

# 主論文の要約

論文題目 薄膜潤滑現象の粗視化分子動力学解析のためのモデル構築に関する研究

(Study on modeling for coarse-grained molecular dynamics analysis of thin film lubrication)

氏名 小林 敬之

## 論文内容の要約

本研究は、薄膜潤滑現象を対象とした分子動力学シミュレーションを行うための潤滑剤分子および固体表面の粗視化モデル構築法を提案し、さらに、構築したモデルを用いてナノ厚さ液体潤滑膜のせん断特性を解析することを目的としている。

情報・精密機器の性能向上への要求とナノテクノロジーの発展は密接に関係している。例えば、ナノテクノロジーの恩恵を受けてナノメートルのスケールにおけるトライボロジー（ナノトライボロジー）の研究が進展し、ナノトライボロジーはナノテクノロジーを応用した情報・精密機器の性能向上に貢献している。ナノ厚さ液体膜の潤滑現象はナノトライボロジー現象の一つであり、代表的な実用例としてハードディスクドライブ（HDD）が挙げられる。

情報化社会において、HDDには大きな記憶容量と高い信頼性が求められており、今後もこの要求は続くと予測されている。HDDでは、高速回転するディスク上のヘッドでデータの読み書きを行う。このヘッドとディスクの相対運動に関わる領域をヘッドディスクインターフェース（HDI）と呼ぶ。HDDの記憶容量向上のために、HDIにおいてはヘッドとディスク間のすきまを狭小化する必要があり、現在、このすきまは数ナノメートル以下に達している。ヘッドとディスクの固体接触を防ぐために、厚さ1-2 nmのperfluoropolyether (PFPE) 液体潤滑膜がディスク表面に塗布されている。外乱によりヘッドとディスクが接触するとき、潤滑膜は固体二面間に閉じ込められてせん断を受ける。潤滑膜がせん断によって減耗した場合、固体接触防止の役割を維持することが困難になり、HDDの動作安定性に悪影響が及ぶ。そのため、潤滑膜のせん断特性を解析し、その知見を潤滑剤の耐久性向上に活かすことにより、HDDの信頼性向上に貢献することができる。

二つの固体表面によってナノメートル程度のすきまに閉じ込められた液体膜は、分子の構造化や緩和時間の増加といった、バルク状態の液体とは異なる特性を示す。これらの特

微的な特性は分子個々の挙動と密接に関連しているため、ナノ厚さ液体潤滑膜のせん断現象解明には分子レベルかつ動的な解析が重要である。数多くの実験的手法によりナノ厚さ PFPE 液体膜の潤滑特性に関する研究が行われてきたが、時間・空間分解能の不足により分子レベルでの現象解明は困難であった。一方、分子動力学 (MD) シミュレーションは、個々の分子の位置や速度、姿勢を時系列に沿って直接取得することができるため、分子レベルでの現象解明のために有効な手段である。

HDI における潤滑現象は、すきま方向がナノメートルのスケールであるのに対し、接触面の広さはマイクロメートルのスケールである。大きなスケールを対象にした MD シミュレーションを行う場合、多数の分子の挙動を計算する必要があるため、計算コストが高くなる。そのため、シミュレーション領域内に原子を配置して分子をモデリングする手法（全原子モデル）を用いることは非現実的である。計算コストを削減するために、原子数よりも少ない数のビーズ、あるいは剛体で分子をモデリングする手法（粗視化モデル）が有効である。しかし、従来の粗視化モデルでは、潤滑剤の密度、粘度、および密度-圧力関係、極性相互作用、並びに固液間相互作用といった、薄膜潤滑現象において重要な性質に関するシミュレーション精度に問題があった。

本研究では、HDI におけるナノ厚さ液体潤滑膜のせん断現象を対象とした粗視化 MD シミュレーションを行うために、薄膜潤滑現象に適した粗視化モデルの構築を試みた。潤滑剤分子のモデルとしては極性基をもつ PFPE 分子（極性分子）ともたない PFPE 分子（無極性分子）を、固体表面のモデルとしてはヘッド・ディスク表面の炭素保護膜を模したダイヤモンド基板を用いた。はじめに全原子モデルを構築したのち、そのモデルに基づいて粗視化モデルを構築した。その後、粗視化 MD シミュレーションによりナノ厚さ液体潤滑膜のせん断特性を解析した。

全原子モデルの結果を再現するように粗視化モデルを構築すれば、精度の良い粗視化モデルを得ることができる。ただし、全原子モデルの精度が保証されていなければならない。全原子モデルでは、原子間の相互作用力を計算するための力場がシミュレーション精度を決める。従来の力場では PFPE の密度と粘度を再現することができなかつたため、力場を修正して高精度な全原子モデルを構築することにした。はじめに、第一原理計算で計算した分子まわりの電位を全原子モデルで再現するように、原子に与える部分電荷を決定した。新しい電荷を用いた MD シミュレーションでは、PFPE のバルク密度がカタログ値とほぼ一致した。しかし、無極性分子の粘度がカタログ値とほぼ一致した一方で極性分子の粘度はカタログ値よりも小さかった。その理由として、極性分子間の水素結合が十分にモデル化できていないことが考えられた。そこで、第一原理計算で計算した水素結合エネルギーを全原子モデルで再現するように、水素結合ポテンシャルを導入した。その結果、極性分子のバルク密度と粘度についてもカタログ値と良い一致が得られた。また、固体表面の全原子モデルを検証するために、固体表面上に形成されたナノ厚さ液体潤滑膜の段差流動シミュレーションを行い、拡散係数と分子形態を解析した。その結果、実験結果と良い一致

が得られ、構築した全原子モデルが妥当であることを確認できた。

潤滑剤分子の粗視化モデルはビーズをばねで結合した **bead-spring** モデルで表現し、固体表面の粗視化モデルはビーズを格子状に配置して表現した。また、ビーズの運動を計算する運動方程式には散逸粒子動力学 (DPD) 法の方程式を用いた。DPD 法では、保存力および散逸・揺動力がビーズに作用する。潤滑剤分子同士の間には作用する力は全原子モデルのシミュレーション結果に基づいて決定した。はじめに、全原子モデルから粗視化モデルへのマッピングを定め、全原子モデルから計算した分布関数を粗視化モデルで再現できるようにポテンシャルを決定した。ばねによる結合に関連する結合性ポテンシャルについてはボルツマン反転法を、それ以外の非結合性ポテンシャルについては **iterative Boltzmann inversion (IBI)** 法を用いた。無極性の非結合性ポテンシャルについては、ビーズ間の距離によってビーズの形状が変化することを見出し、その変化が反映されるように、IBI 法における参照分布関数を補正した。その結果、粗視化モデルにおける等温圧縮率の精度が向上した。極性の非結合性ポテンシャルについては、全原子モデルから抽出した水素結合の特徴を反映するように、相互作用数の制限、環状構造の禁止、および角度依存ポテンシャルの追加といった変更を加えた。その結果、粗視化モデルにおける極性相互作用の精度が向上した。散逸・揺動力については、従来の DPD 法を拡張した **Transverse DPD** を用いることにより、全原子モデルの拡散係数を再現するように決定した。潤滑剤分子と固体表面の間に作用する力の決定では、全原子モデルだけでなく、実験結果も参照した。実験的に得られている **Hamaker** 定数を再現するように固液間の非結合性ポテンシャルを決定したのち、段差流動シミュレーションを行い、拡散係数が実験値と一致するように散逸・揺動力を決定した。以上の結果として、潤滑剤の分子構造、密度-圧力関係、並びに固体表面におけるナノ厚さ液体膜の拡散流動といった、薄膜潤滑現象において重要な静的・動的性質を高精度に記述する粗視化モデルを構築することができた。また、粗視化モデルを用いた MD シミュレーションの計算効率は全原子モデルの場合に比べて 2 桁以上向上した。

構築した粗視化モデルを用いて、ディスクとヘッドに対応する固体二面間に閉じ込められたナノ厚さ PFPE 液体潤滑膜のせん断シミュレーションを実施した。極性 PFPE 分子および無極性 PFPE 分子の二種類の潤滑剤分子を用いた。また、表面粗さの相関長が異なる二種類の固体表面を用いた。表面粗さの相関長が小さい場合は固液界面におけるスリップはほとんど生じなかったが、相関長が大きい場合はスリップが生じた。いずれの表面の場合においても、潤滑剤分子の極性の有無による実効粘度の差異はほとんどなく、バルク液体で見られるような極性による粘度の上昇は起こらなかった。密度分布を解析した結果、極性基を含むビーズが固体表面付近に多く分布しており、潤滑膜の中央部分には少なかったことが分かった。このことから、固体二面間に閉じ込められたナノ厚さ液体膜においては、バルク液体の場合と比べて液液間の極性相互作用の影響が小さいため、極性分子の粘度上昇がほとんど生じなかったと解釈できる。また、相関長の大きい表面粗さの場合、固液間の極性相互作用によって界面スリップが抑制されることにより、極性分子の見かけの

粘度が大きくなることが分かった。さらに、表面粗さの相関長にかかわらず、ディスク表面に吸着していた極性分子がせん断によりがヘッド表面に吸着し、潤滑膜が減耗する危険性が増加することを明らかにした。

本研究では、HDIの薄膜潤滑現象を対象としたMDシミュレーションのための粗視化モデルを構築した。今後、化学反応をモデル化して取り込むことにより、ナノトライボロジー現象全般を対象とすることができるようになると考えられる。また、連続体スケールを対象とするシミュレーション手法と組み合わせてマルチスケールのシミュレーションへ発展させることにより、分子レベルの特性を反映したモデルベース開発などに貢献することが期待される。