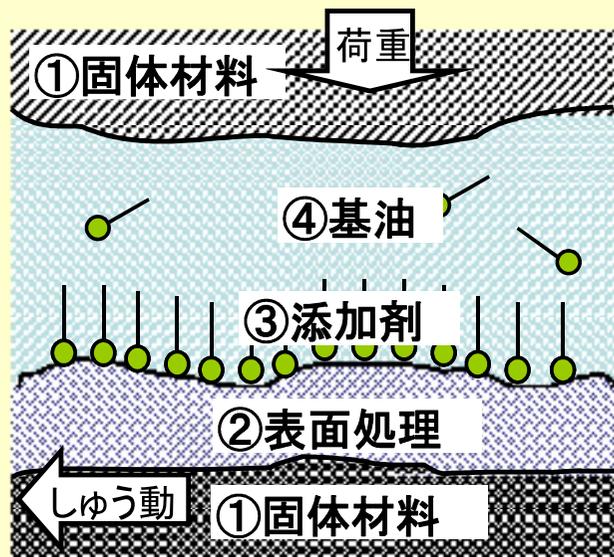
摩擦の原理・原則の解明



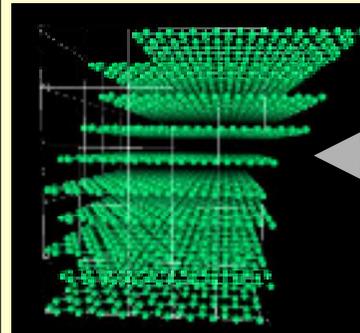
分子・原子レベルから  
理想追求



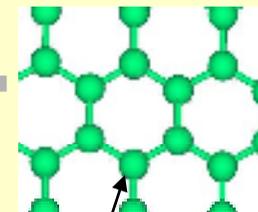
究極のトライボ材料設計



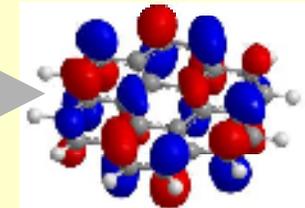
## 代表的な計算手法



黒鉛



炭素原子



分子動力学法

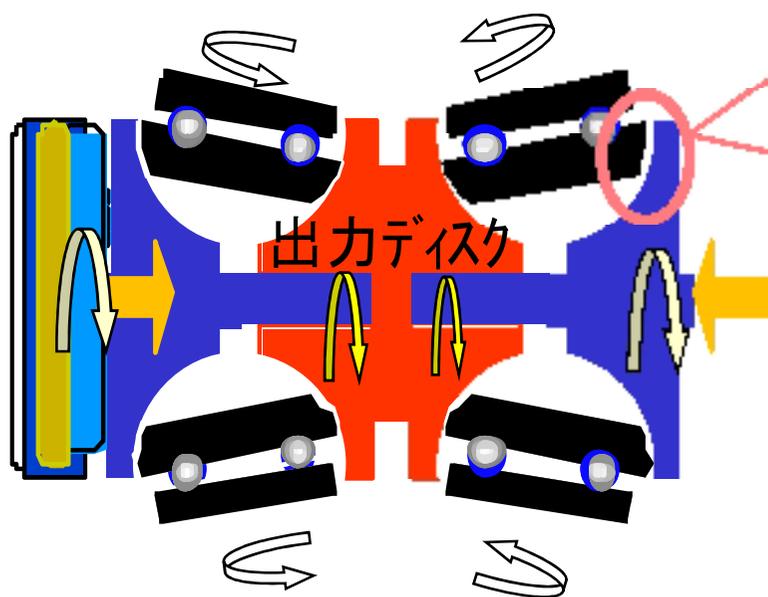
原子の運動を  
古典近似によ  
り計算

電子状態計算  
(分子軌道法)

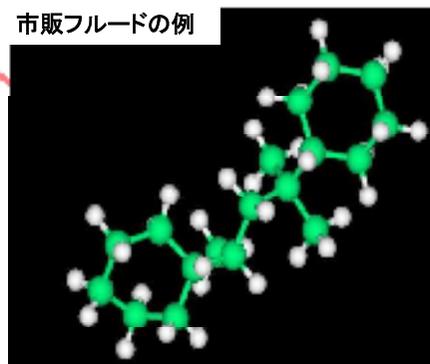
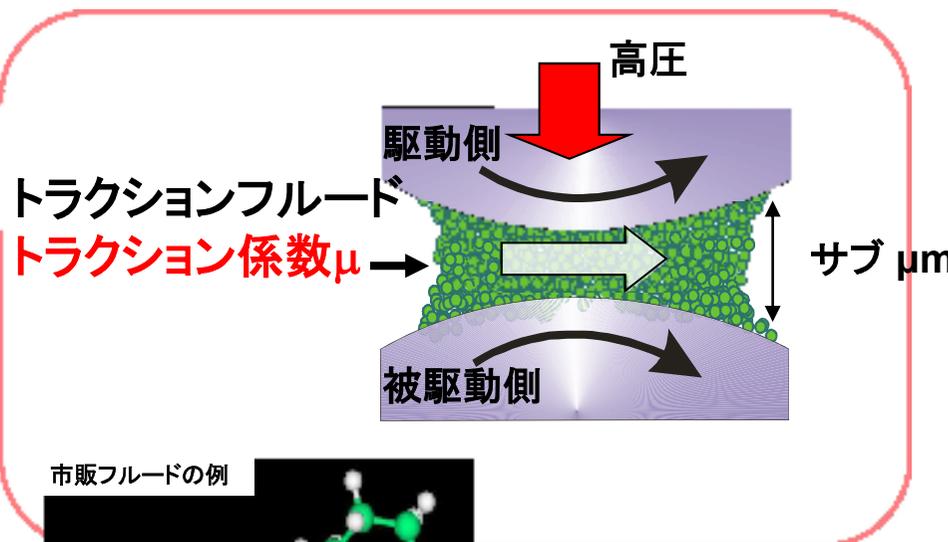
電子の状態(エネ  
ルギー, 偏りなど)を  
量子力学により  
詳細計算

鷲津仁志, "自動車パワートレインにおける ナノシミュレーション技術",  
月刊トライボロジー, 29 (5), 26-28 (2015).

# トラクションフルード



ハーフトロイダル式CVT (無段変速機)



高トラクション係数 $\mu$ のフルード



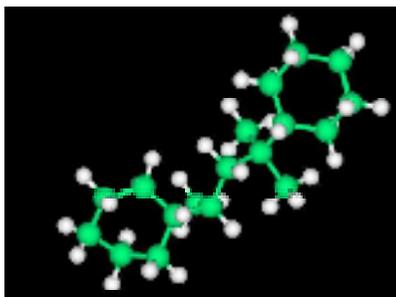
変速機の小型化・高容量化

弾性流体潤滑  
(Elastohydrodynamic  
Lubrication : EHL)

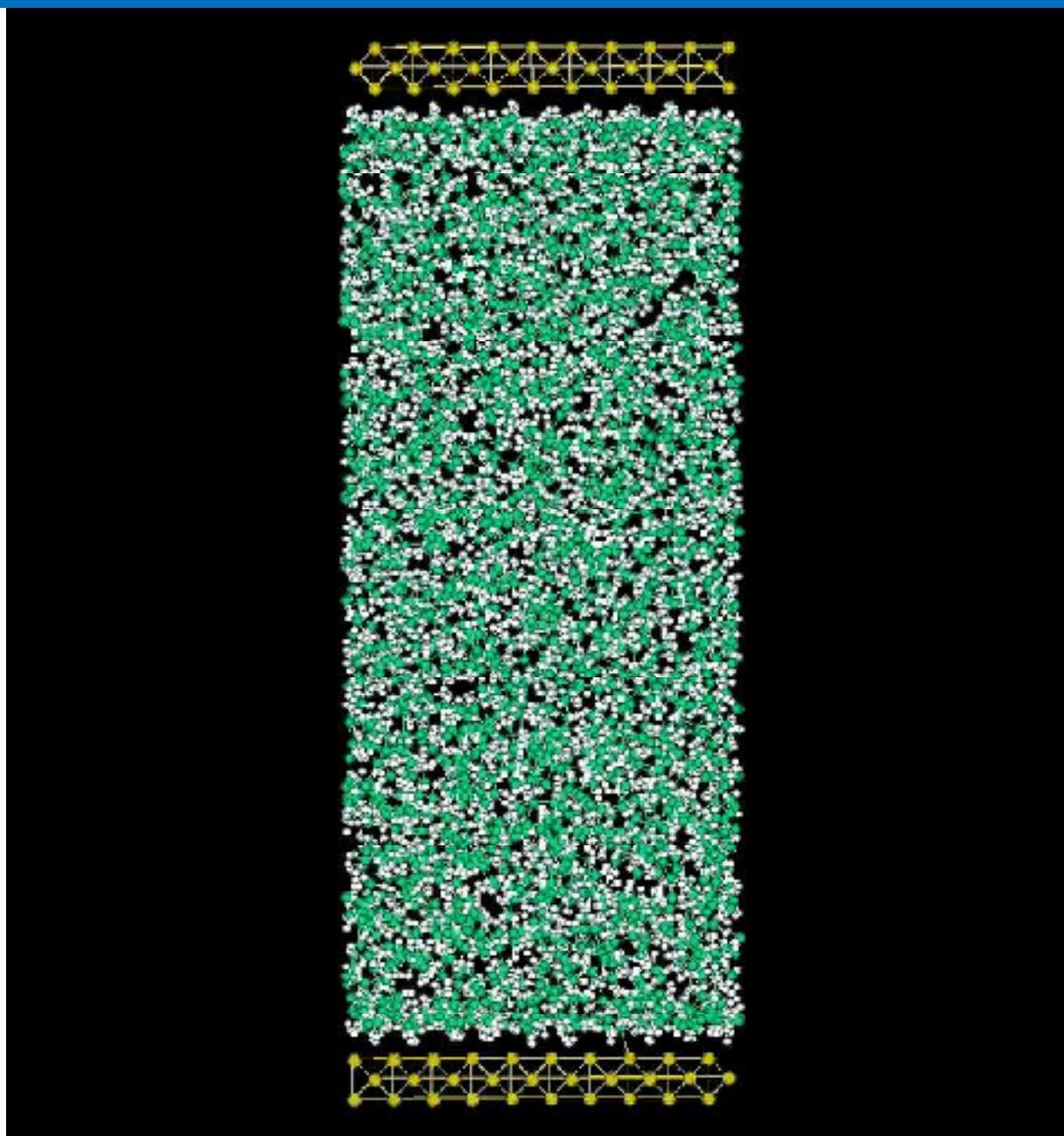
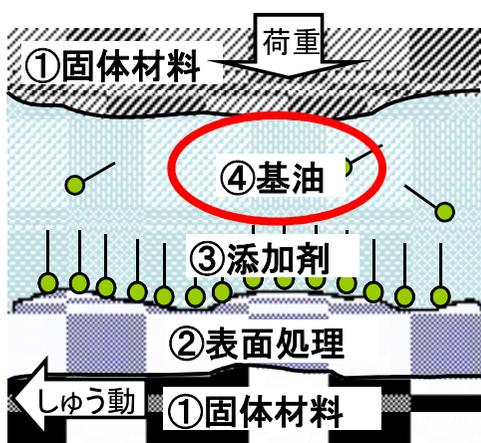
藍津仁志ほか, トライボロジスト, 52 (3), 180, (2007).

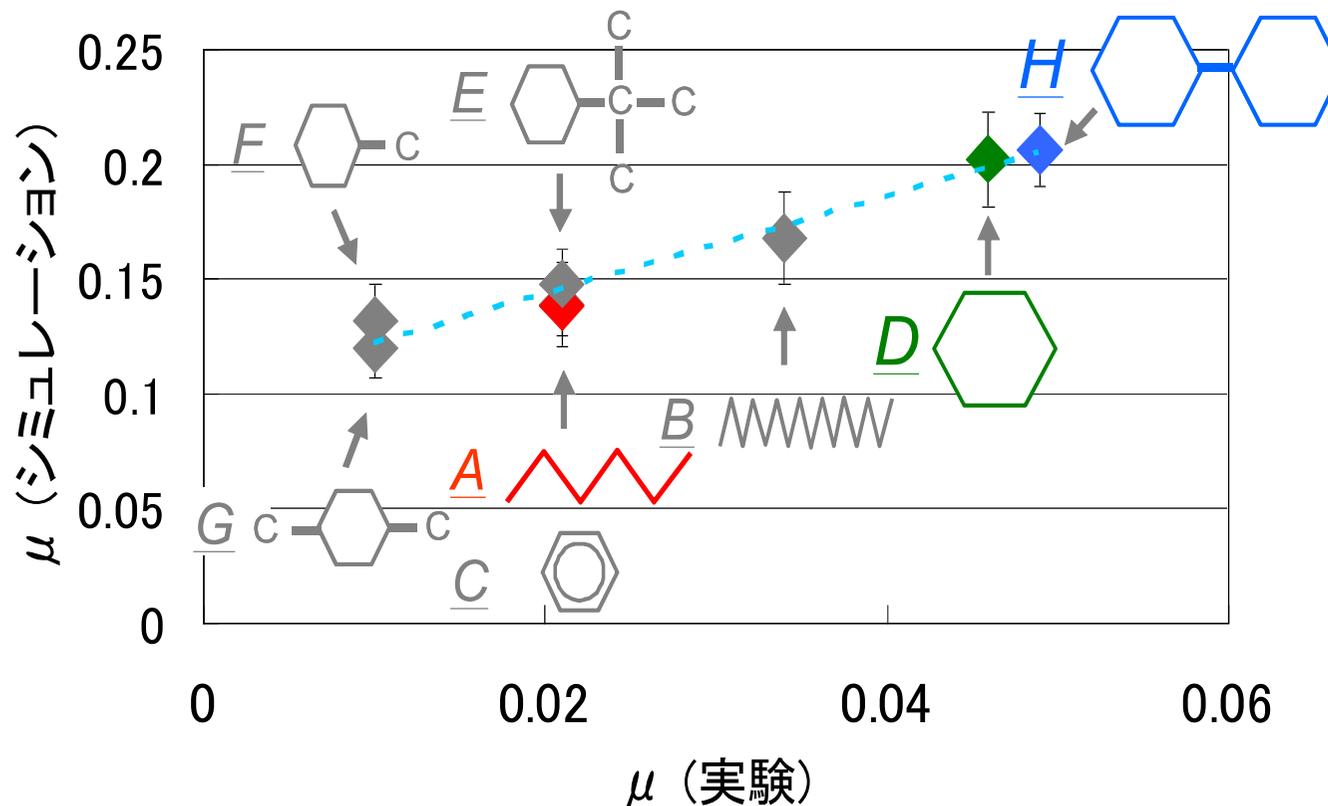
# トラクションフルードの分子動力学(MD)

- 鉄原子
- 炭素原子
- 水素原子



オイル分子  
(Santotrac50)





どんな油が  
良いかの  
予測可能.

現在なら50万円の  
ワークステーションor  
FOCUSスパコンの  
レンタルで  
研究開発可能

## 実験における $\mu$ の序列を再現

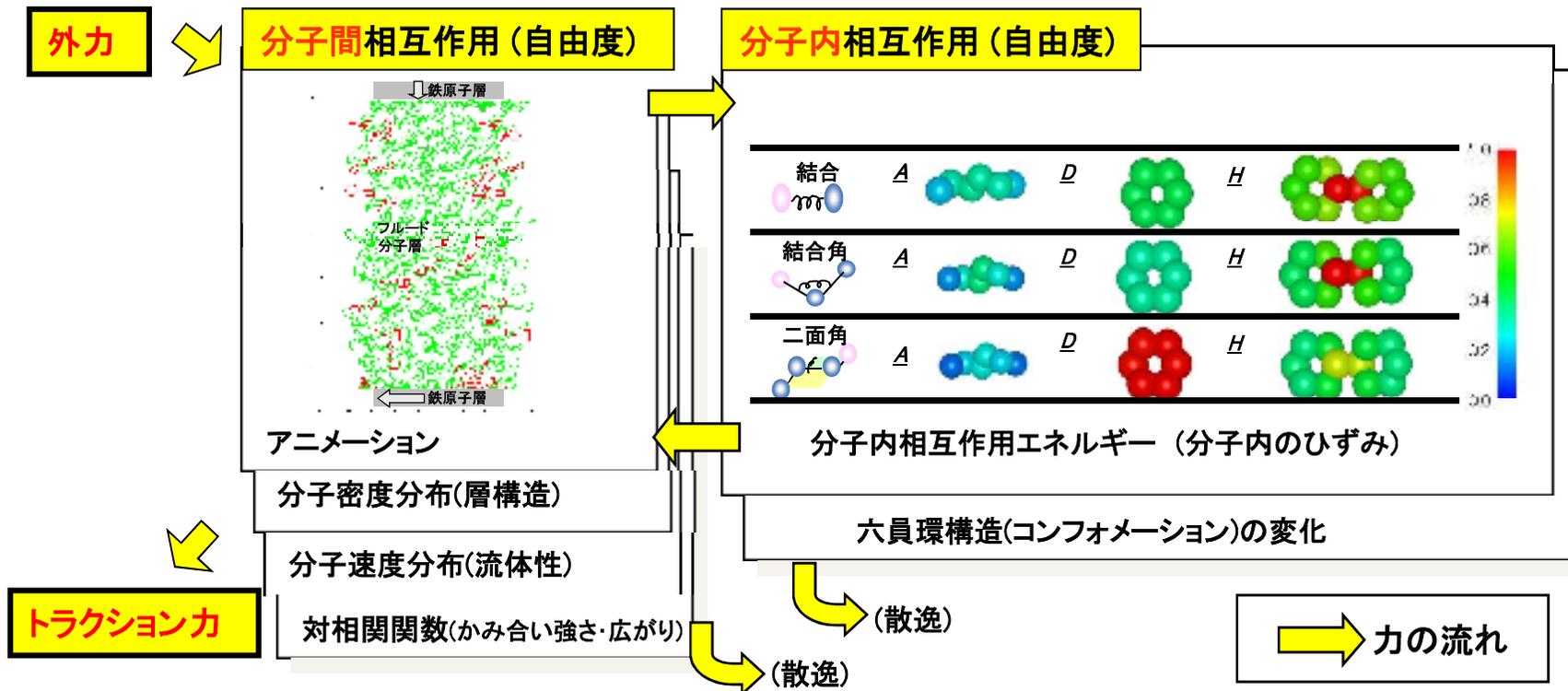
$$z_0 = 6.7 \text{ nm}$$

$$\gamma = 1.5 \times 10^8 / \text{s}$$

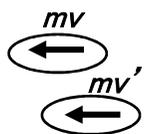
上図および以下の出典: 鷲津ほか, トライボロジスト 51 (12), 885-891, (2006).  
H. Washizu et al., Lubrication Sciences, 22, 323 (2010).

市販フルードなども含めた解析例: H. Washizu, et. al., SAE 2007 Trans. J. Mat. Manuf., V116-5, 2007-01-1016, (2007).  
H. Washizu, et. al., Proc. CVT-HYBRID 2007, 200074569, 159, (2007).

# トラクション発現の分子機構解析



## ▽導出された機構

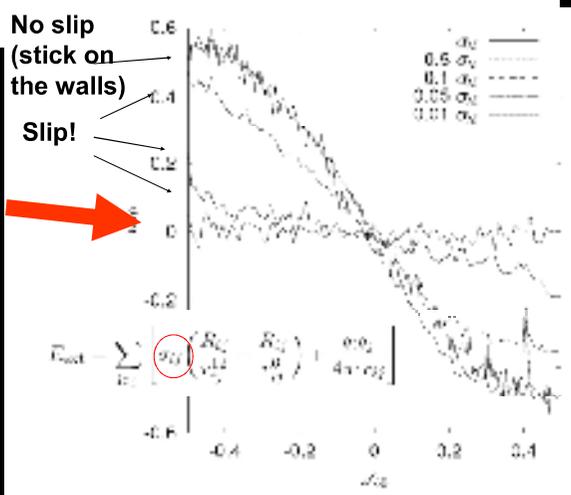
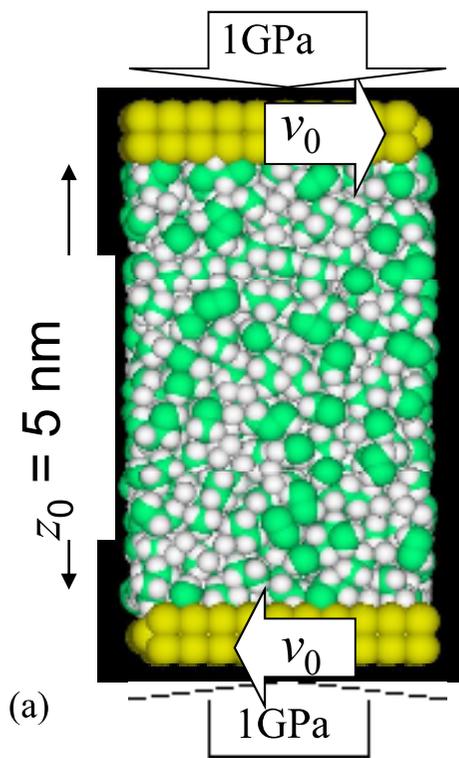


トラクション力の起源  
= 上下の分子層間の  
運動量伝達のしやすさ

何故良いかの  
解釈可能.

	A	D	H
・層の秩序性:	低い	高い	低い
・かみ合い形態:	柔軟な線	六員環(面)	バルキー部(立体)
・トラクション:	低 $\mu$	高 $\mu$	高 $\mu$

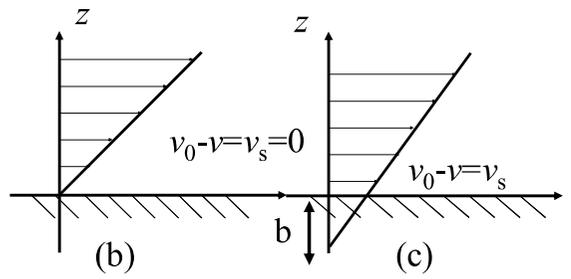
# 京コンピュータを作るプロジェクトで大規模計算実施



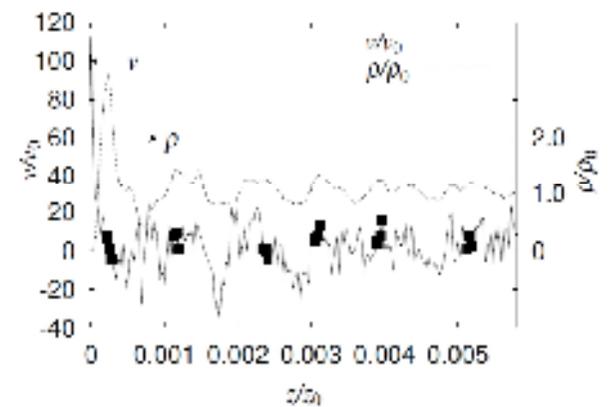
**5nm系ではすべり発生**

H. Washizu et al., *Lubrication Sciences*, 22, 323 (2010).

**$\sigma/\sigma_M=0.01$  : 現実的な相互作用**



$$F_f = \mu_v v_s = \eta \partial v / \partial z |_{z=0} = \eta v_s / b \quad (1)$$



**$v/v_0=1.1$  : すべりは発生しない**

6) P.-G. de Gennes, *Soft Interfaces: The 1994 Dirac Memorial Lectures*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1997)

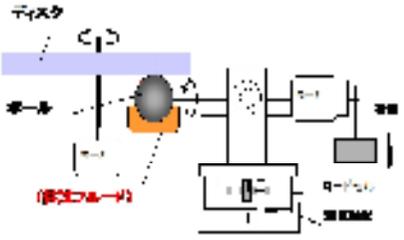
H. Washizu et al., *Tribology Online* 9, (2) 45-50. (2014).

# 分子計算導入による製品開発コストの削減

## フルード合成



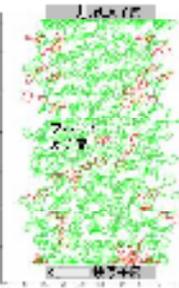
## 基本特性評価



- 基本特性評価に必要な量: 100 ml 以上
- 試薬合成の価格: 数十～数百万円
- 合成に必要な日数: 数週間～数ヶ月

1分子構造ごと

## 分子シミュレーション



分子内相互作用エネルギー

	A	B	C	D	E	F	G	H
結合	2.9							
結合角	3.9							
二面角	4.9							

中央部のひずみ大      二面角大      軸部のひずみ大

- 必要な計算機使用料  
大型計算機(基礎探索): 数万円  
WSレベル(開発フェーズ): 数千円
- 収束までの日数: 数日間

1分子構造ごと

## 新規フルード開発における分子シミュレーションの貢献

- 「最適な分子構造の候補の絞り込み→実験」によるコスト削減.
- 分子レベルの運動量移動の理論解析に基づく信頼性向上.

基本とするレベル、スケール	計算アルゴリズム	ソフト名
電子レベルのシミュレーション (量子シミュレーション)	分子軌道法(MO)	Gaussian, GAMESS, MOPAC, NTCChem
	密度汎関数法(DFT)	VASP, WILN2K, TAPP
原子・分子レベルのシミュレーション (分子シミュレーション)	分子動力学法(MD)	LAMMPS, AMBER, GROMACS, MOBYLAS, Ermod.
総合的な材料シミュレータ		MaterialsStudio, SCIENCESS, OCTA

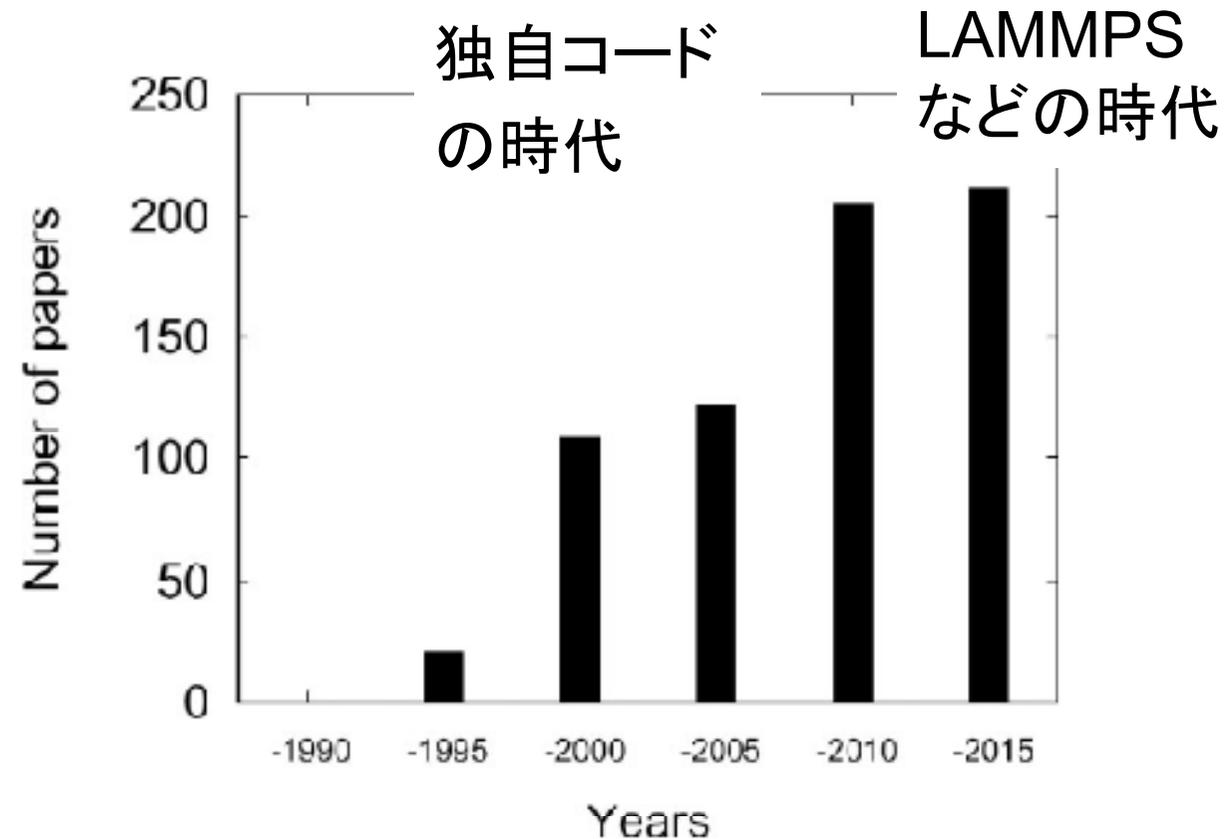
材料開発のための  
市販ソフトやオープンソースソフト  
が充実してきた  
(パナソニックの事例  
Winmostar の紹介)

**市販ソフト等が使えるならば  
FOCUSスパコン上で使う  
→市販ソフトでは未対応  
＝大学で研究**



ベアリング新聞 2016年3月20日号  
「エンジンのナノシミュレーション技術」鷲津 仁志

# 基礎研究⇒商用化へ：分子動力学法の場合



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

鷲津仁志, "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), 242-246 (2015).

# 実は、横の構造(基油の表面への配向)が大事

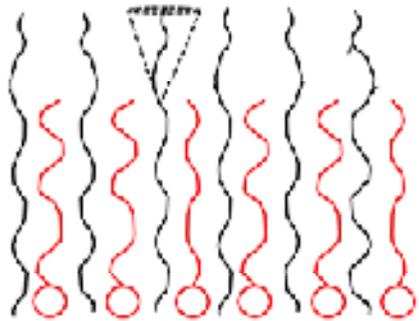
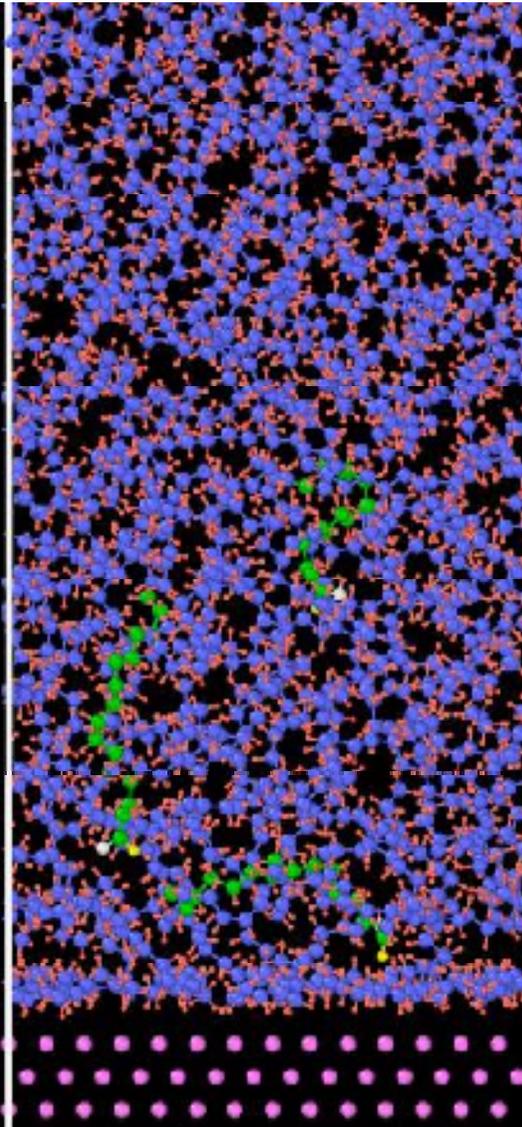


図 1: チェーンマッチング: 基油分子(曲線)と添加剤分子(○)のアルキル鎖長が異なると潤滑膜は不安定となる.

4) T. C. Askwith, A. Cameron, and R. F. Crouch, Proc. Roy. Soc. London, A 291 (1966) 500.

50年来の常識:  
縦の構造が大事



青: n-hexadecane (基油分子)

緑: palmitic acid (油性剤分子)

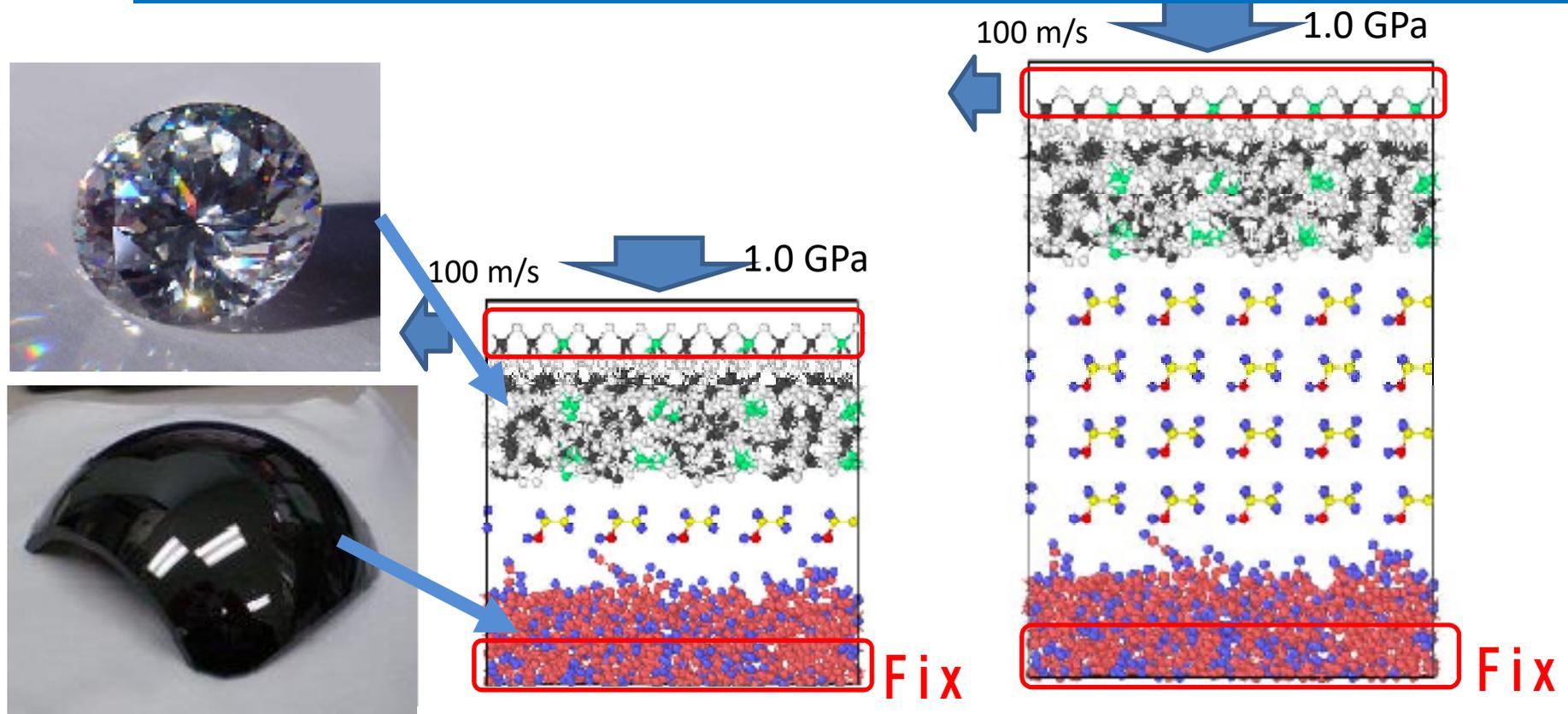
紫: Fe (固体原子)



小西君

## 油性剤の吸着過程の分子動力学解析

# 摩擦 × 化学反応の計算: この手法としては大規模系



上部に YSZ, 下部に水素含有 DLC を配置

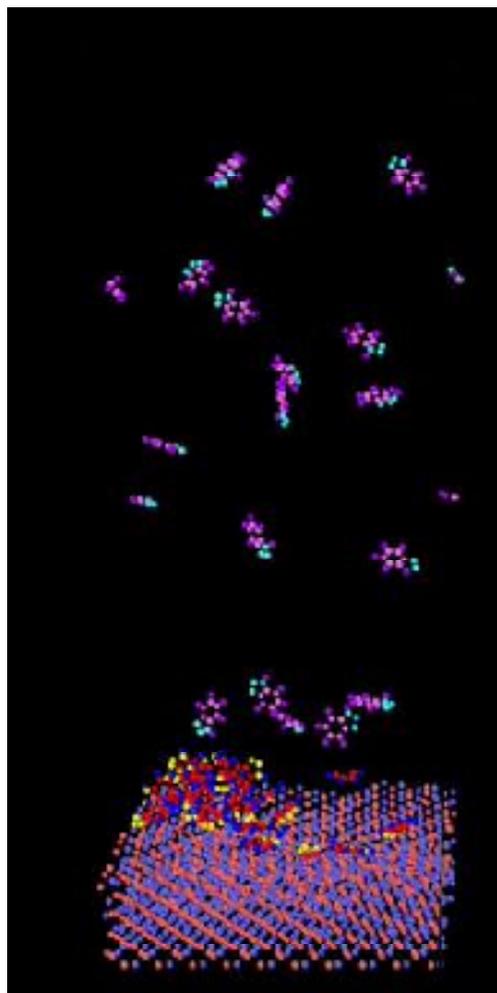
YSZ と DLC の間にエタノール分子を 25個, 50個, 100個, 150個, 200個  
配置した場合で摩擦シミュレーションを行う

摺動させない場合のシミュレーションも行い, 結果を比較する

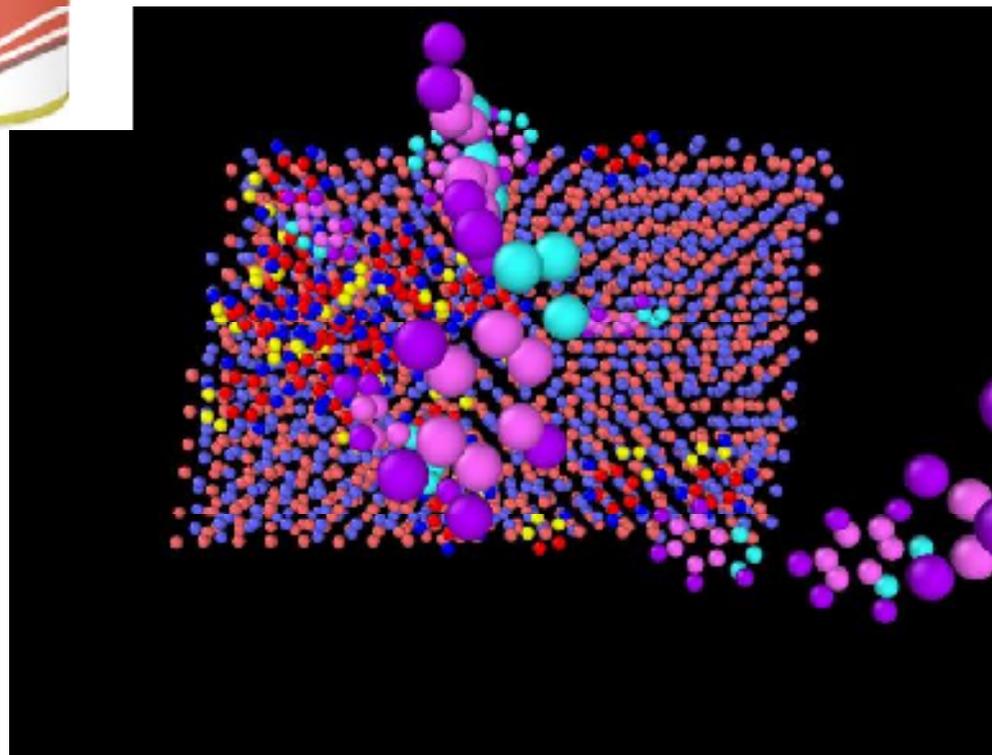
H. Akiyama, H. Washizu "Sliding friction of fully hydrogenated DLC surfaces using  
molecular dynamics", 6th World Tribology Congress (WTC2017), Beijing International  
Convention Center, Beijing, China (2017. 09.19). won "The Best Poster Award".



秋山君



赤● 紫● BTAの炭素原子



side-view

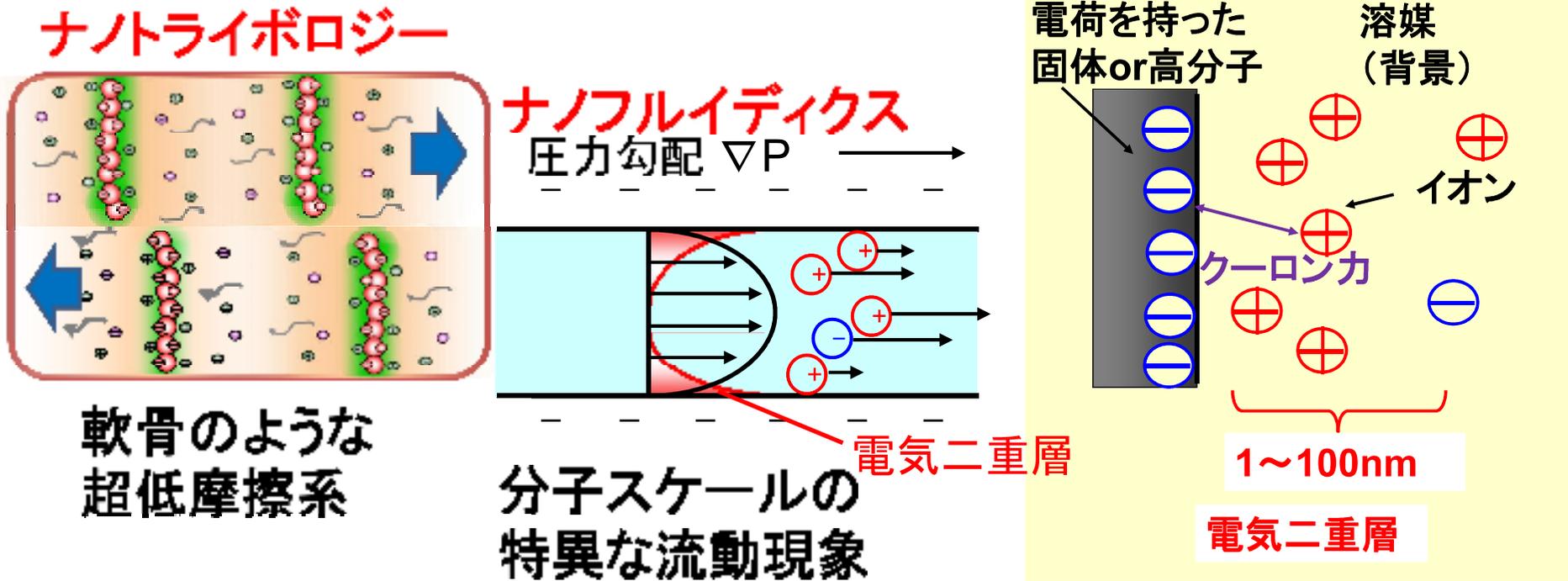
top-view



西川航平, 秋山博俊, 八木下和宏, 鷺津仁志, "銅腐食防止添加剤の液中吸着特性の分子動力学解析", トライボロジー会議 2017秋 高松, 香川, B15, (2017.11.15).

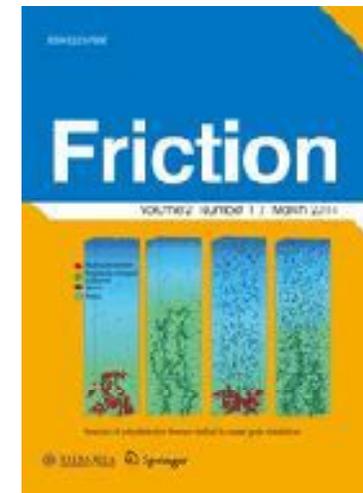
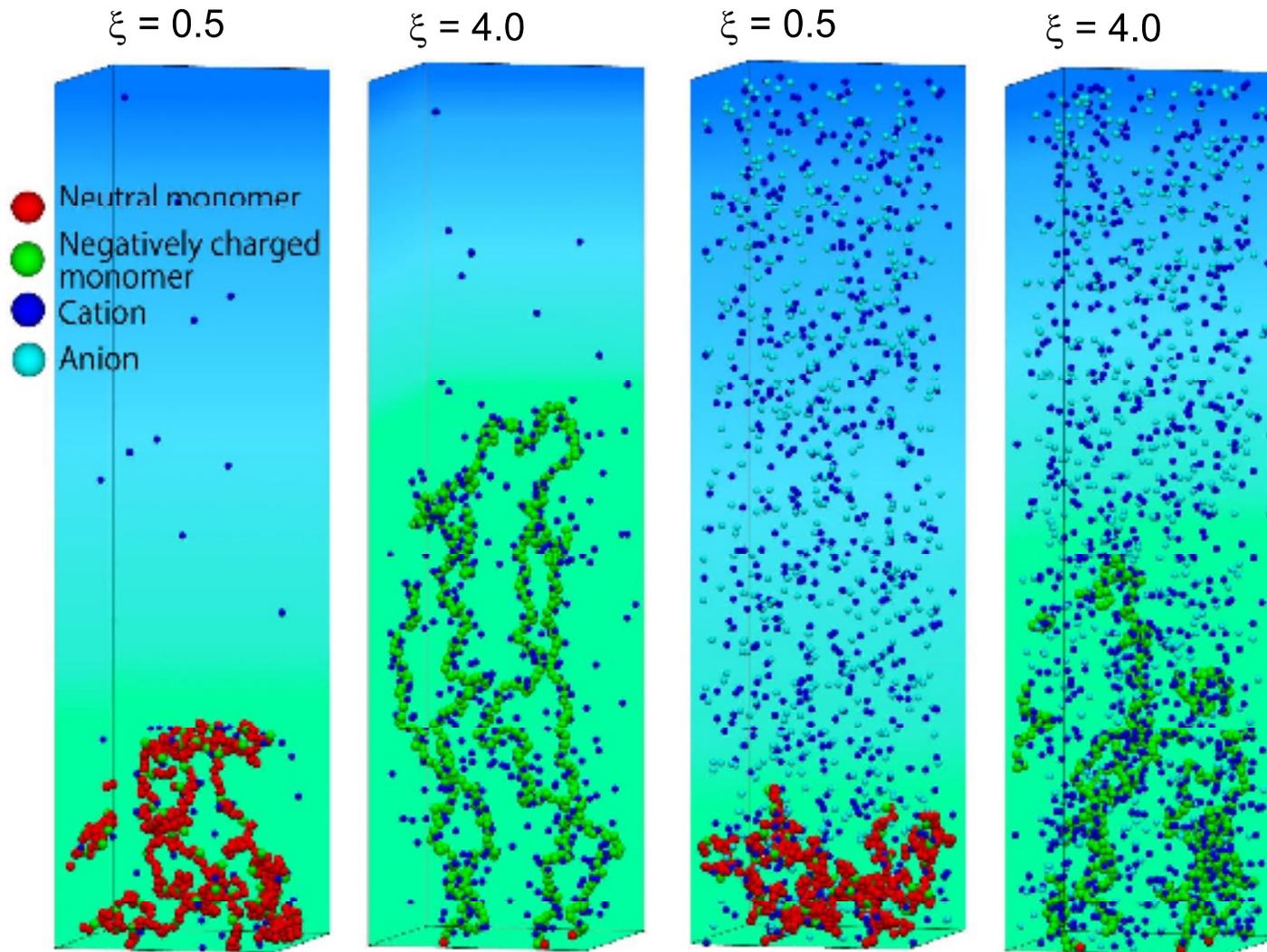
# ソフトマター固液界面の“クーロン(≒イオン)系”

56



イオン分布の不均一(疎密大)なクーロン系における流動・輸送特性を扱う 分子～流体レベルのシミュレータを作成

- ナノトライボロジー: 超低摩擦材料による損失低減
- ナノフルイディクス: 高効率分子輸送(流体・電気・熱変換)
- 電解液: 極低温, 大電流下の電池解析



H. Washizu, T. Kinjo, H. Yoshida,  
Friction, 2(1), 73 (2014)

# まとめ

---

- はじめに  
摩擦の原理は原子レベルから理解されつつある
- 分子シミュレーション  
分子シミュレーションは、①固体材料、②表面処理、③添加剤、④基油のすべてに適用可能
- 分子動力学とマクロ理論および実験との関係  
“〇〇性能を有する基油”などと適用対象を絞れば、現実的な、有効なツールとなる
- 原子スケールとマクロの連結  
今後の課題であるが、粗視化計算手法、マルチスケール計算手法が各種提案されており、少しずつ両者の溝は埋められつつある
- その他  
理学と工学に大きな違いはない  
分子シミュレーションを1年頑張ったら世界的な成果が得られる