

Title	Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Confined Ultrathin Films under Shear(Abstract_要旨)
Author(s)	Koike, Asako
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1999-05-24
URL	http://hdl.handle.net/2433/181432
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名 小池麻子
 学位(専攻分野) 博士 (理学)
 学位記番号 論理博第1364号
 学位授与の日付 平成11年5月24日
 学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当
 学位論文題目 Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Confined Ultrathin Films under Shear
 (摺動下における超薄膜の非平衡分子動力学シミュレーション)

論文調査委員 (主査) 教授 郷 信広 教授 加藤重樹 教授 広田 襄

論文内容の要旨

近年のSFA (Surface Force Apparatus) やFFM (Frictional Force Microscope) などの高精度測定機器の開発により原子・分子レベルでの摩擦測定が可能となり、超薄膜化によって分子が特徴的な挙動を示すことや、分子構造のわずかな違いによって摺動特性が変わることが明らかにされてきた。しかし、摩擦・潤滑現象は複雑であり、これらの測定結果のみからそのメカニズムを解釈することが困難である。そこで申請者は閉じ込められた系での摺動特性、及びその分子構造依存性を非平衡分子動力学法によりシミュレーションし、そのメカニズムについて検討した。

最初に申請者は、秩序性の高いLB (Langmuir-Blodgett) 膜について、300 K、スライダ速度 100 m/s の摺動シミュレーションを行った。ここでは比較的広く摩擦の実験が行われているパーフロロカルボン酸、セミフロロカルボン酸、脂肪酸のLB膜について、SiO₂の基板とスライダに閉じ込められた系を検討した。LB膜を構成する分子がパーフロロカルボン酸の場合とセミフロロカルボン酸の場合、脂肪酸の場合のそれぞれ約2倍と3-4倍の摩擦係数を示すこと、また、脂肪酸の主鎖の炭素数が12-20の場合は摩擦係数は鎖長に依存せず一定であり、これらの結果は、SFA、FFM、往復摺動試験機の実験結果とも定性的に一致していた。更に、パーフロロカルボン酸、脂肪酸の摩擦係数の違いを明らかにするべく数種類のシミュレーションを行った結果、パーフロロカルボン酸は主に1-4の van der Waals 力が高摩擦の原因となっていることが明らかになった。また、これらのシミュレーション結果では、摺動下での系のポテンシャルエネルギーの揺らぎから平衡状態での系のポテンシャルエネルギーの揺らぎを差し引いたものに摩擦力がほぼ比例した。このことは、スライダが動く際の膜構造変形に必要なエネルギーが摩擦エネルギーとして供給されなければいけないことから、摩擦力の支配的要因になることを示唆しており、膜構造変形に要するエネルギーが大きい程、摩擦力及び摩擦係数が大きくなると結論できる。

次に申請者は、液体超薄膜の一般的な摺動挙動を明らかにするため、最も単純な構造を有するn-アルカン (主鎖の炭素数: 6-80) 2.5-3.0 nm の超薄膜を金属平面に閉じ込めた系について500 K、0.1 Mpa と100 Mpa の2種類の圧力下でスライダ速度 10-200 m/s の摺動シミュレーションを行った。その結果、高圧でスライダもしくは基板表面と内側の液膜の間で面間スリップが起き、ずり応力は分子の長さに依存しなかった。一方、低圧ではC₈₀H₁₆₂以外は面間スリップは起きず、液膜内での層間スリップは長い分子のときだけが起り、ずり応力は分子長が長くなる程大きくなった。また、面間、層間スリップが起るとずり応力の速度依存性がなくなり、スリップ部分では他の部分よりも大きい温度上昇を示した。

以上の結果は、スライダや基板が内側の液膜へ加え得る面間最大応力と液膜の分子層が隣接する分子層へ伝達でき得る層間最大応力が存在していることを示している。即ち、層間最大応力と面間最大応力よりも均一なずり速度を形成するために必要なずり応力 (粘性とずり速度の積) が小さければ、これらのスリップは起きず、そうでない場合、層間最大応力が小さければ層間スリップを、面間最大応力が小さければ面間スリップを起こすと結論できる。

最後に申請者は、現在磁気ディスク用潤滑剤として広く使われているフッ素系ポリエーテル: Krytox 型 (側鎖型), Fomblin Y 型 (側鎖型), Demnum 型 (直鎖型), FomblinZ 型 (直鎖型) の摺動挙動について、Ni 平面に 2.0-2.5 nm 程度の膜

厚で閉じ込められた系を用い 300 K, 1-400 m/s のスライダ速度で摺動シミュレーションを行った。また、平面の影響を調べるため、SLLOD アルゴリズムを用いたクエット流 (以下、バルクの系と略す) で、閉じ込められた系と同じずり速度を形成し、その挙動を調べた。その結果、閉じ込められた系でもバルクの系でもずり速度の増大に伴い粘度 (=ずり応力 / ずり速度) が減少する shear thinning が観測された。従来、薄膜化することにより平面の影響で shear thinning の減少率が大きくなると考えられていたが、閉じ込められた系とバルクの系はその減少率もほぼ同じであった。「閉じ込められた系の Krytox 型と Demnum 型の粘度及び shear thinning の減少率は SFA の実験結果に定性的に一致していた。また、バルク状態では殆ど同じ粘度を示す分子量を持つ Krytox 型 (側鎖型) と Demnum 型 (直鎖型) において、もしくは、同じ主鎖炭素数を持つ Krytox 型と Demnum 型においては、閉じ込められた摺動下では Demnum 型の方が粘度が大きくなり、ずり速度を持つバルクの系ではその差は小さくなった。しかし、SFA の実験で観測されるような閉じ込められた系の粘度がバルクの系の粘度の数十倍に増大するという結果は観測されなかった。更に、各ポテンシャルエネルギーとずり応力に関してスライダ移動距離を関数としてパワースペクトルを解析した結果、Demnum 型について Krytox 型よりもスライダと膜との層間のエネルギーの変化とずり応力の変化の相関が大きく、これらの粘度 (ずり応力) の違いはスライダ及び基板と膜との界面部分で主に生じていると推測される。

一方、エーテル結合を多く含む Fomblin Y (側鎖型) と Fomblin Z (直鎖型) に関しては、同じ主鎖原子数の場合、閉じ込められた系の摺動下の粘度に大きな差は見られなかった。Demnum 型の方が Krytox 型よりも摺動方向へ分子が並び易い傾向を示したが、Fomblin Y 型と Fomblin Z 型では殆ど差が見られなかった。以上のことは、基本的には側鎖の存在によって閉じ込められた摺動下での粘度は低下するが、エーテル結合の増加で分子がフレキシブルになると側鎖の影響が薄れることを示している。更に、申請者は側鎖の影響に関し、アルカン分子や semicrystallite のパーフロロアルカン分子では、パーフロロエーテル液膜と逆の傾向 (側鎖のずり応力 or 粘度が直鎖のそれより大きい) を示すことから、側鎖が動きやすくなる自由度を作るか、からみ合う原因になるかは、分子の構成原子の種類、相状態に微妙に依存することを示した。更に、申請者はずり速度の増大に伴う粘度の減少を示す shear thinning の原因について、原子とその周りの原子との相互作用のスライド距離依存性を計算することにより検討し、スライダ速度が速い程、分子が動くべきポテンシャル表面の粗さに関して短い周期の変化が減り、長い周期の変化が増加することを示した。このことより、分子が一定の距離動くために必要なエネルギーが、この相互作用の変化により低下することが shear thinning の原因の一つであると結論した。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、超薄膜の摺動挙動を非平衡分子動力学シミュレーションにより解析した研究であり、主論文の内容は三つに分かれている。第一部は LB 膜の摩擦について、第二部は n-アルカンの超薄膜の摺動について、第三部はパーフロロエーテルの超薄膜とバルク状態の摺動についての研究である。

第一部では、申請者は、パーフロロカルボン酸、セミフロロカルボン酸、脂肪酸の SiO₂ に閉じ込められた系の摩擦について実験結果と定性的に計算結果が一致することを示したのち、これらの摩擦係数の違いについて解析した。その結果、パーフロロカルボン酸が脂肪酸に比較して摩擦力が大きいのは、主にパーフロロカルボン酸の 1-4 の van der Waals 力が原因となることを見出した。有機薄膜の摩擦に関して実験結果と計算結果を定性的な比較は、今まで行われていなかったことであり評価できる。更に、熱揺らぎ分を取り除いた系のポテンシャルエネルギーの揺らぎと摩擦力が比例関係にあることを示し、LB 膜の摺動においては、スライダを動かす際の分子の歪みに必要とされるエネルギーが摩擦力の大きさに直接影響を及していると指摘した。また、これらの分析をもとに、パーフロロカルボン酸の低摩擦化の指針を示した。これらの摩擦メカニズムの解明、及び、分子構造と摩擦との関係を分析した点はこれまでに行われてきた同様の研究にはないもので、大きく評価できる。

第二部で申請者は、n-アルカンを用いての閉じ込められた超薄膜の一般的な摺動挙動を検討した。その結果、スライダや基板が内側の液膜へ加え得る面間最大応力と液膜の分子層が隣接する膜内側の分子層へ伝達でき得る層間最大応力が存在していることを示した。そして、層間最大応力と面間最大応力よりも均一なずり速度を形成するために必要なずり応力 (粘性とずり速度の積) が小さければ、これらのスリップは起きず、そうでない場合、層間最大応力が最も小さければ層間スリップを、面間最大応力が最も小さければ面間スリップを起こすことを見出した。高速の実験では界面でスリップが起きている

ことは予想されていたが、粘度を算出する際に考慮することができないことが問題となっていた。スリップを起こす条件を具体的に明らかにしたことは評価できる。

第三に申請者は、潤滑剤として広く使われているフッ素系ポリエーテル薄膜の摺動挙動および粘弾性について検討した。また、スライダー及び基板の二平面に閉じ込められたことによる影響を調べるため、SLLOD アルゴリズムを用いたクエット流（以下、バルクの系と略す）で、閉じ込められた系と同じずり速度を形成し、その挙動を調べた。その結果、shear のないバルクの系で同じ粘度をもつ分子でも、薄膜の摺動下では側鎖型の分子の粘度（ずり応力）は直鎖型の分子よりも小さくなること、更に、この傾向は二平面に閉じ込められた系で顕著になることを示した。また、エーテル結合が多いフレキシブルな分子では側鎖の影響は小さくなり、上記のような傾向は示さないことを見出した。更に、申請者は、分子の並び易さ、及び、各ポテンシャルエネルギーの時間変化のパワースペクトルとずり応力のパワースペクトルの相関係数などから、側鎖による影響が出る原因について検討した。その結果、直鎖型の分子は摺動方向に並びやすいのに比べ、側鎖型の分子は側鎖の存在により分子が摺動方向に並びにくくなり、スライダーの動きが膜全体に影響を及ぼすことができなくなることを見出した。また、申請者はアルカンや semicrystallite のパーフロロアルカンの実験結果と比較し、側鎖が動きやすくなる自由度を作るか、からみ合う原因になるかは、分子の構成原子の種類、相状態に微妙に依存することを示した。分子構造が摺動特性に与える影響について細かく分析している点と、ノイズとして処理されがちな摩擦力、ポテンシャルエネルギーの揺らぎについて意味を見出している点は高く評価できる。更に、申請者はずり速度の増大に伴う粘度の減少を示す shear thinning の原因について、原子とその周りの原子との相互作用のスライド距離依存性を計算することにより検討した。その結果、分子が動くべきポテンシャル表面の粗さに関して、スライダー速度が速い程、短い周期の変化が減り長い周期の変化が増加することを示し、分子が一定の距離動くために必要なエネルギーが、この相互作用の変化により低下することが shear thinning の原因の一つであると結論した。Shear thinning については、長い間論じられていながら、その原因を具体的な数値をもって示すことができずにいたことから、この数値的な解析は評価できる。

以上の研究結果は、摩擦・潤滑現象を原子・分子レベルで理解するために重要な貢献をしており、本論文は博士（理学）の学位論文として価値があるものと認めた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心に、参考論文の内容、ならびにこれらの関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。