

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

分子動力学法による高分子薄膜潤滑のシミュレーション

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-03-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 健太郎 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/574

分子動力学法による高分子薄膜潤滑のシミュレーション

田中 健太郎

Molecular dynamics simulation of polymer thin film lubrication

Kentaro TANAKA

Abstract

Lubrication by extremely thin liquid film has become very important in micro machine, magnetic storage device and so on. When the thickness of lubricant film is thinned to several nanometers, the conventional theories of lubrication cannot be used any more. Molecular dynamics simulation was carried out in the present study to investigate the characteristics of the thin lubricant film confined between solid walls. The model used in this simulation is composed of two solid walls and fluorocarbon polymer lubricant confined between them, where one of the walls is supporting a load and at the same time moving at constant velocity. Results indicate that the viscosity of confined lubricant film varied with the shear velocity, namely under low shear velocity, molecules are layered and the viscosity is high. On the other hand, under high shear velocity the temperature of the film increases, particularly at the center of the film, and the mobility of lubricant molecule is enhanced, which results in the decrease of the viscosity.

Key Words: Thin film lubrication, PFPE, Viscosity, Shear thinning, Molecular dynamics

1. はじめに

最近の加工技術の進歩により微小な機械要素を高精度で製作することが可能となり、マイクロマシンに代表されるような非常に小さな機械を作ることが可能になった。これに伴って微小な領域での物理現象の理解が重要になってきている。しかし、その代表長さが数ナノメートル程度であるような現象では、従来の連続体であることを仮定した理論をそのまま適用するのは難しく、個々の原子分子の大きさを考慮する必要がある⁽¹⁾。

コンピュータの主記憶装置として広く用いられている磁気記録装置(HDD)の直面している問題はまさにそのような領域にある。HDDでは回転する記録媒体上を磁気ヘッドが浮上走行して情報の読み書きを行う。この記録密度を向上するためにはヘッドと媒体の距離(浮上隙間)を小さくする必要がある。近年の高密度化、大容量化の要求に伴ってこの浮上隙間は年々減少し現在では10数nm程度に達している⁽²⁾。さらに小さくしたいという要求があるが、浮上隙間が10nm以下になると従来の完全浮上方式を維持することは極めて難しい。ヘッドと媒体の間欠的な接触あるいは常時接触することを許容したヘッドの設計が必要であると予想されている⁽³⁾。記録媒体基板にはフッ素系高分子の潤滑膜が塗布されておりヘッドが媒体に接触する際には、潤滑膜を介して基板と接触しゅう動する。潤滑膜の厚さは2nm程度で、これは潤滑剤分子が2~3分子層程度に相当する。つまり潤滑剤分子個々の大きさが無視できないような厚さであり、膜を連続体とみなすことはできない⁽⁴⁾。

このように極めて薄い潤滑膜がこれまでの摩擦、潤滑特性とは異なる性質を持つことを示すことが、原子間力顕微鏡や表面力測定装置を用いた実験により明らかにされつつある⁽⁵⁾。たとえば薄膜化に伴う粘性の増大、せん断速度の増加に伴う粘性の低下⁽⁶⁾、あるいはスティックスリップ振動の発生などが挙げられる⁽¹⁰⁾。これらの現象のメカニズムを明らかにすることは、薄膜による潤滑を行う上で重要である。しかし対象となる領域は分子スケールであり、極めて精密な測定が要求されることから十分な実験が行われているとは言いがたく、また実験結果の解釈も難しい。そこで計算化学的な手法を用いた実験結果の解釈、メカニズムの解明が試みられている⁽¹¹⁾。本研究では、分子スケールでの動的な現象を捉えるのに適した分子動力学法を用いたシミュレーションを行い、壁面間に挟まれたフッ素系高分子潤滑膜をせん断する場合の流動構造、摩擦力、粘性の変化等を調べた。壁面近傍での分子の構造化や分子の変形と粘性の関係、また膜の温度、せん断速度の影響を明らかにした。

2. 計算手法

2.1 分子動力学法 分子動力学法は粒子間に働く力をポテンシャル関数で表し、系を構成する n 個の粒子すべてについて運動方程式(1)を差分法により数値的に解き系の時間発展を追跡する。ポテンシャル関数は、AMBER 力場⁽⁴⁾を用いる。この力場は凝縮相での有機分子を扱うために設計されており系の全ポテンシャルエネルギー U は式(2)で表される。右辺第1項から第3項は、分子の内部構造に応じたポテンシャル関数であり、それぞれ結合距離、結合角、ねじれ角の変化に対応する。第4項は、非結合の分子間に働く van der Waals 力と Coulomb 力によるポテンシャル関数である。ここで Coulomb 力は Ewald 法⁽⁴⁾を用いて計算する。

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} r_i = -\nabla_i U(r_1 \dots r_n) \quad i = 1, n \dots (1)$$

m_i : 粒子 i の質量, r_i : 粒子 i の位置, U : ポテンシャルエネルギー

運動方程式の時間積分は Velocity verlet 法を発展させた多時間刻み幅法を用いている⁽⁴⁾。これは式(2)のように変化の速さの異なる複数の力が働くポテンシャル関数を用いる際に有用な差分法で、力の種類によって時間刻みを変えて時間積分を行うことができる。結合距離、結合角、ねじれ角の変化に対応するポテンシャルは 0.2fs, van der Waals 力と Ewald 実空間は 1.0fs, また、Ewald 波数空間は 3.0fs の時間刻みとした。表 1 にポテンシャルパラメータを示す。

$$U = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (2)$$

2.2 計算系 計算系は二つの固体壁面と潤滑剤分子で構成する。図 1 にスナップショットを示す。壁面は面心立方構造、ミラー指数 (111) の LJ 固体面とし、 11×11 個 ($31.15 \text{ \AA} \times 26.98 \text{ \AA}$), 上下に 5 層ずつ配置する。外側から 2 層は速度スケールリングによる温度制御を施し壁面を一定の温度に保つ。分子は磁気記録媒体等の潤滑剤として使用されているフッ素系高分子 PFPE ZDOL ($\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \text{CF}_2 (\text{OC}_2 \text{F}_4)_p (\text{OCF}_2)_q \text{OCF}_2 \text{CH}_2 \text{O}$, $p=q=5$) を用いる。実際に潤滑剤として用いられているのは $p=q=10$ 程度で分子量が約 2000g/mol の分子あるいはそれより大きい分子が主であるが、ここでは計算資源の制限から $p=q=5$, 分子量 1088g/mol とした。この分子を壁面の間に 27 本配置する。また計算領域境界の影響をなくすために、面方向に周期境界条件を課す。

2.3 計算手順 はじめに固体面は十分離れた位置に配置し、系全体に速度スケールリングを施して任意の温度にする。次に上側固体面に [001] 方向の速度 100m/s を与え、壁面間の距離が 34Å となるところまで押し下げる。この時の分子膜の密度は 1593 kg/m^3 となる。その後 180ps の間固体面を静止させた後、下側固体面を固定しつつ上側固体面に [100] 方向の速度を与えて潤滑剤分子膜をせん断する。このせん断過程を 2400ps 間行う。

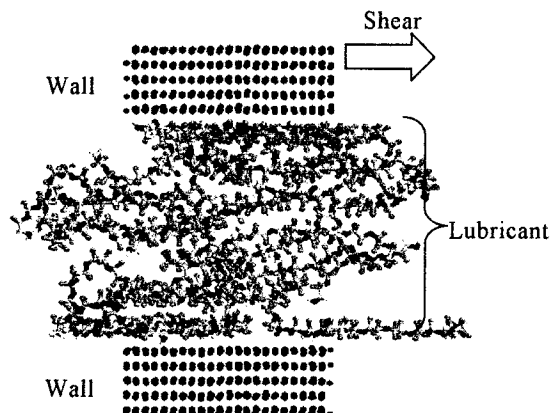


Fig. 1 Snap shot of a simulation cell

Table 1 Potential parameter list

Atom types			
C	carbon	H	hydrogen
O	oxygen in ethers	F	fluorine
HO	hydrogen in alcohols	W	LJ wall
OH	oxygen in alcohols		
Van der Waals parameters			
Atom	R_i [Å] [*]	ϵ_i [KJ/mol] [*]	mass [amu]
C	1.9080	0.4578	12.010
H	1.3870	0.0657	1.008
O	1.6837	0.7114	16.000
F	1.7500	0.2553	19.000
HO	0.0000	0.0000	1.008
OH	1.7210	0.8804	16.000
W	1.4160	31.385	195.100
Bond parameters			
Bond	K_r [KJ/mol Å ²]	r_{eq} [Å]	
C-C	1297.2	1.5260	
C-H	1422.8	1.0900	
C-F	1535.8	1.3800	
C-O	1339.1	1.4100	
C-OH	1339.1	1.4100	
OH-HO	2314.1	0.9600	
Angle parameters			
Angle	K_θ [KJ/mol radian ²]	θ_{eq} [deg]	
C-C-C	167.38	109.50	
C-C-H	209.23	109.50	
H-C-H	209.23	109.00	
C-C-F	209.23	109.00	
F-C-F	322.21	109.10	
O-C-F	209.23	109.50	
C-C-O	209.23	109.50	
O-C-O	669.54	101.00	
C-O-C	251.08	109.50	
O-C-OH	334.77	120.00	
C-OH-HO	230.15	108.50	
H-C-OH	209.23	109.50	
Torsion parameters			
Torsion	$V_n/2$ [KJ/mol]	γ [deg]	n
X-C-C-X	0.6509	0.0	3.0
X-C-O-X	1.6041	0.0	3.0
X-C-OH-X	0.6974	0.0	3.0
Charges			
Atom type	q [e]		
C/F2	0.3559		
CH2	-0.1100		
F	-0.1779		
H	0.0647		
O	0.0000		
OH	-0.2459		
HO	0.2265		
W	0.0000		
$* R_{ij} = R_i + R_j, \epsilon_{ij} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{1/2}$ $A_{ij} = \epsilon_j (R_{ij})^{12}, B_{ij} = 2 \epsilon_j (R_{ij})^6$			

3. 結果と考察

3.1 壁面間に挟まれた膜の流動構造 壁面間に挟まれた潤滑膜をせん断した場合の流動構造を示す。図2は壁面の温度を300Kに保ち、速度100m/sで上側の壁面を動かした場合の(a)数密度分布と(b)速度分布である。図中の実線と点線は、せん断開始後150psから300psと2250psから2400psまでのそれぞれ150ps間の時間平均である。図2(a)より分子は壁面近くに多く存在し、膜内部では約5 Åの間隔で層状に分布している。図2(b)より速度分布は膜中央付近でCouette流的に線形な速度勾配となる。壁面近くでは厚さ方向にほとんど変化せず、壁面の速度にほぼ一致している。これは壁面近くでは多くの分子が壁面に吸着するため密度が高く流動性が低い状態にあり、比較的密度の小さい中央付近の分子層は流動性が高い状態にあることを示している。150psから300psと2250psから2400psの分布を比較すると、数密度分布では中央付近でのピークにおいて山が高くなり谷が深くなる。つまり層状化の傾向が強くなる。また速度分布では下側壁面と壁面近傍の分子との速度の差、スリップ量が減少している。このように膜の流動構造は時間の経過とともに変化する。

せん断開始からの流動構造の時間変化を捉えるために、図3(a)：上下壁面付近のスリップの時間変化（実線が上側壁面、点線が下側壁面付近の分子の速度）、図3(b)：膜中央付近の速度勾配の時間変化を示す。せん断開始から500psまではスリップ、速度勾配ともに変化が激しく、初期構造から膜内の構造が大きく変化していることを示している。図3(c)はこの時に上側固体壁に働く摩擦力（壁を100m/sの等速で動かすのに必要な力）の変化を示している。構造が変化している間は比較的大きな値をとり、その後は減少しほぼ一定の値で変化する。これは初期構造から緩和する過程で、潤滑膜が壁面に圧縮された固体的な初期状態からせん断によって分子の移動を繰り返して、よりせん断抵抗の低い状態に遷移していくためと考えられる。

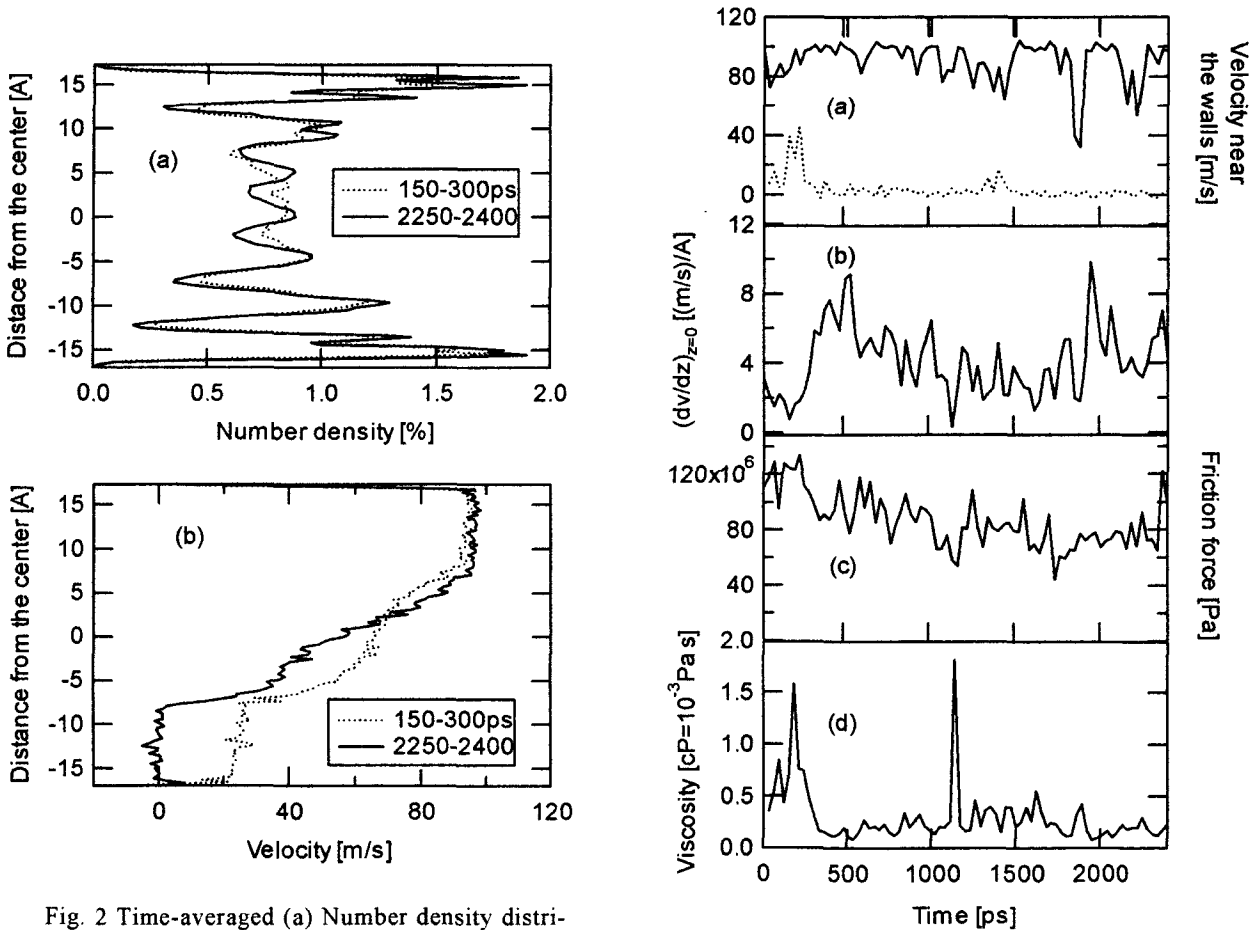


Fig. 2 Time-averaged (a) Number density distribution, (b) Velocity distribution at 100m/s

3.2 粘性係数の計算 一般に固体面間に挟まれた膜の粘性係数は、膜内の流れを Couette 流とみなし速度勾配をずり速度 (V/D) で代表した式(3)を用いて計算される。

$$\eta_{eff} = \frac{F}{A} \left/ \left(\frac{V}{D} \right) \right. \dots\dots\dots (3)$$

F: 摩擦力, D: 壁面間隔, A: 面積, V: 速度

このような粘性 η_{eff} は見かけの粘性係数(effective viscosity)と呼ばれる⁽⁴⁰⁾。しかし図 2 から明らかなように分子の層状化や壁面近傍への吸着などにより膜内で分子は不均一に存在しており、速度分布も線形ではない。またスリップ等が生じていることもある。そのためずり速度は必ずしも速度勾配と一致しない。そこで、ここでは膜中央付近の速度勾配を用いて粘性を計算する。つまり膜中央付近の粘性係数で膜の粘性を代表する。このとき粘性係数は式(4)で計算される。

$$\eta = \frac{F}{A} \left/ \left(\frac{dV}{dZ} \right)_{z=0} \right. \dots\dots\dots (4)$$

速度勾配 $(dV/dZ)_{z=0}$ は、膜の中心から $\pm 5\text{\AA}$ (膜厚の 30%) の範囲の速度分布から、最小二乗法により決定する。図 3(d) に式(4)を用いて計算された粘性係数の時間変化を示す(ただし、図3内のグラフはいずれも 30ps 毎の時間平均)。初期構造緩和の過程では大きな値を持つが、その後は急激に減少しほぼ一定の値に落ち着いて変化している。ただし速度勾配の変化はばらつきが大きいので、速度勾配が小さく見積もられた場合には、1200ps 付近のように急に大きな値になってしまうこともある。

3.3 粘性係数の速度依存性 粘性係数の速度依存性を調べる。図 4 はせん断速度を 10,20,50,100,200m/s とした場合の摩擦力、速度勾配、粘性係数を示す。粘性係数の変化が定常に達していると考えられるせん断開始後 2100ps から 2400ps までの 300ps 間の時間平均である。せん断速度の増加にともなって摩擦力、速度勾配ともに増加する。しかし速度勾配がほぼ線形に増加しているのに対して摩擦力はせん断速度が速くなるほどその増分が小さくなる。その結果、式(4)より計算される粘性係数は、せん断速度の増加とともに急激に減少する。このような傾向は表面力測定装置(Surface force apparatus)を用

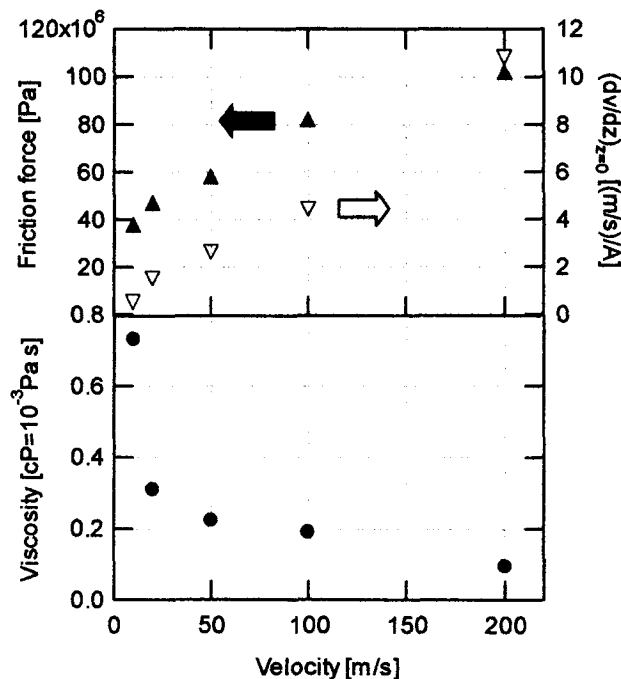


Fig. 4 The velocity dependence of friction force, $(dv/dz)_{z=0}$ and viscosity

いた実験等⁹⁾あるいは分子動力学法を用いた数値計算¹⁰⁾でも得られており Shear thinning と呼ばれる現象である。これまでの研究では薄膜の粘性が Shear thinning を示す原因として、分子の構造、並び方などとの関係が指摘されている¹¹⁾。ここでは特に本研究が扱う高分子膜において Shear thinning が生ずるメカニズムについて詳しく調べる。

3.4 膜の温度上昇 図5はせん断速度と膜の温度の関係を示す。ここで個々の原子の温度は、原子の速度からその原子が属する分子の重心の速度を引いた値を熱速度として計算する。また膜の温度とは膜内のすべての原子の温度の平均値とした。せん断速度に比例して膜の温度が上昇している。これはせん断による運動エネルギーが膜に注入されていることを示している。図6はせん断速度 10m/s~200m/s の場合の膜内の温度分布を示す。10, 20m/s の場合は、壁面近くで 10K 程度の温度上昇が見られるものの膜内ではほぼ 300K で一定であり、壁面の温度に一致している。50m/s 以上の場合は、膜の中央付近での温度の上昇が見られる。さらに 200m/s の場合には膜中央付近を頂点とした山状の温度分布となる。頂点の温度は 450K を超えており、壁面近くでも 350K の温度に達している。膜の中央付近の温度が高くなるのは壁面近傍の分子が壁面からの相互作用引力によって運動を拘束されるのに対して、膜の中央では壁面からの作用が弱く比較的自由に運動することが可能で熱の散逸が起こりやすいためと考えられる。

3.5 粘性係数の温度依存性 図7は粘性係数と膜の温度の関係を示す。図中の黒丸は壁面の温度を 300K で保ち、せん断速度を 10m/s~200m/s とした場合の粘性係数である。一方、白丸はせん断速度 20m/s で壁面の温度を 250K~450K とした場合の粘性係数を示している。いずれの場合も横軸は膜の温度である。白丸では壁面の温度と膜の温度はほぼ等しいが、黒丸では図5, 6にあるように膜の温度はせん断速度に応じて変化するので、膜の温度は壁面の温度(300K)に一致しない。せん断速度の増加によって膜の温度が上昇する場合(黒丸)は粘性係数が急激に減少する。これに対して壁面の温度上昇によ

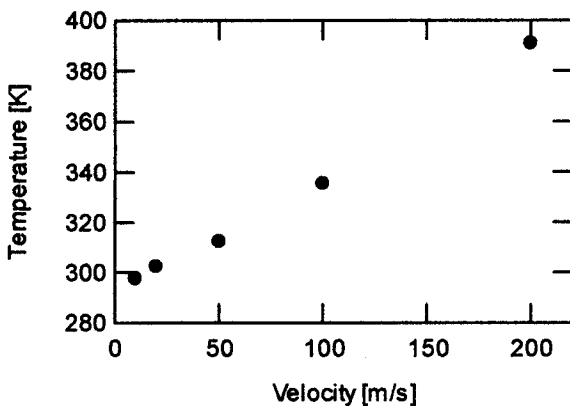


Fig. 5 The velocity dependence of the temperature of film

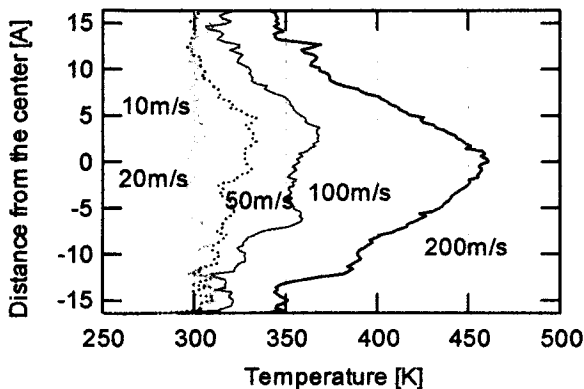


Fig.6 Temperature distribution for various velocity

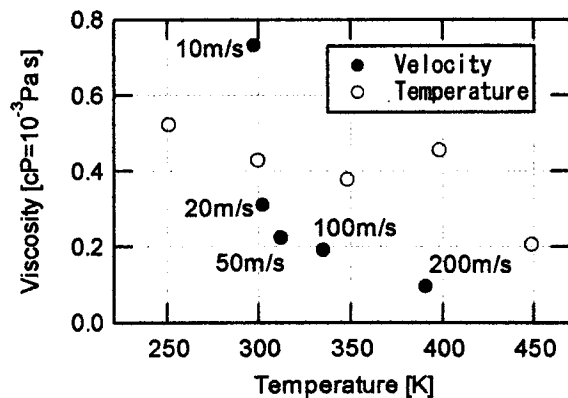


Fig. 7 The temperature dependence of the viscosity at 300K(wall temperature) for various velocity and at 20m/s for various wall temperature

って膜の温度が上昇する場合（白丸）も粘性係数は低下する傾向にあるが、その影響は小さい。膜の温度上昇の程度が同じでも、せん断速度の増加による場合と壁面の温度上昇による場合とでは粘性に及ぼす影響が異なる。

3.6 層状構造 せん断速度および壁面温度による膜の温度変化が膜の流動構造に及ぼす影響を調べる。図 8(a)は壁面温度 300K でせん断速度 20m/s, 100m/s および 200m/s の場合の膜内の数密度分布、図 8(b)はせん断速度 20m/s で壁面温度が 300K, 350K および 400K の場合の膜内の数密度分布をそれぞれ示す。図 8(a)よりせん断速度が速くなると膜中央付近での山と谷の差が小さくなる、つまり層状化の傾向が弱くなる。膜中央付近では流動性が高く熱振動が激しいために（図 6）、分子の層状化が起こりづらくなっていると考えられる。しかし一方で図 8(b)より壁面温度により膜の温度が変化する場合は、膜の層状構造の差はほとんどみられない。この場合の膜内の温度分布を図 9 に示す。図 6 の場合に見られたような局所的な温度の分布はなく、膜全体が壁面の温度にほぼ一致した分布となっている。この結果から特にせん断速度の増加による膜中央付近での局所的な温度上昇が膜の層状構造に影響を及ぼしていると言える。

3.7 分子の変形運動 せん断速度、壁面温度による膜の温度変化が潤滑膜分子の変形運動に及ぼす影響を調べる。せん断場での膜分子の変形運動を調べるために、分子の回転半径を計算する。回転半径 R_g は分子の質量の拡がりを表す指標で、式 (5)で計算される。

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i}} \dots\dots\dots (5)$$

m_i : 原子 i の質量, r_i : 原子 i の分子の重心からの距離

図 10 に 20m/s, 100m/s および 200m/s の場合の R_g の時間変化を示す。(a)は R_g のせん断方向成分 R_{gx} , (b)は紙面に垂直な成分 R_{gy} , (c)は壁面に垂直な成分 R_{gz} である。20m/s の場合はどの方向の成分も変化はゆるやかであり初期構造の

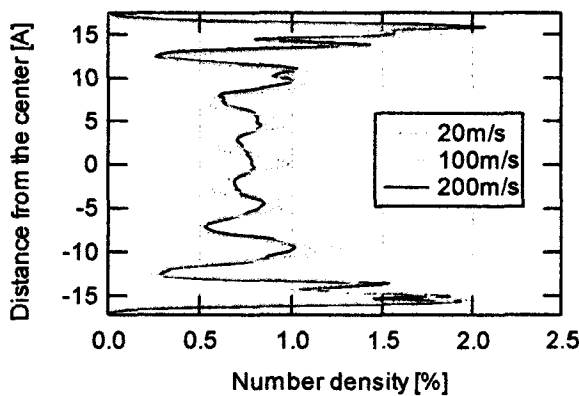


Fig. 8(a) Number density at 20m/s, 100m/s, 200m/s

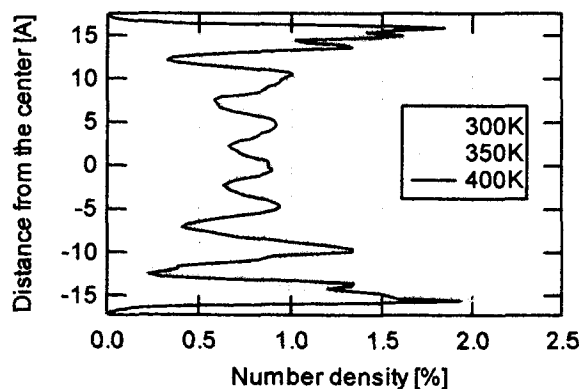


Fig. 8(b) Number density at 300K, 350K, 400K

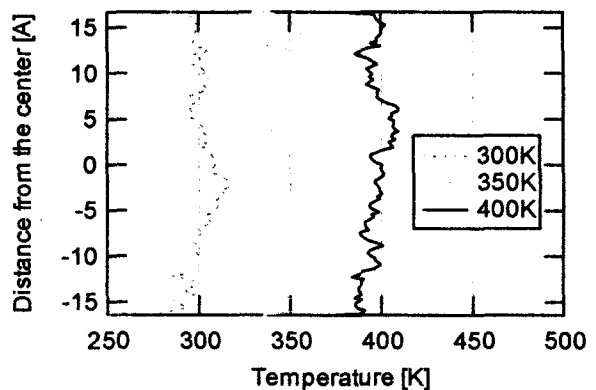


Fig.9 Temperature distribution for various wall temperature

緩和の後(500ps以降)はほとんど変化しない。それに対して100m/s,200m/sとせん断速度が速くなると Rg_x の変動が大きくなり, Rg_y も Rg_x に付随して変動が大きくなる。これはせん断方向に分子が伸縮していることを意味している。せん断による運動エネルギーの増加によって個々の原子の並進運動、熱振動に加えて分子の伸縮運動が励起されていることが分かる。これに対して壁面の温度変化によって膜の温度が上昇する場合(図11)は、膜の温度によらず分子の変形運動はゆるやかで、膜の温度による差もほとんどない。膜の層状構造と同様に、特にせん断により運動エネルギーが増加した場合に分子の伸縮運動が励起されていると言える。

4. 結論

分子動力学法を用いて、壁面間の狭いすきまに挟まれた高分子膜をせん断するシミュレーションを行い、以下の結論を得た。

- (i) 壁面間に挟まれた膜分子は層状に配列する。特に壁面近傍では密度が高く、固体的な状態にある。一方で膜中央付近では密度が低く、分子は比較的自由に運動することが可能で、流体的な速度勾配をもつ。
- (ii) せん断速度が増加すると、膜中央付近での局所的な温度上昇とそれに伴う層状構造の乱れ及び分子の伸縮運動が励起される。粘性係数は急激に減少する。
- (iii) 壁面の温度が上昇すると、膜全体で均一に熱振動が励起されるが、層状構造の乱れ、分子の伸縮運動は起きない。粘性係数は緩やかに減少する。

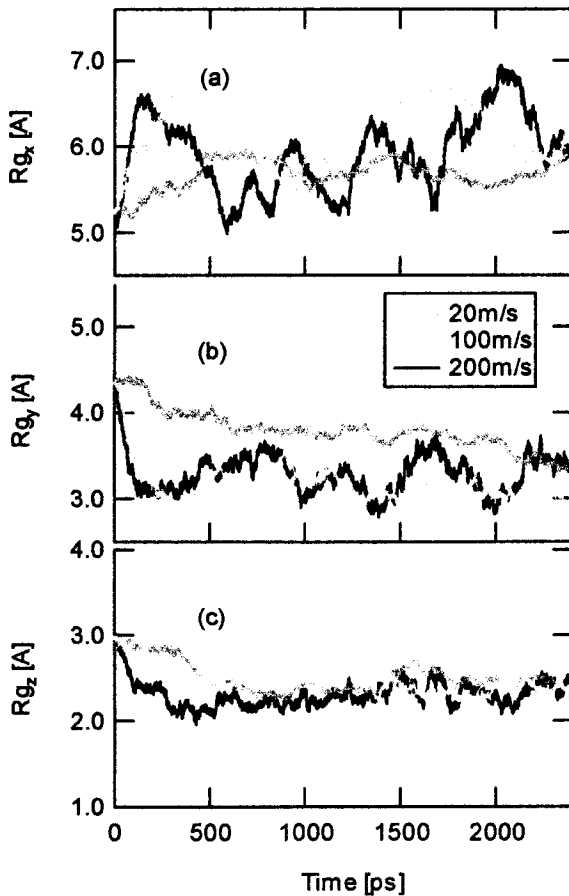


Fig. 10 The radius of gyration of the molecules (a) in sliding direction, (b) lateral to the sliding direction (c) normal to the wall at 20m/s, 100m/s and 200m/s

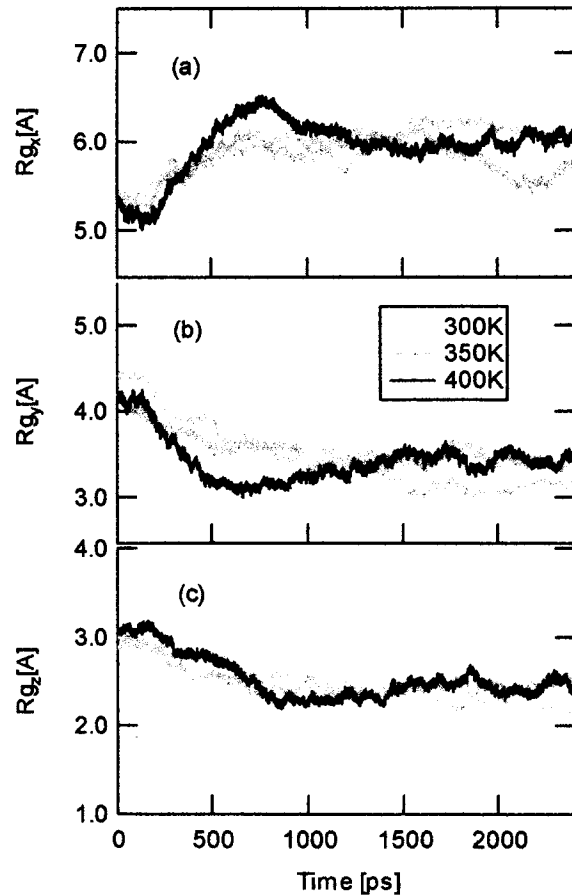


Fig. 11 The radius of gyration of the molecules (a) in sliding direction, (b) lateral to the sliding direction (c) normal to the wall at 300K,350K,400K

文献

- (1) 松岡, 加藤, 分子オーダーの流体潤滑膜厚さの測定, *トライボロジスト*, 41 (1996), 427-434
- (2) Matsuoka, H., Kato, T., Discrete Nature of Ultrathin Lubrication Film between Mica Surfaces, *ASME J. Tribology*, 118 (1996), 832-838
- (3) 三浦, ハードディスクにおけるトライボロジー技術の進展, *トライボロジスト*, 47 (2002), 139-144
- (4) Talke, F. E., A review of 'contact recording' technologies, *Wear*, 207 (1997), 118-121.
- (5) Yanagisawa, M., Sato, A. and Ajiki, K., Lubricant Design for Contact Recording Systems, *IEICE Trans Electron*, E81-C (1998), 343-348
- (6) Granick, S., Motions and Relaxations of Confined Liquids, *SCIENCE*, 253 (1991), 1374-1379
- (7) Bhushan, B., Kulkarni, A. V. and Koinkar, V. N., Microtribological Characterization of Self-Assembled and Langmuir-Blodgett Monolayers by Atomic and Friction Force Microscopy, *Langmuir*, 11 (1995), 3189-3198
- (8) Alsten, J. V., Granick, S., Molecular Tribometry of Ultrathin Liquid Films, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988), 2570-2573
- (9) Carson, G., Hu, H., and Granick, S., Molecular Tribology of Fluid Lubrication: Shear Thinning, *STLE Trib. Trans.*, 35 (1992), 405-410
- (10) Luengo, G., Israelachvili, J., Granick, S., Generalized effects in confined fluids: new friction map for boundary lubrication, *Wear*, 200 (1996), 328-335
- (11) 小池, ナノスケールでの摩擦・潤滑シミュレーション(1)(2), *トライボロジスト*, 43 (1998), 683-688
- (12) Cornell, W. D., Kollman, P. A. et al. A second Generation Force Field for the Simulation of Protein, Nucleic Acids, and Organic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), 5179-5197
- (13) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquid*, (1987), Oxford
- (14) 古明地, PEACHによる生体分子シミュレーション(1) 原理と方法 第三版, 産業技術総合研究所, (2000)
- (15) Stevens, M. J., Mondello, M. et al Comparison of shear flow of hexadecane in a confined geometry and in bulk, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997), 7303-7314