

修士論文

分子動力学に基づく表面粗さを考慮
した高分子材料の摺動特性評価

p.1 – p.60 完

平成 27 年 2 月

指導教員 泉 聡志 教授

136169 荒牧 純平

目次

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

1	序論	9
1.1	研究の背景	10
1.1.1	タイヤゴムの摩擦	10
1.1.2	マイクロ領域での摩擦現象	11
1.2	摩擦現象の分子動力学シミュレーション	12
1.3	研究目的	13
1.4	本論文の構成	14
2	解析手法	15
2.1	解析手法概要	16
2.2	古典分子動力学	16
2.2.1	CVFF ポテンシャル	16
2.2.2	周期境界条件	18
2.3	運動方程式	18
2.4	原子の色分けについて	20
3	単一分子摺動による凝着力の評価	21
3.1	解析手法概要	22
3.2	解析モデル	22
3.2.1	樹脂分子モデル	22
3.2.2	表面モデル	23
3.2.3	計算手法	24
3.3	平らな表面と原子ステップを有する表面の比較	26
3.3.1	解析結果	26
3.3.2	考察	28
3.4	平らな表面と正弦波形を有する表面の比較	32
3.4.1	解析結果	32
3.4.2	考察	34
4	表面せん断を受ける高分子層の凝着力の評価	37
4.1	解析手法概要	38
4.2	解析モデル	38
4.2.1	樹脂分子層モデル	38
4.2.2	表面モデル	39
4.2.3	計算手法	42
4.3	解析結果	42
4.4	考察	46
5	結論と今後の課題	48

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

5.1	結論	49
5.2	今後の課題	49
付録	50
A	単一分子摺動における系全体のポテンシャルエネルギー	51
B	円錐を有する表面による表面せん断を受ける高分子層の凝着力評価.....	52
B.1	解析手法概要.....	52
B.2	解析モデル	52
B.3	解析結果と考察.....	54
謝辞	57
参考文献	59

図目次

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

図 1-1	タイヤ特性のシミュレーション(株式会社ブリヂストン提供).	10
図 1-2	金属表面上の樹脂モノマーに強制変位を与える解析[11].	12
図 2-1	CVFF ポテンシャルの原子間相互作用[11].	17
図 2-2	CVFF ポテンシャルの分子間相互作用[11].	17
図 2-3	周期境界条件.	18
図 3-1	樹脂分子のモノマーモデル.	22
図 3-2	平らな Cu 表面上に配置された樹脂高分子鎖.	23
図 3-3	原子ステップを有する Cu 表面上に配置された樹脂高分子鎖.	24
図 3-4	正弦波形を有する Cu 表面上に配置された樹脂高分子鎖($\lambda = 40 \text{ \AA}$).	24
図 3-5	仮想点変位に対する樹脂分子に加えられる引張力(青線：平らな表面, 赤線：原子ステップを有する表面).	27
図 3-6	仮想点変位に対する樹脂分子の重心変位(青線：平らな表面, 赤線：原子ステップを有する表面).	28
図 3-7	仮想点変位に対する樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギー(青線：平らな表面, 赤線：原子ステップを有する表面).	30
図 3-8	仮想点変位に対する系全体のポテンシャルエネルギーの変化量(青線：平らな表面, 赤線：原子ステップを有する表面).	30
図 3-9	原子ステップを超える際の樹脂分子内原子のポテンシャルエネルギーによる色分け.	31
図 3-10	仮想点変位に対する樹脂分子に加えられる引張力(正弦波形を有する表面).	33
図 3-11	仮想点変位に対する樹脂分子重心変位(正弦波形を有する表面).	34
図 3-12	仮想点変位に対する樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギー(正弦波形を有する表面).	36
図 4-1	樹脂分子層の初期配置(xz 平面ビュー).	38
図 4-2	樹脂分子層の初期配置(yz 平面ビュー).	39
図 4-3	正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 20 \text{ \AA}$).	40
図 4-4	正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 40 \text{ \AA}$).	40
図 4-5	正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 60 \text{ \AA}$).	41
図 4-6	正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 80 \text{ \AA}$).	41
図 4-7	上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 20 \text{ \AA}$).	44
図 4-8	上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 40 \text{ \AA}$).	44
図 4-9	上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 60 \text{ \AA}$).	45
図 4-10	上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 80 \text{ \AA}$).	45
図 4-11	上段移動距離に対する上段 z 方向上面にかかる x 方向せん断応力の絶対値.	46

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

図 B-1	円錐を有する表面による表面せん断解析モデル(xz 平面ビュー).	53
図 B-2	円錐を有する表面による表面せん断解析モデル(yz 平面ビュー).	53
図 B-3	上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ.	55
図 B-4	上段移動距離に対する 8 層中の分子と金属間のずれ.	56
図 B-5	上段移動距離に対する上段 z 方向上面にかかる x 方向せん断応力.	56

表目次

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

表 2-1	配位数と色の関係.	20
表 3-1	計算条件(平らな表面).	25
表 3-2	計算条件(原子ステップを有する表面).	26
表 3-3	計算条件(サインカーブを有する表面).	26
表 3-4	各表面に対する引張力, 接触面積率, せん断応力, 接触面積に対する分子-表面間ポテンシャルエネルギーの比.	35
表 4-1	表面せん断解析条件.	42
表 4-2	8層-金属間すべりが起こる時点の τ_{xz} と樹脂層間すべりが起こる時点の τ_{xz} .	47
表 4-3	表面せん断解析における接触面積率と8層-金属すべりに必要なせん断応力 τ_s .	47
表 A-1	平らな表面と正弦波形を有する表面における表面破壊エネルギー U .	51
表 B-1	円錐を有する表面による表面せん断解析条件.	54

1 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 タイヤゴムの摩擦

タイヤは唯一路面に接して車両を支える重要な機械要素であり、その摩擦係数は車両自体の性能を左右する重要な因子となる。タイヤの摩擦係数は一般的に路面の表面特性やゴムの粘弾性特性などによって定められ、すべり速度に顕著に依存することが知られている[1]。このように、タイヤの摩擦現象は様々な特性に依存する非常に複雑な現象であり、モデル化は容易ではない。

現在タイヤ-路面間の摩擦現象を正確に記述し、摩擦係数を予測することは困難である。一方、図 1-1 に示すような有限要素法を用いた摩擦シミュレーションはタイヤ設計において不可欠であり、摩擦係数の適切な設定が重要な課題となっている。現状では、タイヤの摩擦係数は摩擦測定によって実験的に求められている。しかし、実験によって得られた摩擦係数では試験装置の精度に依存したばらつきが生じる。それにも関わらず、実験には大きな費用と時間を要するといったデメリットがある。以上より、摩擦係数を正確に予測できる数理モデルを構築し、種々の条件下で摩擦係数を理論的に求める手法が望まれている。そして、そのような摩擦予測手法が確立すれば、有限要素法による数値シミュレーションの精度が向上し、タイヤ開発におけるコスト削減、および開発期間の短縮に大きく貢献する。

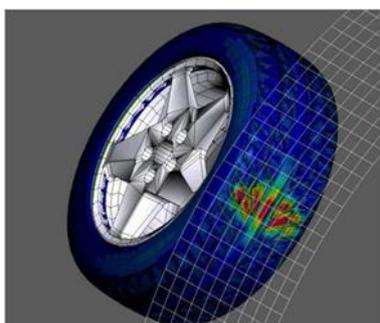


図 1-1 タイヤ特性のシミュレーション(株式会社ブリヂストン提供).

1.1.2 ミクロ領域での摩擦現象

よく知られた Amontons の法則[2]によれば、2 固体間のマクロの摩擦力 F_f は荷重 L に比例し、 $F_f = \mu L$ を満たす。ここで、 μ はマクロな摩擦係数であり、 F_f は見かけの接触面積に依らない。その後、真実接触領域についての考察[3]から、摩擦力が真実接触面積に比例することが示されている。これまでに、様々な曲率半径の完全に滑らかな表面に対して、摩擦特性を明らかにするための実験やシミュレーションが行われ、真実接触面積に基づいた考察がなされている[4]。

しかし、タイヤ - 路面間のようなゴムの摩擦は、多くの点で他の固体間の摩擦特性とは異なる挙動を示すため、滑らかな表面同士の摩擦理論を適用することは難しい。路面上でタイヤゴムを摺動させる際の摩擦要因として、ヒステリシス摩擦、凝着摩擦、掘り起こし摩擦などがある。ヒステリシス摩擦は、広い周波数帯域で見られるゴムの非常に低い弾性率と大きい内部摩擦に起因している。ゴムの内部摩擦に起因する摩擦力を評価するためには、表面の粗さによるゴムの変形を考えなければならない。そこで、Persson は実際の路面が不規則に粗い表面を持つことに着目し、さまざまなスケールの粗さを考慮した摩擦モデルを提案した[5][6]。Persson の摩擦モデルによれば、路面表面粗さパワースペクトルとゴムの粘弾性特性からゴムのヒステリシスロスに起因するゴム - 路面間の摩擦係数を計算することができる。

凝着摩擦は、ヒステリシス摩擦が起こるスケールの粗さよりさらに小さいスケールの粗さに起因する。Persson は表面間の凝着力についても接触理論に基づいた評価を行った[7][8]。また、Lorenz らは、ゴムのき裂進展による効果から凝着摩擦力を算出する理論と、ゴム-路面間に発生する粘性層による効果から凝着摩擦力を算出する理論[9][10]について、実験との比較を行なった[11][12]。ここで、ゴム-路面間の凝着摩擦力は、平らな路面上での理論と実験から算出された凝着摩擦力に真実接触面積率をかけることで求められる。真実接触面積率は路面の観察スケールに依存するが、ここでは、ゴムが路面に追従する最小スケールでの真実接触面積率を用いている。そのため、このスケールよりミクロな摺動面の形状は考慮されていない。また、ミクロな摺動面の形状が高分子材料の凝着摩擦現象に及ぼす影響は、これまで十分には考察されていない。

このように、凝着摩擦のようなミクロ領域でのゴム摩擦現象の実態は未だに解明されておらず、そのメカニズムを解き明かす手法が必要とされている。実際のマクロな物質の摩擦現象においてミクロレベルの観測を試みることは現在の計測技術では困難であるため、分子動力学法を用いたシミュレーションが有効である。

1.2 摩擦現象の分子動力学シミュレーション

山崎らは樹脂-金属間の界面接着強度を表すひとつの指標として、界面結合の解離を扱う原子レベルモデリングを用いて、計算による界面接着強度の手法および界面強度の発現機構の検討を行なった[13][14]。この研究において山崎らは、金属結晶の表面に樹脂分子のモノマーを配置し、モノマーに強制変位を与えることで、樹脂-表面間の接着強度を見積もった(図 1-2 参照)。しかし、これは本来観察しようとした界面破壊現象ではなく、界面すべり現象を再現しているものと結論付けられている。山崎らの研究では、理想的なモデルとして樹脂のモノマーを使用し、金属表面は平らなものを用いたが、分子としてポリマーを使用するモデルや金属表面に凹凸を与えるモデルなどの取り組みは行われておらず、より現実的なモデルによる高分子材料の摺動特性については検証されていない。

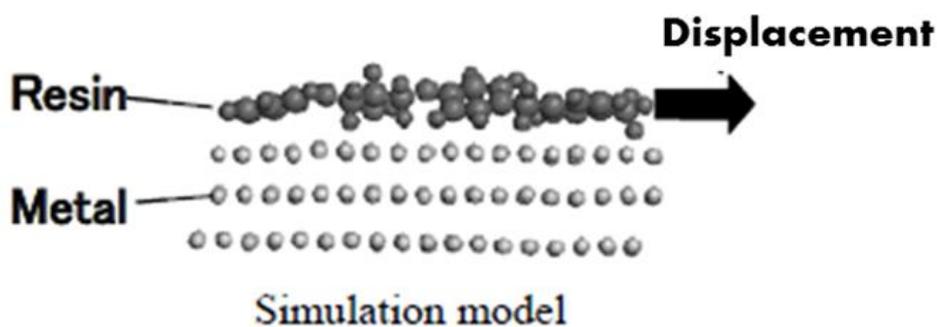


図 1-2 金属表面上の樹脂モノマーに強制変位を与える解析[13].

1.3 研究目的

本研究の目的は、分子動力学を用いて高分子材料-表面間摩擦における表面形状の影響を評価することである。現在確立している高分子材料-表面間の凝着摩擦力を算出する理論ではマイクロな表面形状を考慮しておらず、また、マイクロな表面形状が凝着摩擦に及ぼす影響の評価も十分にはなされていない。

この目的を達成するために、本研究では2種類の解析を行う。

一つ目の解析では、様々な形状をもつ金属表面上に高分子鎖を1つ配置し摺動させることで、高分子鎖-表面間の相互作用エネルギーによる凝着摩擦に対して、表面形状が及ぼす影響を考察する。具体的な表面形状としては、平坦なCuの(111)表面、原子ステップを有するCuの(1089)表面、そして、異なる波長の正弦波形を有するCu表面を用いる。

二つ目の解析では、4種類の異なる波長の正弦波形を有するCu表面と平らなCu表面で平行に配列した高分子鎖層をはさんだモデルを構築し、片側の金属表面をせん断することで、高分子鎖層-金属表面間のすべりや高分子鎖層間でのすべりを検証する。そして、これらのすべり挙動と表面形状によって定まる接触面積率との関係を考察し、表面形状に依存した高分子と金属表面間の摺動メカニズムを明らかにする。

1.4 本論文の構成

本論分の構成を以下に示す.

第 1 章「序論」

本研究の背景, 従来の研究, 研究の目的について述べる.

第 2 章「解析手法」

本研究では解析手法として分子動力学を用いるが, その具体的な計算法, 可視化手法について述べる.

第 3 章「単一分子摺動による凝着力の評価」

3 種類の表面上で単一高分子鎖を摺動させることで, 表面-高分子鎖間のポテンシャルエネルギーに起因する凝着摩擦現象に対し, 表面形状がどのように影響するかについて考察する.

第 4 章「表面せん断を受ける高分子層の凝着力の評価」

樹脂高分子鎖を層状に積み重ねた単純な 3 次元モデルを作成し, その表面で異なる波長の正弦波形を有する Cu 金属を摺動させることで, 樹脂分子-金属表面間の凝着力が樹脂分子層の構造にどのような影響を及ぼすかを解明する.

第 5 章「結論と今後の課題」

本研究における結論と今後の課題を述べる.

2 解析手法

2.1 解析手法概要

本章では、まず古典分子動力学の概要を述べる。ただし、古典分子動力学の枠組みは既に完成しているため、一般的概論は関連図書[15]を参考とし、ここでは、本研究で用いた手法についてのみ簡潔に記述する。本研究の解析には、オープンソースの分子動力学ソルバである LAMMPS[16]の Stable version 30 Oct 2014 を用いる。

2.2 古典分子動力学

分子動力学法では、原子間相互作用を特徴づける経験的ポテンシャルを定義することで、各原子に働く力を評価し、原子の位置、速度を動的に解析していく。各原子に古典的力学法則を適用し、ニュートンの運動方程式を数値的に解く。例えば、原子数を N とし、 N 全原子の初期条件(初期位置、初期速度)を規定すれば、 $6N$ 次元の位相空間にただ一つの軌跡が定まり、各原子の時間発展を決定論的に追従できる。このとき、各時間に系の力学量の瞬間値が定義できる。瞬間値の長時間平均が位相空間平均に等しいといえるエルゴード仮説を用いれば、マクロな物理量を得ることができる。実際のシミュレーションアルゴリズムは以下に示すように初期構造作成後、2~5 のサイクルを繰り返すことで、原子の運動を求めることができる。

1. 初期状態作成(初期位置、初期速度)
2. 周期境界条件に基づき、原子間力を計算する原子対を算出
3. 原子位置と経験的ポテンシャルにより原子間力を算出
4. Verlet 法により、 Δt 後の原子位置・速度を評価
5. 物理量の算出
6. 2.に戻る

2.2.1 CVFFポテンシャル

CVFF(Consistent Valence Force Field)ポテンシャルはポテンシャル原子間相互作用とポテンシャル分子間相互作用によって計算される[17]。ポテンシャル原子間相互作用は共有結合の伸縮による Bond 項、共有結合角の開閉による Angle 項および共有結合のねじりによる Torsion 項の和によって式(2.1)のようになる(図 2-1 参照)。また、共有結合をしていない原子間の相互作用、つまりポテンシャル分子間は Lennard-Jones 項[18]と Coulomb 項の和によって式(2.2)のようになる(図 2-2 参照)。そして式(2.3)のように、ポテンシャル原子間相互作用とポテンシャル分子間相互作用の総和エネルギーとして CVFF ポテンシャルを定式化する。

$$E_{atom} = \sum_b H_b (b - b_0)^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi H_\phi [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] \quad (2.1)$$

$$E_{mol} = \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \right) \quad (2.2)$$

$$E = E_{atom} + E_{mol} \quad (2.3)$$

ここで、 b は共有結合距離、 θ は共有結合角、 ϕ は共有結合のねじり角、 r_{ij} は2原子間の距離である。また、 H_b , H_θ , H_ϕ , b_0 , θ_0 , ϕ_0 , A_{ij} , B_{ij} , Z_i , Z_j は[19]で与えられた係数である。本研究では、すべての分子動力学解析において CVFF ポテンシャルを用いる。

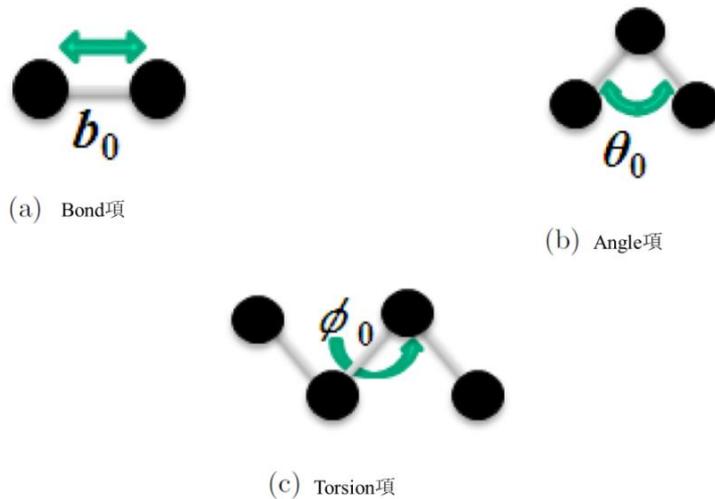


図 2-1 CVFF ポテンシャルの原子間相互作用[13].



図 2-2 CVFF ポテンシャルの分子間相互作用[13].

2.2.2 周期境界条件

現実の物質系はアボガドロ数のオーダー (10^{23} 個) の分子が含まれることになる。しかし、計算時間の観点から、シミュレーションにおいてこれらすべてを取り扱うのは不可能である。そこで、周期境界条件と呼ばれる近似法を用い、擬似的に無限系を作る。周期境界条件では、計算領域として直方体のセルを取り、実際に計算を行う系の周りにそれと全く同じセルが並んでいるものと近似する。図 2-3 は 2 次元平面運動の場合の周期境界条件を表す。中央のセルをユニットセル、周辺のセルをイメージセルと呼ぶ。

ユニットセルから飛び出した分子は反対側のイメージセルから同じ速度で入ってくる。またユニットセルの分子にはユニットセルだけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる。このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり、小さな計算領域でバルクの性質を表すことができる。ユニットセルの各辺の長さは力を計算するとき用いるポテンシャルのカットオフ距離の 2 倍以上になるように決めなければならない。

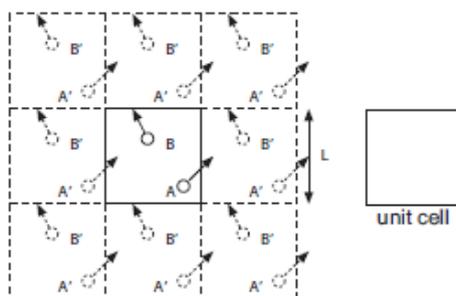


図 2-3 周期境界条件.

2.3 運動方程式

分子動力学法では、設定したアンサンブルに応じて異なる運動方程式を用いる。最も基礎的な原子(N)・体積(V)・エネルギー(E)一定のミクロカノニカルアンサンブル(NVE)の場合、解くべき運動方程式はニュートンの運動方程式(2.4)である。

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.4)$$

ここで、 \mathbf{F}_i 、 m_i 、 \mathbf{r}_i はそれぞれある原子*i*に働く力、*i*の質量、*i*の位置ベクトルである。本研究では、NVE アンサンブルの他、温度 T が一定に保たれるカノニカルアンサンブル(NVT)を使った。

温度制御法

分子動力学において、系の温度 T は、粒子の速度 \mathbf{v} の揺らぎとして統計熱力学観点から式(2.5) で記述できる.

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum_i \frac{1}{2}m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (2.5)$$

この温度 T の制御を実現する有用な方法として、能勢の方法[20][21]と束縛法（速度スケールリング）法が知られている．本論文では前者を用いた．

運動方程式の数値積分法

系の全自由度に対する連立微分方程式を解析的に解くことは不可能であるため、数値積分法を用いて運動方程式を解く．Newton の運動方程式を解くだけの場合には差分近似法のひとつである Verlet がよく用いられる．以下に Verlet アルゴリズムを示す．

微小時間 Δt について、Newton の運動方程式の 2 階導関数を 2 次精度の中央差分で近似すると、次のようになる．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.6)$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる．

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.7)$$

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適当に与えれば、式(2.7)より質点の位置を追跡していくこともできるが、式(2.6)と式(2.7)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去して、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.8)$$

とすることで、初期状態として質点の位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することも可能である．Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴である．

1. 初期位置 $\mathbf{r}_i(0)$ および初期速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与える
2. 力 $\mathbf{F}_i(0)$ を計算する
3. ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{r}_i(n+1) \Delta t$ を計算する
4. ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{F}_i(n+1) \Delta t$ を計算する

5.ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{v}_i((n+1) \Delta t)$ を計算する

6. $(n+1)$ を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

1 ステップあたりの微小時間 Δt を小さくすると桁落ちの累積誤差や、計算負荷の重さなどの問題点がある。そのため Δt の値は、エネルギー保存の条件を満たす範囲で大きくとるのが望ましい。

2.4 原子の色分けについて

本研究では原子の表示に Atomeye を用いて行なっている。本研究では C, O, H, Cu の 4 つの原子を表示させる。

本研究において、配位数によって原子を色分けしている場合がある。配位数によって色分けをする場合、以下のような対応となる。

表 2-1 配位数と色の関係。

色	配位数
灰色(gray)	4
緑(Forest Green)	3
茶色(burlywood)	2
水色(turquoise)	1

また、分子番号による色分けを行なっている場合もある。複数の分子が存在する解析では、各原子の振る舞いよりは分子としての挙動を着目したい場合が多い。その際に、分子番号ごとに色分けをすることで、分子単位での挙動を観測することができる。

本論文においては、3章では配位数による色分けを、4章、6章では分子番号による色分けを基本としている。

3 単一分子摺動による凝着力の評価

3.1 解析手法概要

高分子材料と表面間の滑り現象における摩擦要因として、凝着による効果が考えられる。ここで、凝着による摩擦現象とは、原子レベルにおいては高分子材料原子-表面原子間の相互作用によって発生する力であると考えられる。本章では1つの高分子鎖を3種類の形状を有する表面モデル上で摺動させ、その相互作用を観測することで、表面の形状が、高分子-表面間の凝着摩擦に及ぼす影響を評価する。

3.2 解析モデル

3.2.1 樹脂分子モデル

高分子鎖を形成するモノマーとして、山崎が原子レベルモデリングによる樹脂-金属間の界面接着強度を検証した樹脂分子と同じ構造のモノマー[13]を用いる。樹脂分子を用いる理由としては、一般的にタイヤゴムを形成する高分子として用いられるスチレンブタジエンに比べて構造が単純であり、計算上扱いが簡単であるためである。図 3-1 に樹脂分子のモノマーモデルを示す。モデルの作成には分子エディタ Avogadro を用いる[22]。樹脂分子の4重合体を作成し、さらに周期境界条件を課すことで、周期的な樹脂高分子鎖を作成する。

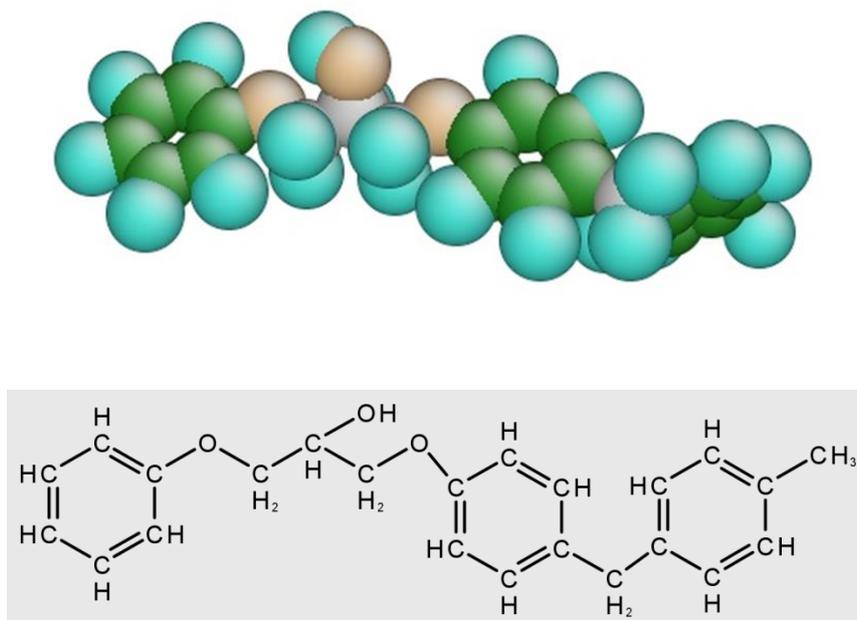


図 3-1 樹脂分子のモノマーモデル.

3.2.2 表面モデル

表面形状による樹脂分子-表面間の摩擦力の違いを検証するために、平らな表面の他に、原子ステップを有する表面、異なる波長をもつ 1 周期分の正弦波形を有する表面を作成する。表面モデルには Cu の FCC 結晶を用いる。一般的に、最密結晶面が最も高い割合で表面に現れることが知られている。そこで本研究における平らな表面モデルでは、Cu の最密結晶面である(111)面を摺動面として用いる(図 3-2 参照)。原子ステップを有する表面に関しては、(1089)面を摺動面とする(図 3-3 参照)。また正弦波形を有する表面に関しては、(111)面表面上に、[111]方向に振幅をもち、周期 λ を $[1\bar{1}0]$ 方向にもつ正弦波形を作成する(図 3-4 参照)。ここで、表面の作成には、分子動力学法ソルバ LAMMPS を用いた。

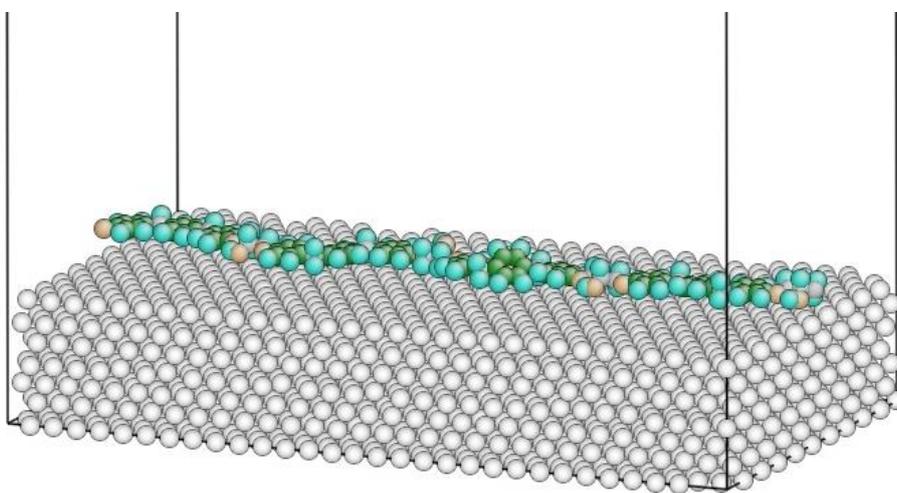


図 3-2 平らな Cu 表面上に配置された樹脂高分子鎖。

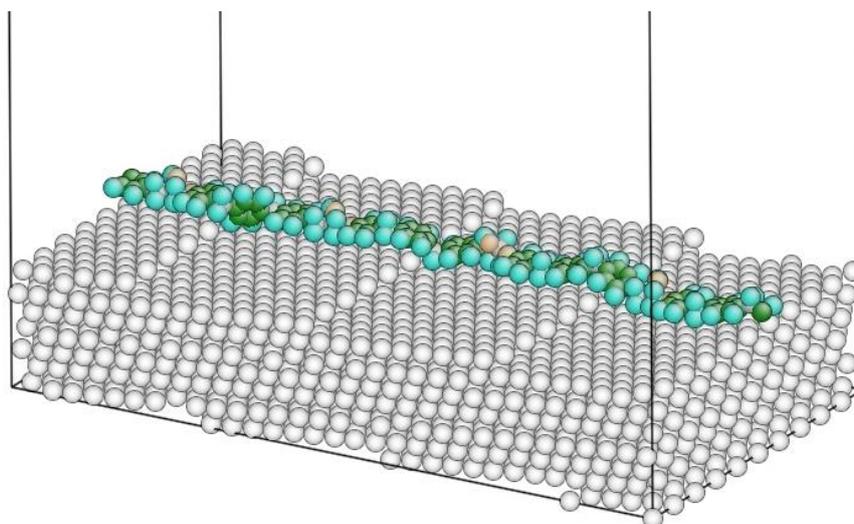


図 3-3 原子ステップを有する Cu 表面上に配置された樹脂高分子鎖.

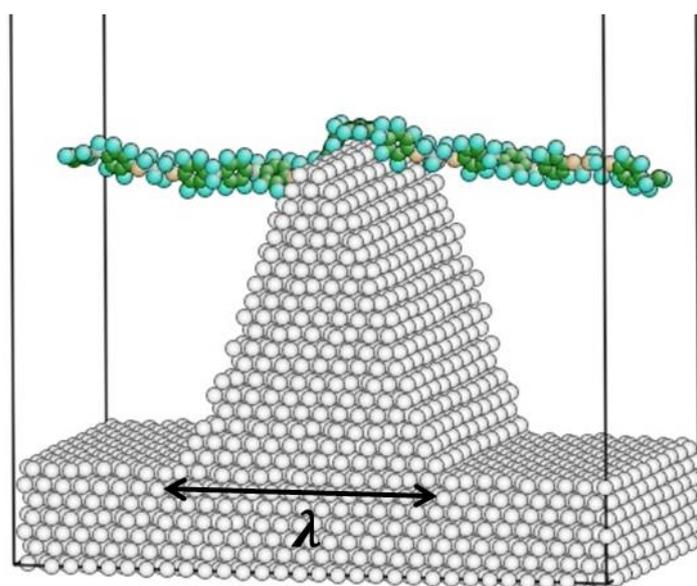


図 3-4 正弦波形を有する Cu 表面上に配置された樹脂高分子鎖($\lambda = 40 \text{ \AA}$).

3.2.3 計算手法

周期的な4重合体の樹脂分子鎖を表面上に配置し、 $[1\bar{1}0]$ 方向に摺動させ、樹脂分子鎖に働く力を観測する。ただし、原子ステップを有する表面の場合のみは $[25\bar{2}9\bar{2}]$ 方向に摺動させる。はじめに、表面モデル上に樹脂分子モデルを配置し、ポテンシャルエネルギーが最小になるように構造最適化を行なった後、表面を構成する Cu 原子の座標を固定し、NVT

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

制御, 温度 1 K で十分緩和を行う. さらに NVT 制御, 温度 1 K で分子を 1.0×10^{-4} Å/fs で摺動させる. その際, ユニットセル内の樹脂分子 4 重合体の重心と仮想点をばねでつなぎ, その仮想点を引張ることで分子を摺動させる. 仮想点と分子の間には初期状態で $[1 \bar{1} 0]$ 方向に 50 kcal/(mol·Å) の引張力が働くように仮想原子の初期配置を定める. 各解析の摺動時の計算条件を表 3-1-表 3-3 にそれぞれ示す.

また, 樹脂原子を構成する各原子に対して Cu の格子定数より近くに存在する Cu 原子を接触していると判定する. そして, 接触している Cu 原子数に対して, Cu の (1 1 1) における Cu 原子 1 つ当たりが空間を専有する面積をかけることで, 樹脂-表面間の接触面積 A を算出する. ここで平らな表面における接触面積率を 1 とする. 平らな表面における接触面積を A_0 とおくと, その他の表面に対し, 接触面積率は A/A_0 と定義される.

表 3-1 計算条件(平らな表面).

境界条件	周期境界
計算領域	$80 \times 44 \times 100$ Å
樹脂分子原子数	192
制御方法	NVT
摺動方向	$[1 \bar{1} 0]$
表面方向	(1 1 1)
表面厚さ	13 Å
$[1 \bar{1} 0]$ 方向ばね定数	10 kcal/(mol·Å ²)
$[1 1 \bar{2}]$ 方向ばね定数	1000 kcal/(mol·Å ²)
仮想点速度	1.0×10^{-4} Å/fs
仮想点移動距離	100 Å
タイプステップ	1 fs

表 3-2 計算条件(原子ステップを有する表面).

境界条件	周期境界
計算領域	$80 \times 44 \times 100 \text{ \AA}$
樹脂分子原子数	192
制御方法	NVT
摺動方向	$[25 \bar{29} \bar{2}]$
表面方向	(10 8 9)
表面厚さ	13 \AA
$[25 \bar{29} \bar{2}]$ 方向ばね定数	10 kcal/(mol $\cdot\text{\AA}^2$)
$[1 \bar{1} \bar{2}]$ 方向ばね定数	1000 kcal/(mol $\cdot\text{\AA}^2$)
仮想点速度	$1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$
仮想点移動距離	100 \AA
タイプステップ	1 fs

表 3-3 計算条件(サインカーブを有する表面).

境界条件	周期境界
計算領域	$80 \times 44 \times 100 \text{ \AA}$
樹脂分子原子数	192
制御方法	NVT
摺動方向	$[1 \bar{1} 0]$
表面方向	(1 1 1)
表面厚さ	平面 : 13 \AA 正弦波形 : 40 \AA
波長	20, 40, 60, 80 \AA
$[1 \bar{1} 0]$ 方向ばね定数	10 kcal/(mol $\cdot\text{\AA}^2$)
$[1 \bar{1} \bar{2}]$ 方向ばね定数	1000 kcal/(mol $\cdot\text{\AA}^2$)
仮想点速度	$1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$
仮想点移動距離	100 \AA
タイプステップ	1 fs

3.3 平らな表面と原子ステップを有する表面の比較

3.3.1 解析結果

仮想点変位に対する樹脂分子に加えられる引張力を図 3-5 に示す. 横軸が樹脂分子を引張る仮想点の変位, 縦軸が樹脂分子に加えられる引張力である. ここで, 青線は平らな表

面で結果を，赤線は原子ステップを有する表面での結果を表す．平らな表面における引張力の摺動時間平均 \bar{F} は $29.3 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{\AA})$ であり，原子ステップを有する表面における引張力の摺動時間平均 \bar{F} は $41.7 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{\AA})$ である．

仮想点変位に対する樹脂分子の重心変位を図 3-6 に示す．横軸が樹脂分子を引張る仮想点の変位，縦軸が樹脂分子の重心変位である．ここで，青線は平らな表面で結果を，赤線は原子ステップを有する表面での結果を表す．図 3-5 と図 3-6 を比較することで，樹脂分子の重心変位は仮想点変位に対しステップ的に変化すると，引張力が減少することがわかる．すなわち，樹脂分子-金属表面間で有限量のすべりが断続的に生じている．このとき樹脂分子は変形を伴うものの，概ね分子全体がすべる．

このとき，計算時間中での樹脂分子-表面間の接触面積率の時間平均 \bar{A}/A_0 は，平らな表面では 1，原子ステップを有する表面では 0.95 であった．これは，原子ステップの凹角付近の金属原子と樹脂分子が接触していないからである．

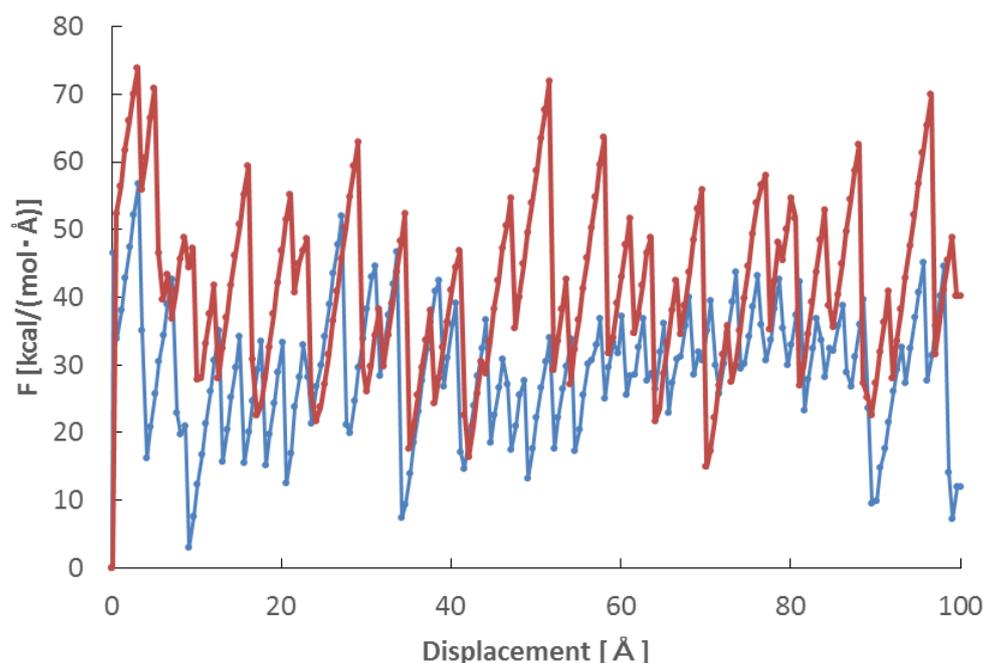


図 3-5 仮想点変位に対する樹脂分子に加えられる引張力(青線：平らな表面，赤線：原子ステップを有する表面)．

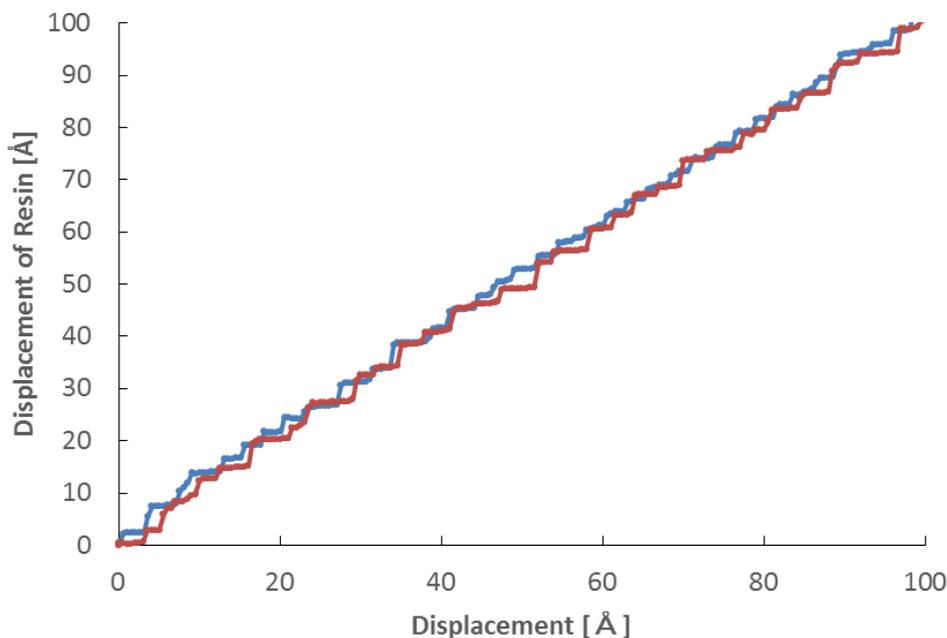


図 3-6 仮想点変位に対する樹脂分子の重心変位(青線：平らな表面，赤線：原子ステップを有する表面)。

3.3.2 考察

本解析における引張力は凝着力を原子スケールで表現したものである。一般に，凝着力は接触面積に比例するとされる。本解析における引張力の時間平均と接触面積の時間平均の比を計算すると，平らな表面においては $0.020 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å})$ ，原子ステップを有する表面では $0.030 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å})$ となり，接触面積に比例しない。その理由について，以下で考察する。

引張力が接触面積に比例しない要因として，原子ステップを有する表面において樹脂分子が表面に押し付けられることによる効果が考えられる。原子ステップを有する表面においては，引張力の方向と表面上の平らな領域が平行でないため，樹脂分子が表面に押し付けられる。したがって，平らな表面の場合に比べて，樹脂分子-表面間の接触距離が短くなっている可能性がある。ここで，仮想点変位に対する樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギーを図 3-7 に示す。横軸が樹脂分子を引張る仮想点の変位，縦軸が樹脂-表面間ポテンシャルエネルギーである。ここで，青線は平らな表面で結果を，赤線は原子ステップを有する表面での結果を表す。このエネルギーの時間平均はそれぞれ，平らな表面では -965 kcal/mol ，原子ステップを有する表面では -919 kcal/mol となる。ここで，接触面積率の時間平均に対する，樹脂-表面間ポテンシャルエネルギーの時間平均の比はそれぞれ，平らな表面では $-965 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å})$ ，原子ステップを有する表面では $-966 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{Å})$ となり，樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギーと接触面積率は比例する。樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギーは式(2.2)より計算されるが，これは 2 体間の距離 r_{ij} の関数であるため，両表

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

面において、樹脂分子-表面間の距離は同程度となるはずである。したがって、引張力が接触面積に比例しない要因は樹脂分子が表面に押し付けられるためではないことがわかる。

ここで系全体のポテンシャルエネルギーの変化量を図 3-8 に示す。横軸が樹脂分子を引張る仮想点の変位、縦軸が系全体のポテンシャルエネルギーの変化量である。ここで、青線は平らな表面で結果を、赤線は原子ステップを有する表面での結果を表す。図 3-7 から、樹脂分子に引張力を加えることで上昇した系全体のポテンシャルエネルギーが、摺動する際に降下する様子を見ることができる。この降下した分の系全体のポテンシャルエネルギーは樹脂分子内原子の運動エネルギーに変換され、NVT 制御により最終的には消失する。よって、この降下幅が大きいほど樹脂分子-表面間の摺動による損失エネルギーが大きくなり、必要な引張力は大きくなる。図 3-8 において、系全体のポテンシャルエネルギー変化量の降下幅を大きいものから 10 個抽出し、その絶対値を合計すると、平らな表面の場合は 247 kcal/mol、原子ステップを有する表面の場合は 350 kcal/mol となり、引張力の大小と一致する。

原子ステップを有する表面において摺動時にポテンシャルエネルギーの降下幅が大きくなる原因として、原子ステップのエッジ部分で、樹脂分子がすべる前後でのエネルギー障壁が大きくなることが考えられる。樹脂分子が原子ステップを超える際に、樹脂分子内の原子がもつポテンシャルエネルギーで色分けを行い表示したものを図 3-9 に示す。赤、橙、黄、緑、水色、青の順にポテンシャルエネルギーが高く、(a)→(b)→(c)と時間が進んでいる。Cu 原子は表示されていないが、それぞれの画像において、おおよその表面形状を分子下の黒線で示している。3 枚の画像の黒丸は同じ 6 員環が囲んでいるが、ベンゼン環が摺動し原子ステップのエッジ部分から離れるにつれてポテンシャルエネルギーが低下することがわかる。一方で、3 枚の画像の青丸は黒丸で囲まれた 6 員環とは別の 6 員環を囲んでいる。この 6 員環は表面の平らな部分のみを摺動しており、黒丸で囲まれた 6 員環に比べてポテンシャルエネルギーの変化が小さいことがわかる。

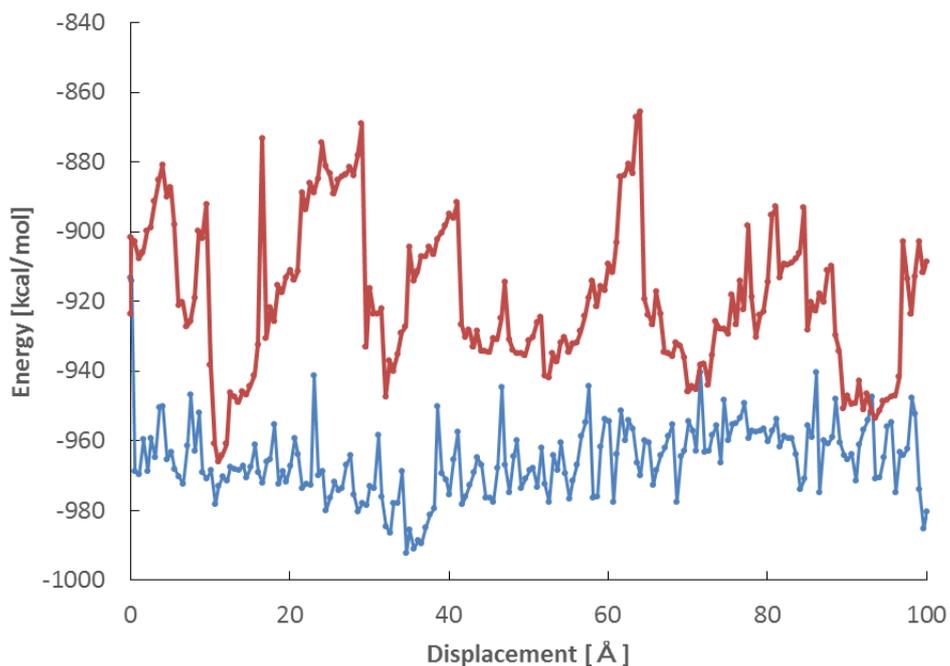


図 3-7 仮想点変位に対する樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギー(青線：平らな表面, 赤線：原子ステップを有する表面).

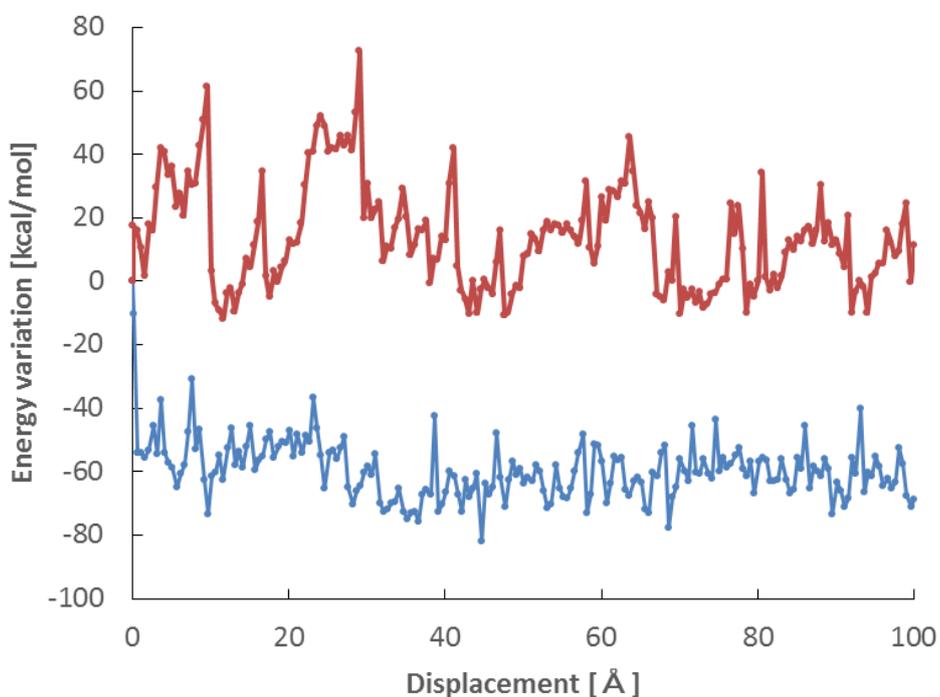


図 3-8 仮想点変位に対する系全体のポテンシャルエネルギーの変化量(青線：平らな表面, 赤線：原子ステップを有する表面).

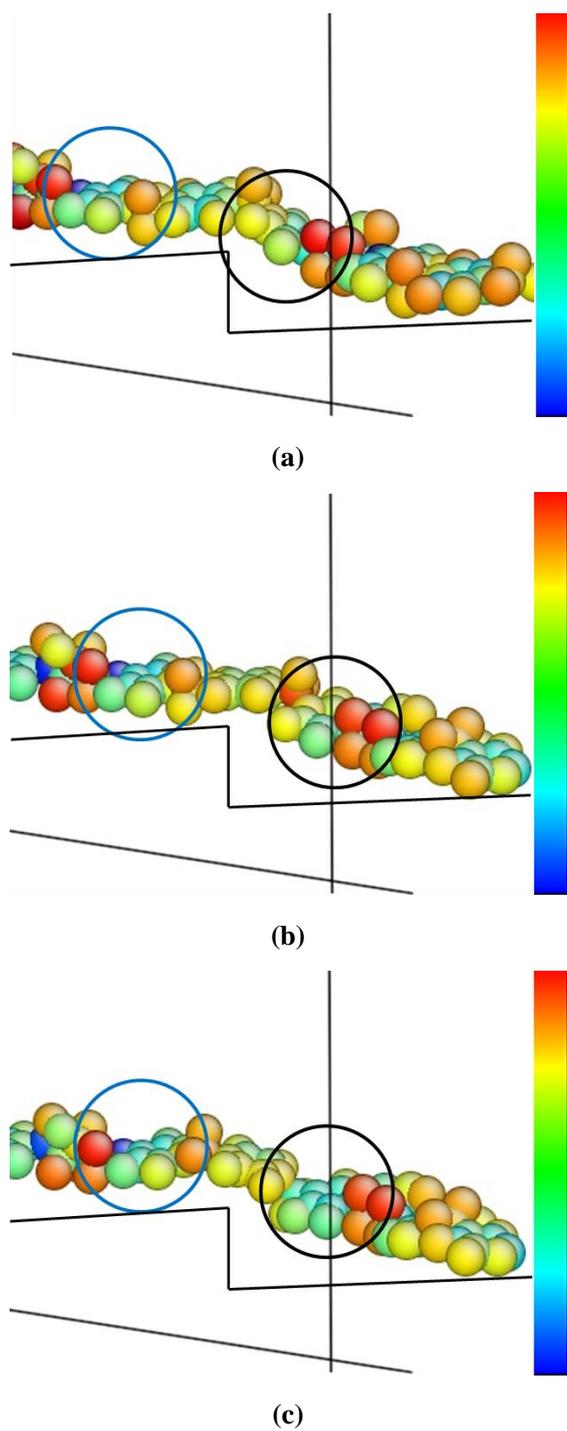


図 3-9 原子ステップを超える際の樹脂分子内原子のポテンシャルエネルギーによる色分け.

3.4 平らな表面と正弦波形を有する表面の比較

3.4.1 解析結果

異なる波長をもつ正弦波形を有する表面それぞれにおける，仮想点変位に対する樹脂分子に加えられる力を図 3-10 に示す．横軸が仮想点変位，縦軸が樹脂分子に加えられる引張力である．引張力の摺動時間平均 \bar{F} は $\lambda = 20 \text{ \AA}$ では $5.6 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{\AA})$ ， $\lambda = 40 \text{ \AA}$ では $11.6 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{\AA})$ ， $\lambda = 60 \text{ \AA}$ では $14.7 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{\AA})$ ， $\lambda = 80 \text{ \AA}$ では $19.1 \text{ kcal}/(\text{mol}\cdot\text{\AA})$ となり，波長が大きいほど大きい．

また，異なる波長をもつ正弦波形を有する表面それぞれにおける，仮想点変位に対する樹脂分子重心変位を図 3-11 に示す．横軸が樹脂分子を引張る仮想点の変位，縦軸が樹脂分子の重心変位である．平らな表面と原子ステップを有する表面の場合と違い，正弦波形を有する表面では，分子がステップ的に変位する際のすべり距離が微小になり，仮想点変位と樹脂分子の重心変位は線形関係をもち，直線近似が可能である．

また，接触面積率の時間平均 \bar{A}/\bar{A}_0 は， $\lambda = 20 \text{ \AA}$ では 0.07 ， $\lambda = 40 \text{ \AA}$ では 0.15 ， $\lambda = 60 \text{ \AA}$ では 0.22 ， $\lambda = 80 \text{ \AA}$ では 0.30 となった．

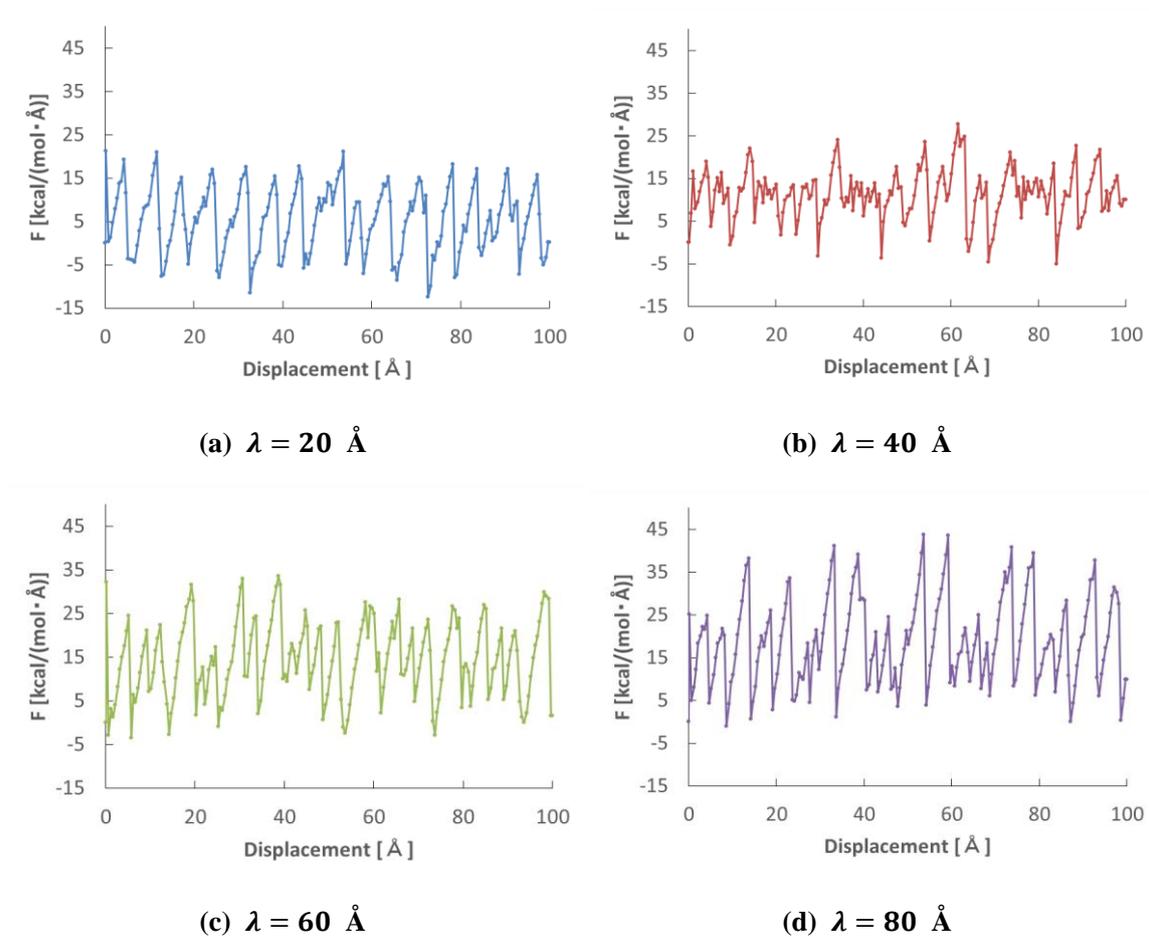


図 3-10 仮想点変位に対する樹脂分子に加えられる引張力(正弦波形を有する表面).

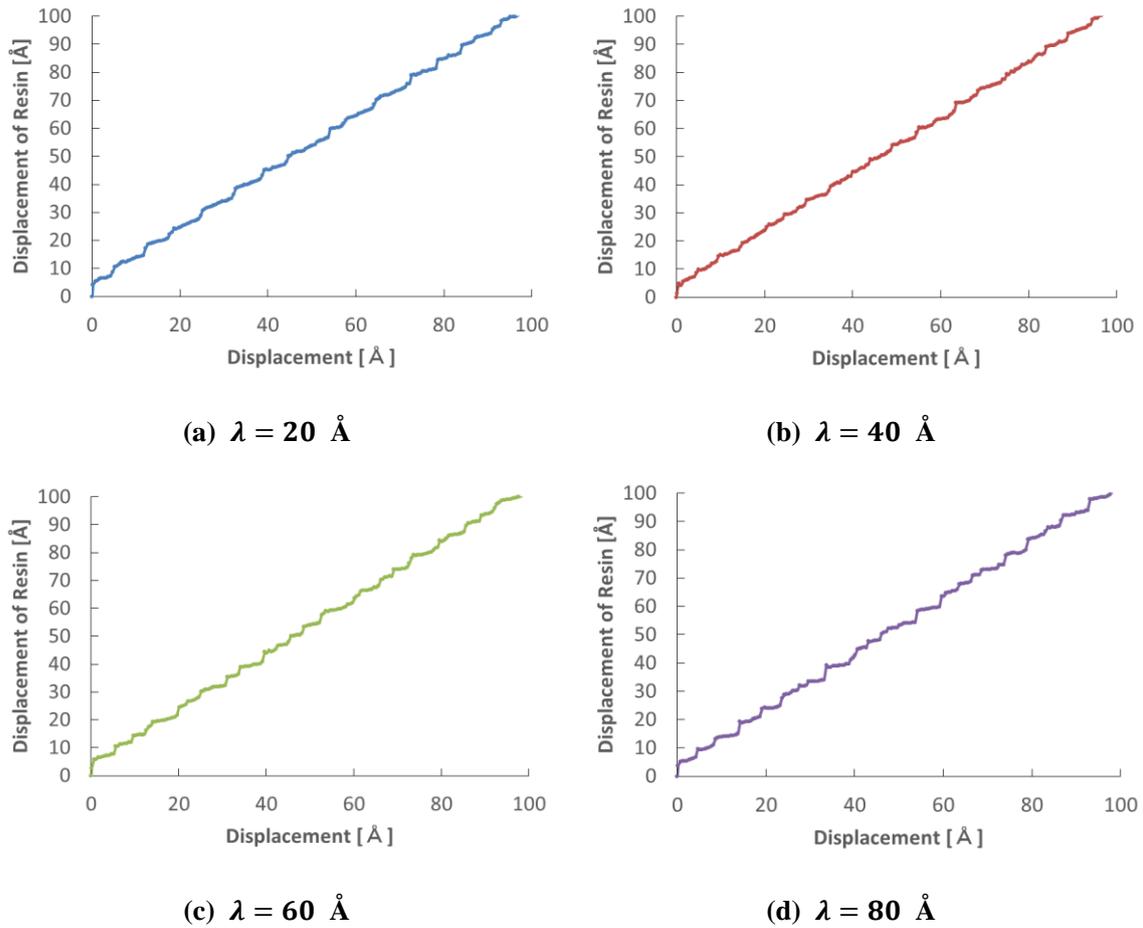


図 3-11 仮想点変位に対する樹脂分子重心変位(正弦波形を有する表面).

3.4.2 考察

一般に、凝着力は接触面積に比例するとされ、式(3.1)で表される。

$$F = A\tau_a \quad (3.1)$$

ここで、 F 、 A 、 τ_a はそれぞれ、凝着力、接触面積、凝着力によるせん断応力である。本解析において、引張力は原子スケールで凝着力を表現したものであるため、 F は引張力である。また、 τ_a はすべり速度に依存する物性値である。

ここで、平らな表面と正弦波形を有する表面について、 τ_a を計算した結果を表 3-4 に示す。平らな表面における τ_a と正弦波形を有する表面における τ_a は一致しない。一方で、異なる波長の正弦波形を有する表面で τ_a 比較すると、 $312 < \tau_a < 379 \text{ kPa}$ の範囲に収まっており、概ね一致する。その理由について、以下で考察する。

正弦波形を有する表面における、仮想点変位に対する樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギーを図 3-12 に示す。横軸が樹脂分子を引張る仮想点の変位、縦軸が樹脂-表面間ポテンシャルエネルギーである。ここで、分子-表面間ポテンシャルエネルギーの摺動時間平均を

$\overline{\Phi_{RS}}$ とする。接触面積 \bar{A} に対する $\overline{\Phi_{RS}}$ の比を表 3-4 に示す。 $\overline{\Phi_{RS}}/\bar{A}$ が小さいほど樹脂分子と表面は安定した状態で接触する。したがって表 3-4 より、正弦波形を有する表面において、接触状態の安定性は概ね波長に依らず、平らな表面の場合より安定な状態で接触している。これは、正弦波形を有する表面では樹脂分子は一部しか接触していないので、非接触部により自由な変形が許され、接触部により安定な構造をとることができるためである。

したがって、平らな表面を用いる場合と正弦波形を有する表面で比較すると、樹脂分子の接触状態の安定性の違いのために τ_a が一致しないと考えられる。また、正弦波形を有する表面において、本解析の波長範囲では、樹脂分子の接触状態の安定性は概ね波長に依らないため、 τ_a は概ね一致している。ただし、平らな表面は $\lambda = \infty \text{ \AA}$ の正弦波形を有する表面と言い換えることができるため、厳密には τ_a と $\overline{\Phi_{RS}}/\bar{A}$ は波長に依存すると考えられる。

なお、系全体のポテンシャルエネルギーに関する考察を、付録 A に掲載している。

表 3-4 各表面に対する引張力，接触面積率，せん断応力，接触面積に対する分子-表面間ポテンシャルエネルギーの比。

	\bar{F} [kcal/(mol·Å)]	\bar{A}/A_0	τ_a [kPa]	$\overline{\Phi_{RS}}/\bar{A}$ [kcal/(mol·Å)]
平らな表面	29.3	1.00	141	-965
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 20 \text{ \AA}$)	5.6	0.07	372	-1040
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 40 \text{ \AA}$)	11.6	0.15	379	-1022
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 60 \text{ \AA}$)	14.7	0.22	322	-1027
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 80 \text{ \AA}$)	19.1	0.30	312	-1012

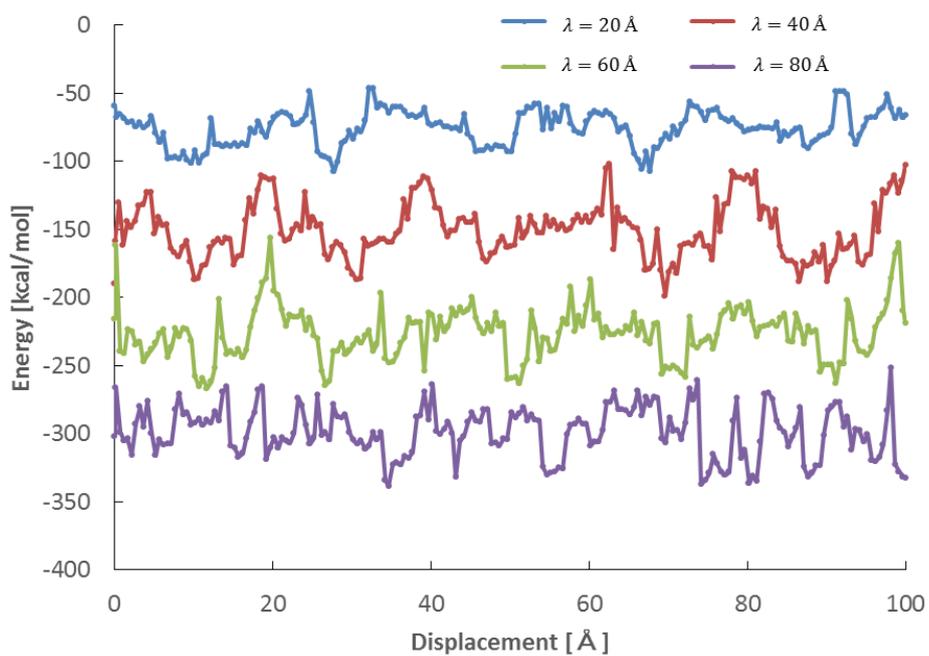


図 3-12 仮想点変位に対する樹脂分子-表面間ポテンシャルエネルギー(正弦波形を有する表面).

4 表面せん断を受ける高分子層の凝着力の評価

4.1 解析手法概要

3 章では、単一の高分子鎖-表面間の凝着力に対し、表面形状がどのような影響を及ぼすかを議論した。しかし、実際の高分子材料は多数の高分子鎖が絡み合うことで 3 次元的な構造を有しており、凝着力によって高分子材料に変形や破壊が生じる。本章では、樹脂高分子鎖を層状に積み重ねた単純な 3 次元モデルを作成し、その表面で異なる波長の正弦波形を有する Cu 金属を摺動させることで、樹脂分子-金属表面間の凝着力が樹脂分子層の構造にどのような影響を及ぼすかを解明する。本解析において、文献[23]-[26]を参考にした。

4.2 解析モデル

4.2.1 樹脂分子層モデル

x 方向 80 \AA , y 方向 13 \AA の周期境界領域に 1 層 2 本 \times 8 層, 合計 16 個の樹脂分子層モデルを配置する。樹脂分子層モデルとして、3 章で用いたものと同様の周期的な樹脂高分子鎖を用いる。図 4-1 のように樹脂分子の長さ方向を x 方向に沿わせ、図 4-2 のように層間で互い違いに配置する。

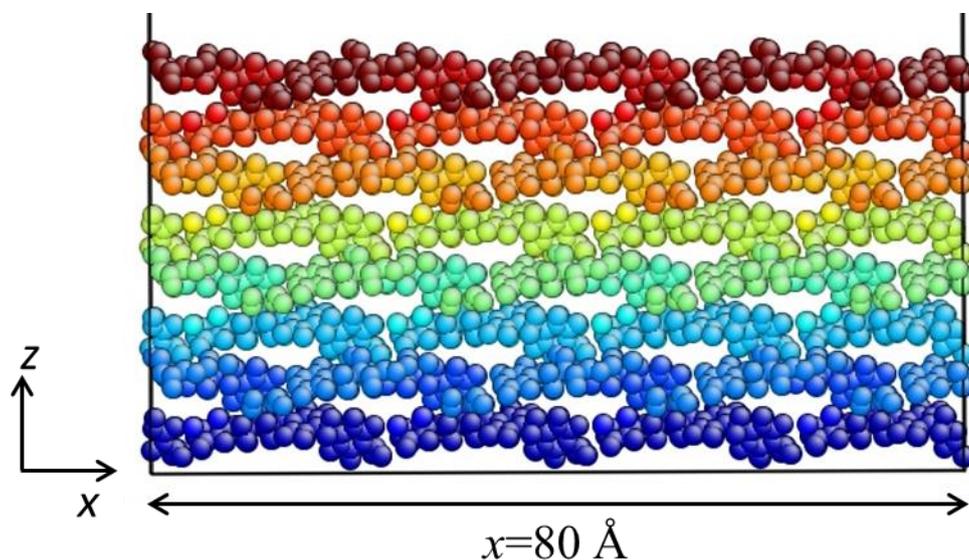


図 4-1 樹脂分子層の初期配置(xz 平面ビュー).

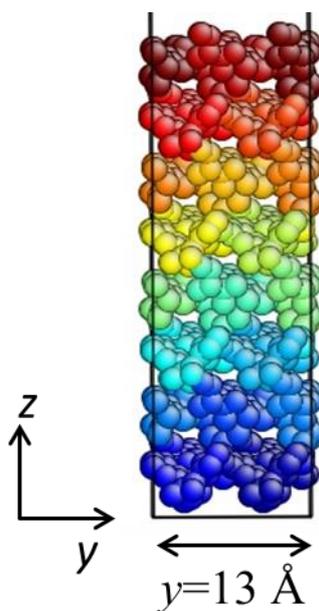


図 4-2 樹脂分子層の初期配置(yz 平面ビュー).

4.2.2 表面モデル

樹脂分子層モデルを z 軸方向に Cu 表面モデル上下段ではさむ. 下段金属として 3.2.2 項と同様の方法で作成する平らな表面を用い, 上段金属として 3.2.2 項で示した正弦波形を有する表面を正弦波形の凸面が樹脂分子層に向くように配置して用いる. 正弦波形として, 波長 λ が 20, 40, 60, 80 Å, 振幅が 20 Å のものを使用する. $\lambda = 20, 40, 60, 80$ Å における本解析モデルをそれぞれ図 4-3-図 4-6 に示す.

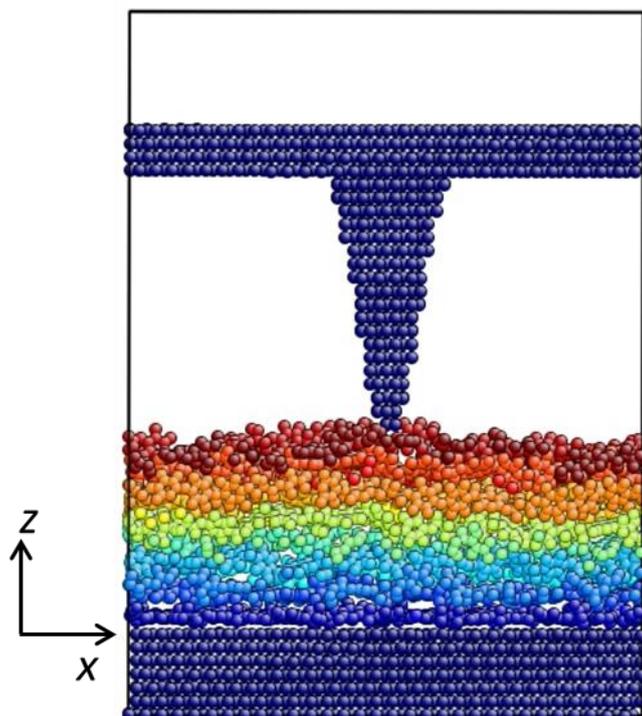


図 4-3 正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 20 \text{ \AA}$).

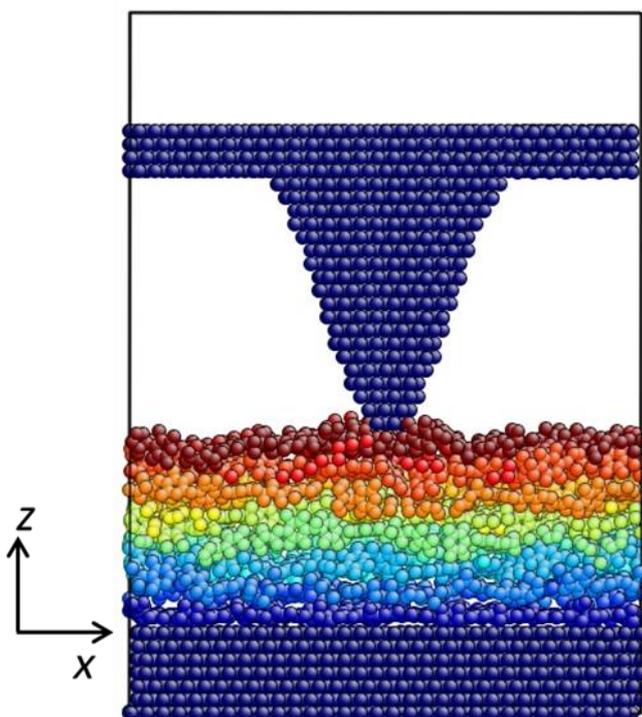


図 4-4 正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 40 \text{ \AA}$).

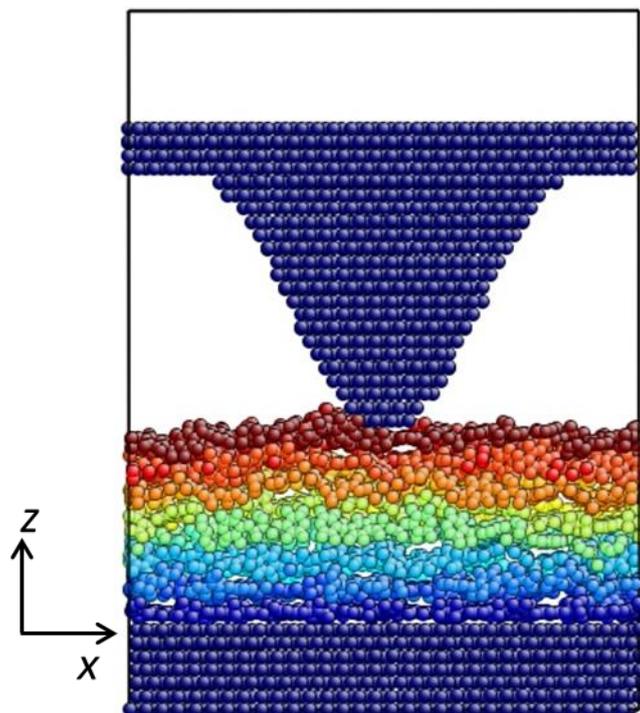


図 4-5 正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 60 \text{ \AA}$).

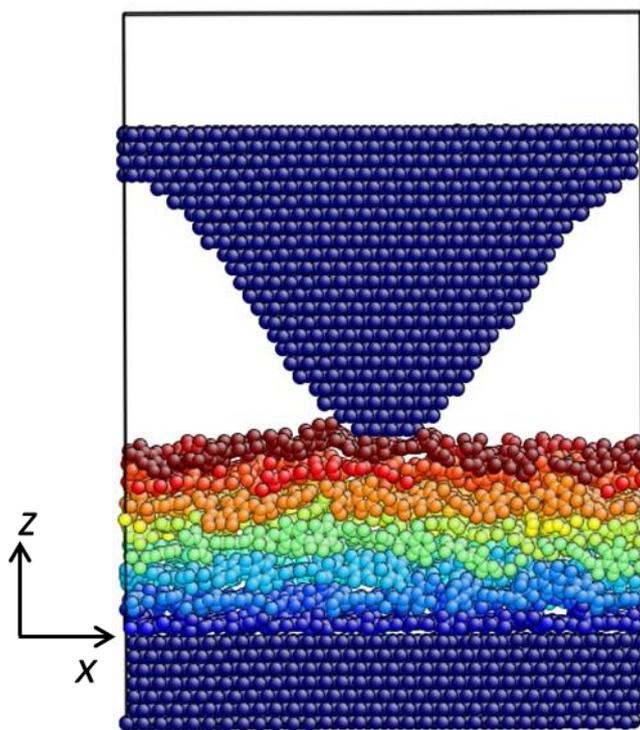


図 4-6 正弦波形を有する表面による表面せん断解析モデル($\lambda = 80 \text{ \AA}$).

4.2.3 計算手法

x , y 方向を周期境界条件, z 方向を非周期境界条件とした領域に表面モデルと樹脂分子層モデルを配置する. その際, 表面モデルの上段の正弦波形頂点と下段の距離は 44 \AA とする. まず x , y 方向に対し, ポテンシャルエネルギーが最小になるように構造最適化を行い, その後, 表面モデル下段を固定し, 表面モデル上段を $-1.0 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ の速度で z 方向に 13 \AA 動かす. そして表面モデル上段を固定し十分緩和した後, 表面モデル上段を x 方向に $1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$ の速度で 50 \AA 動かす. 本計算における詳細条件を表 4-1 に示す.

表 4-1 表面せん断解析条件.

境界条件	x, y 方向: 周期境界 z 方向: 非周期境界
計算領域	$80 \times 13 \times 110 \text{ \AA}$
樹脂分子原子数	3072
制御方法	NVE
x 方向	Cu 結晶の $[1 \bar{1} 0]$ 方向
y 方向	Cu 結晶の $[1 1 \bar{2}]$ 方向
z 方向	Cu 結晶の $[1 1 1]$ 方向
下段表面	厚さ 13 \AA の平面
上段表面	厚さ 9 \AA の平面下に 高さ 40 \AA の正弦波形
波長	$20, 40, 60, 80 \text{ \AA}$
上段摺動方向	x 方向
上段摺動速度	$1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$
タイムステップ	1 fs

また, 樹脂原子に対し, Cu の格子定数より近くに存在する上段 Cu 原子を接触していると判定する. そして, 接触している Cu 原子数に対して, Cu の $(1 1 1)$ 面における Cu 原子 1 個当たりが占める面積をかけることで, 樹脂-表面間の接触面積 A , 接触面積率 A/A_0 を算出する. ここで, A_0 は本解析におけるユニットセルの xy 平面面積である. 3 章における接触面積率の定義と本章における接触面積率の定義が異なることに注意する.

4.3 解析結果

$\lambda = 20, 40, 60, 80 \text{ \AA}$ における, Cu 金属上段の移動距離(上段移動距離)に対する各層の重心変位間のずれをそれぞれ図 4-7-図 4-10 に示す. ここで, 分子層 8 層に対し, 最下層から 1 層, 2 層と順番に層番号を割り当てている. 図 4-7 のみ, その他のグラフと縦軸の範囲が

異なることに注意する。図 4-7 に示すように、 $\lambda = 20 \text{ \AA}$ では 8 層-金属間のずれがその他の層間に比べて大きい。その他の層間については、上段移動距離が 25 \AA を超えるあたりから 2 \AA 前後のほぼ一定値をとる。図 4-8 から、 $\lambda = 40 \text{ \AA}$ では、8 層-金属間に加え、7 層-8 層間でも大きなずれが生じることがわかる。上段移動距離 27 \AA で特に大きな 7 層-8 層間のずれを生じ、 39 \AA で特に大きな 8 層金属間のずれを生じるが、その瞬間にその他の層間のずれが減少する。図 4-9 と図 4-10 から、 $\lambda = 60, 80 \text{ \AA}$ では 2 層-3 層間と 3 層-4 層間で大きなずれが生じることがわかる。 $\lambda = 60 \text{ \AA}$ では上段移動距離 36 \AA で、 $\lambda = 80 \text{ \AA}$ では上段移動距離 39 \AA で、特に大きな 2 層-3 層間と 3 層-4 層間のずれを生じる。 $\lambda = 40 \text{ \AA}$ の場合と同様に、その瞬間にその他の層間のずれが減少する。

上段移動距離に対する上段 z 方向上面にかかる x 方向せん断応力の絶対値 τ_{xz} を図 4-11 に示す。ここで、 τ_{xz} は上段金属の各原子に働く x 方向の力の合計値から算出される。どの波長においても、 τ_{xz} がある程度まで上昇すると応力が開放され、再び上昇をはじめめる。ここで、応力の開放とは、応力が著しく減少し、せん断応力を受けていた樹脂高分子層が弾性回復する変形挙動を指す。 $\lambda = 60 \text{ \AA}$ において、上段移動距離 36 \AA で、 τ_{xz} が 0.15 kPa まで上昇すると応力が開放される。また、 $\lambda = 80 \text{ \AA}$ において、上段移動距離 39 \AA で、 τ_{xz} が 0.21 kPa まで上昇すると応力が開放される。図 4-9、図 4-10 を比較すると、 $\lambda = 60, 80 \text{ \AA}$ において、応力が開放される時点と、大きな層間のずれが生じる時点との上段移動距離が一致することがわかる。 τ_{xz} が上昇する領域では、各層間のずれはゆるやかに上昇する。 $\lambda = 40 \text{ \AA}$ において、上段移動距離 27 \AA と 39 \AA でそれぞれ τ_{xz} が $0.15, 0.17 \text{ kPa}$ となり応力が開放されるが、図 4-8 と比較すると、これはそれぞれ 7 層-8 層間と 8 層-金属間で大きなずれを生じる時点と一致する。 $\lambda = 60, 80 \text{ \AA}$ の場合と同様に、 τ_{xz} の絶対値が上昇する領域では、各層間のずれはゆるやかに上昇する。 $\lambda = 20 \text{ \AA}$ においては、 τ_{xz} が $0.06 < \tau_{xz} < 0.12 \text{ kPa}$ 程度まで上昇すると応力が開放される。図 3-7 と比較することで、8 層-金属間が大きくずれるときに応力が開放されていることがわかる。

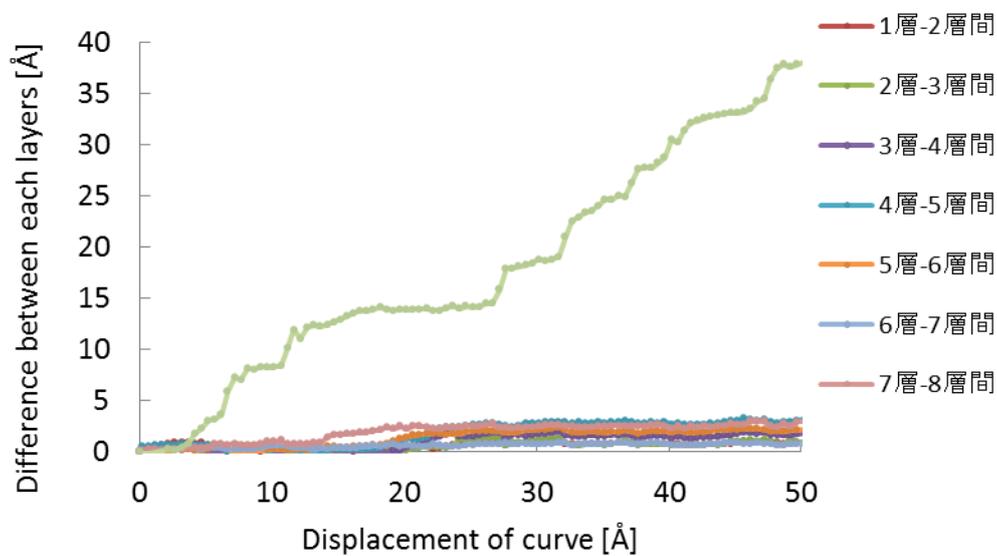


図 4-7 上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 20 \text{ \AA}$).

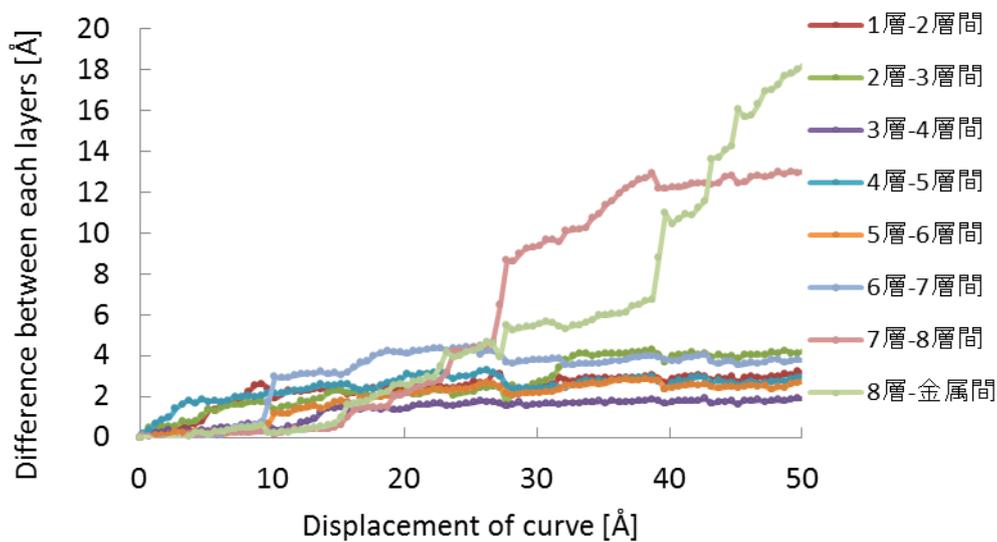


図 4-8 上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 40 \text{ \AA}$).

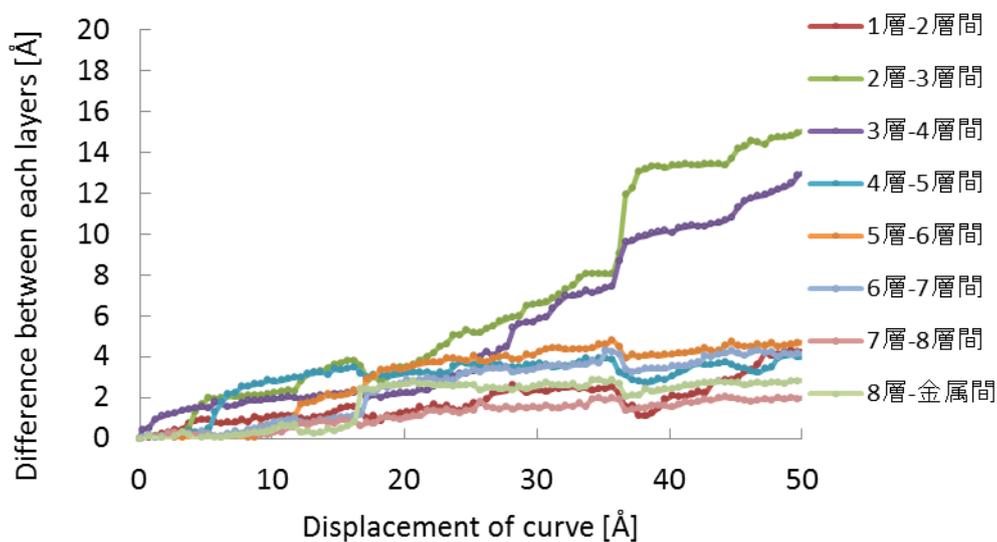


図 4-9 上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 60 \text{ \AA}$).

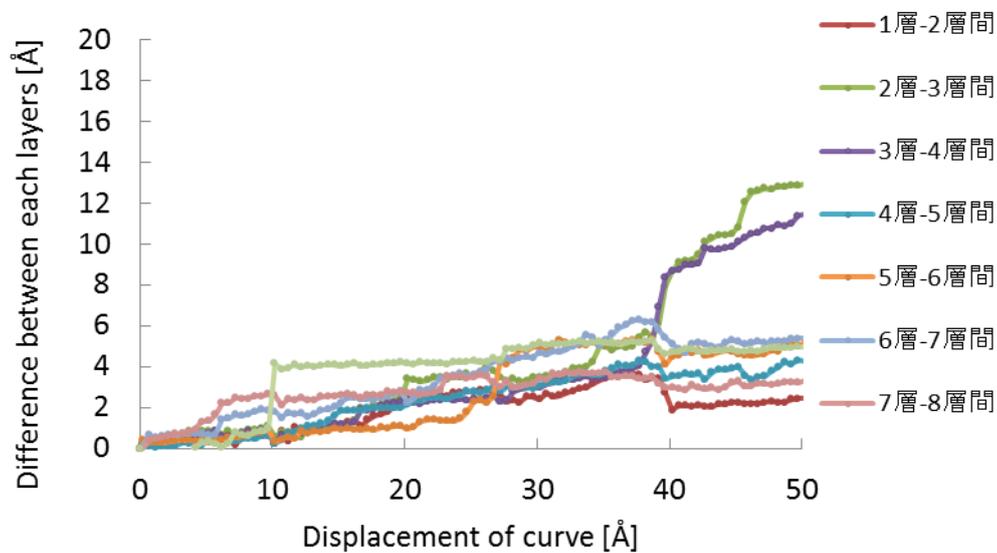


図 4-10 上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ($\lambda = 80 \text{ \AA}$).

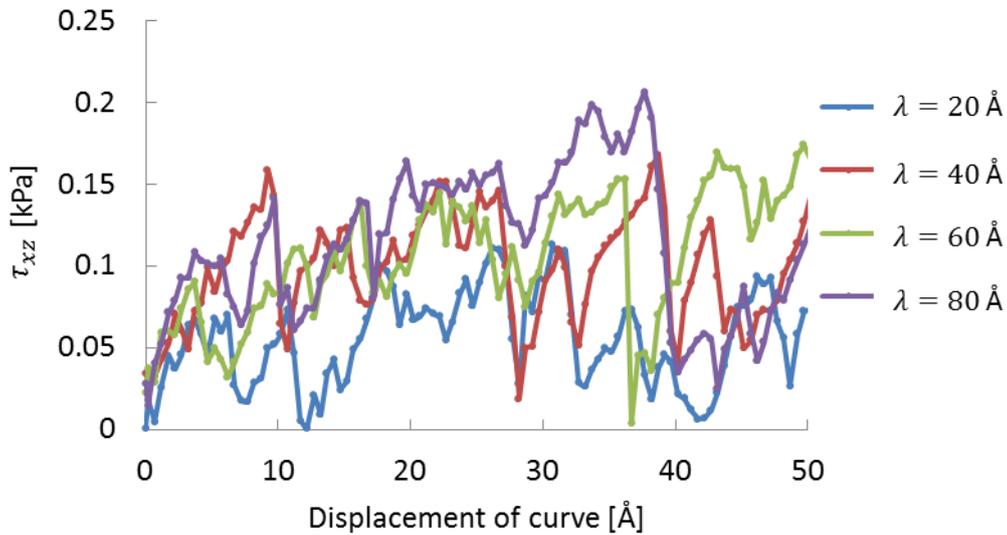


図 4-11 上段移動距離に対する上段 z 方向上面にかかる x 方向せん断応力の絶対値。

4.4 考察

$\lambda = 20 \text{ \AA}$ において、 τ_{xz} が開放される時点、つまり図 4-11 における上に凸な頂点で 8 層-金属間すべりが起こる。この頂点のうち主なものを 7 点抽出したところ、 τ_{xz} の平均値、最大値、最小値はそれぞれ 0.09, 0.11, 0.07 kPa となった。したがって、 $\lambda = 20 \text{ \AA}$ において、8 層-金属間すべりが起こる時点の τ_{xz} は $0.09 \pm 0.02 \text{ kPa}$ と書くことができる。各波長における、8 層-金属間すべりが起こる時点の τ_{xz} と樹脂層間すべりが起こる時点の τ_{xz} を表 4-2 に示す。

3.4 節で、樹脂分子-表面間の接触面積率が引張力に比例したことから、8 層-金属間すべりに必要な τ_{xz} は、8 層-金属間の接触面積率に比例すると考えられる。つまり、ある波長での 8 層-金属間すべりに必要な τ_{xz} を τ_s 、接触面積率を P 、 $\lambda = 20 \text{ \AA}$ において 8 層-金属間すべりが起こる時点の τ_{xz} を τ_0 、接触面積率を P_0 とおくと、

$$\tau_s = \frac{P}{P_0} \tau_0 \quad (4.1)$$

となる。式(4.1)を用いて、 $\lambda = 40, 60, 80 \text{ \AA}$ における τ_s を計算した結果を表 4-3 に示す。表 4-2 表 4-3 を比較すると、 $\lambda = 60, 80 \text{ \AA}$ の場合は、樹脂層間すべりが起こる時点の τ_{xz} が τ_s を大きく下回ることがわかる。そのため、 $\lambda = 60, 80 \text{ \AA}$ では 8 層-金属間すべりではなく、樹脂層間すべりが起こる。 $\lambda = 40 \text{ \AA}$ の場合は、樹脂層間すべりが起こる時点の τ_{xz} が τ_s と同程度となるため、8 層-金属間すべりと樹脂層間すべりの両方が起こる。

樹脂層-金属間の凝着力により、 τ_{xz} が上昇する領域では弾性変形が生じていると考えられる。また、 τ_{xz} が減少する領域では大きなすべりが起きている層間で塑性変形が生じ、その他の層間では弾性変形が開放されていると考えることができる。よって、樹脂層間すべりが起こる $\sim 10^{-1}$ kPa が本解析における樹脂層のせん断降伏応力となる。ここで、一般的な樹脂のせん断降伏応力は ~ 10 MPa であるが[27]、これは本解析における樹脂層のせん断降伏応力と一致しない。これは、本解析における樹脂層は樹脂分子がせん断方向に対し整然と並んでいるのに対し、実際の樹脂では樹脂分子は網目構造を有するためであると考えられる。

ここで、正弦波形を有する表面は、2次元形状に厚みをもたせた構造であるため、表面の2次元形状が凝着現象に及ぼす影響のみを評価している。3次元形状を有する表面における解析結果については、付録 B に掲載している。

表 4-2 8層-金属間すべりが起こる時点の τ_{xz} と樹脂層間すべりが起こる時点の τ_{xz} .

	8層-金属間すべりが起こる時点の τ_{xz} [kPa]	樹脂層間すべりが起こる時点の τ_{xz} [kPa]
$\lambda = 20 \text{ \AA}$	0.09 ± 0.02	-
$\lambda = 40 \text{ \AA}$	0.17	0.15
$\lambda = 60 \text{ \AA}$	-	0.15
$\lambda = 80 \text{ \AA}$	-	0.21

表 4-3 表面せん断解析における接触面積率と8層-金属すべりに必要なせん断応力 τ_s .

	接触面積率	τ_s [kPa]
$\lambda = 40 \text{ \AA}$	0.171	0.19 ± 0.04
$\lambda = 60 \text{ \AA}$	0.347	0.38 ± 0.08
$\lambda = 80 \text{ \AA}$	0.446	0.48 ± 0.11

5 結論と今後の課題

5.1 結論

本研究では、分子動力学を用いて高分子材料-金属表面間の凝着摩擦における表面形状の影響を評価した。結論を以下に示す。

- ・ LAMMPS 上で樹脂高分子鎖モデルと、平らな表面、原子ステップを有する表面、正弦波形を有する表面の 3 種類の表面モデルを作成した。
- ・ 単一の高分子鎖を 3 種類の形状を有する表面モデル上で摺動させ、樹脂分子-表面間の接触面積率を計算した。
- ・ 単一分子摺動解析において、異なる表面間では接触面積と凝着力に相関関係はなかったが、波長 $20 < \lambda < 80 \text{ \AA}$ の正弦波形を有する表面においては、接触面積と凝着力がほぼ比例した。
- ・ 樹脂高分子鎖を層状に積み重ねた単純な 3 次元モデルを作成し、その表面で異なる波長の正弦波形を有する Cu 金属を摺動させた。
- ・ 正弦波形を有する表面-樹脂高分子層ですべりが起こるために必要なせん断応力を算出し、これが、樹脂分子層間すべりが起きる際のせん断応力を超えると、樹脂分子層間すべりが起こることがわかった。
- ・ 樹脂分子層間すべりが起こる際のせん断応力を樹脂分子層のせん断降伏応力とし、実際の樹脂のせん断降伏応力と比較した。

5.2 今後の課題

本研究では、分子動力学を用いて、表面形状が高分子材料の凝着摩擦に及ぼす影響を評価した。しかし、本研究における解析モデルは表面形状の違いを考察するためのものであり、定量的な比較を実施するためにはモデルを現実の系に近づける必要がある。具体的には、3次元網目構造を有する樹脂分子層のモデリングや、実際の表面の測定データに基づいた表面のモデリングを実施する必要がある。ただし、3次元網目構造を有する樹脂分子層で解析を行う場合、ヒステリシスロスによる力が発生すると考えられるため、凝着力とヒステリシスロスによる力をそれぞれ評価するためには工夫が必要である。また、実際の表面では表面の凹凸は様々なスケールで存在するため、あらゆるスケールの凹凸を解析に組み込むためには系の大規模化が必要である。したがって、大規模並列化の計算手法の構築も課題となる。

付録

A 単一分子摺動における系全体のポテンシャルエネルギー

山崎は、界面破壊エネルギーを、金属上に樹脂が接着した状態でのポテンシャルエネルギーと剥離した状態でのポテンシャルエネルギーの単位面積当たりの差で定義し、接着強度の指標とした[13]。そこで、3章の平らな表面と正弦波形を有する表面における、系全体のポテンシャルエネルギーの摺動時平均と、樹脂分子-表面間で相互作用が働かないように十分遠くに配置した状態での系全体のポテンシャルエネルギーの差を接触面積で割り、界面破壊エネルギー U を計算した。その結果を表 A-1 に示す。表 A-1 に示すように、 U は正弦波形を有する表面より、平らな表面の方が大きい。一方で、3.4.2 項より、分子-表面間ポテンシャルエネルギーの摺動時間平均 $\overline{\Phi_{RS}}$ と \bar{A} の比 $\overline{\Phi_{RS}}/\bar{A}$ は、正弦波形を有する表面の方が平らな表面より大きい。 $\overline{\Phi_{RS}}/\bar{A}$ が大きいほど、分子と表面は安定して接触しているため、接着強度も大きくなると考えられる。したがって、3章における解析では、表面破壊エネルギー U は接着強度の指標として使用できない。これは、分子と表面を十分遠くに配置した場合と比べて、樹脂分子の正弦波形を有する表面に接触していない領域で、分子内ポテンシャルエネルギーが大きくなるためであると考えられる。

表 A-1 平らな表面と正弦波形を有する表面における表面破壊エネルギー U 。

	U [kcal/(mol·Å ²)]
平らな表面	0.60
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 20$ Å)	0.10
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 40$ Å)	0.14
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 60$ Å)	0.66
正弦波形を有する表面 ($\lambda = 80$ Å)	0.59

B 円錐を有する表面による表面せん断を受ける高分子層の凝着力評価

B.1 解析手法概要

4章では、表面せん断を受ける高分子層の凝着力評価に対し、異なる波長の正弦波形を有する表面を用いることで、表面形状の違いが凝着現象に及ぼす影響を明らかにした。しかし、正弦波形を有する表面は、2次元形状に厚みをもたせた構造であるため、表面の3次元形状が凝着現象に及ぼす影響を評価していない。本節では、円錐を有する表面によって樹脂分子層に対し表面せん断を行い、表面の3次元形状が樹脂分子層の構造にどのような影響を及ぼすかを解明する。

B.2 解析モデル

樹脂分子層モデルとして、4.2.1項で示したモデルをy方向に拡張したものを作成する。すなわち、x方向80 Å、y方向39 Åの周期境界領域に1層6個×8層、合計48個の樹脂分子モデルを配置する。

樹脂分子層モデルをCu表面モデルではさむ。下段金属として3.2.2項と同様の方法で作成する平らな表面を用い、上段金属として、半径39 Å、高さ40 Åの円錐を2つ有する表面を、円錐の凸面が樹脂分子層に向くように配置して用いる(図 B-1, 図 B-2 参照)。

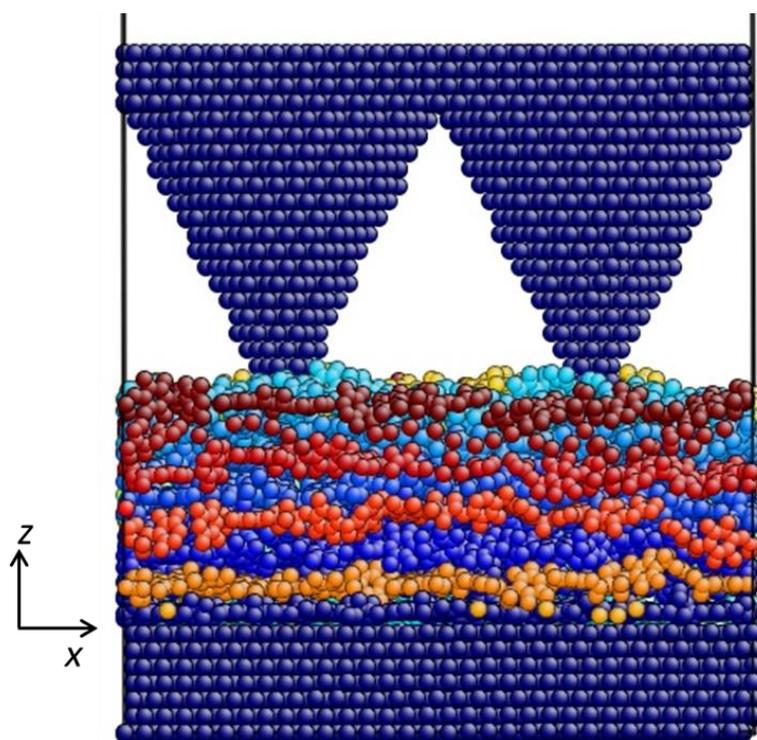


図 B-1 円錐を有する表面による表面せん断解析モデル(xz 平面ビュー).

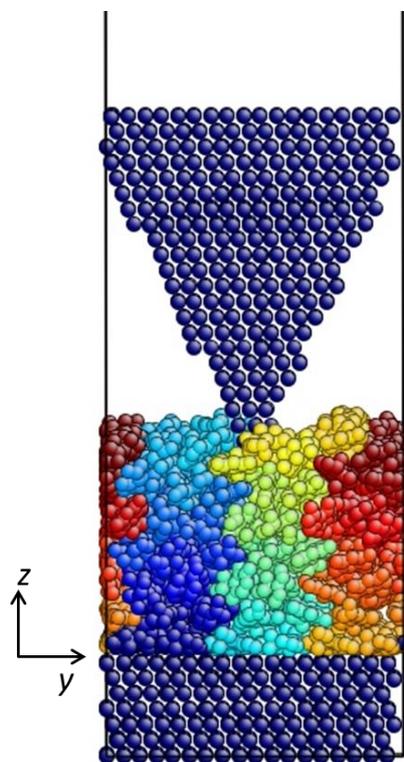


図 B-2 円錐を有する表面による表面せん断解析モデル(yz 平面ビュー).

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

x , y 方向を周期境界条件, z 方向を非周期境界条件とする. その際, 表面モデルの上段の正弦波形頂点と下段の距離は 39 \AA とする. まず x , y 方向に対し, ポテンシャルエネルギーが最小になるように構造最適化を行い, その後, 表面モデル下段を固定し, 表面モデル上段を $-1.0 \times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$ の速度で z 方向に 13 \AA 動かす. そして表面モデル上段を固定し十分緩和した後, 表面モデル上段を x 方向に $1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$ の速度で 50 \AA 動かす. 本計算における詳細条件を表 B-1 に示す.

表 B-1 円錐を有する表面による表面せん断解析条件.

境界条件	x, y 方向: 周期境界 z 方向: 非周期境界
計算領域	$80 \times 13 \times 110 \text{ \AA}$
樹脂分子原子数	9216
制御方法	NVE
x 方向	Cu結晶の $[1 \bar{1} 0]$ 方向
y 方向	Cu結晶の $[1 1 \bar{2}]$ 方向
z 方向	Cu結晶の $[1 1 1]$ 方向
下段表面	13 \AA の平面
上段表面	9 \AA の平面下に 直径 39 \AA , 高さ 40 \AA の円錐
上段摺動方向	x 方向
上段摺動速度	$1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA/fs}$
タイムステップ	1 fs

B.3 解析結果と考察

上段移動距離に対する, 各層の重心変位間のずれを図 B-3 に示す. ここで, 4.3 節と同様に, 分子層 8 層に対し, 最下層から 1 層, 2 層と順番に層番号を割り当てている. 図 B-3 に示されるように, ずれが生じるのは 7 層-8 層間と 8 層-金属間のみである. つまり, 1 層から 7 層までは下段金属に対し, ほとんど変位しない. 上段移動距離に対する, 8 層中の分子それぞれと金属間のずれを, 図 B-4 に示す. ここで, 8 層中の分子に対し, 重心の y 座標が小さいものから $m1$, $m2$ と順番に分子番号を割り当てている. $m2$, $m3$ は上段金属と接触しているが, その他の分子は接触していない. 図 B-4 に示されるように, $m2$ と $m3$ は上段金属の移動に追従するが, その他の分子は追従しない. つまり, 8 層内においては, $m1$ - $m2$ 間と $m3$ - $m4$ 間ですべりが起きている. したがって, 図 B-3, 図 B-4 より, 上段金属に接触している分子は上段金属に追従し, その分子まわりで分子間のすべりが生じていることがわかる.

また、上段移動距離に対する上段 z 方向上面にかかる x 方向せん断応力 τ_{xz} を図 B-5 に示す。図 B-5 より τ_{xz} の絶対値は 0.1 kPa 以下であることがわかる。したがって、4.4 節の考察により、本解析における樹脂層のせん断降伏応力は 0.1 kPa 以下であり、実際の樹脂のせん断降伏応力 ~ 10 MPa を大きく下回る。これは、本解析における樹脂層は樹脂分子がせん断方向に対し整然と並んでいるのに対し、実際の樹脂では樹脂分子は網目構造を有するためであると考えられる。

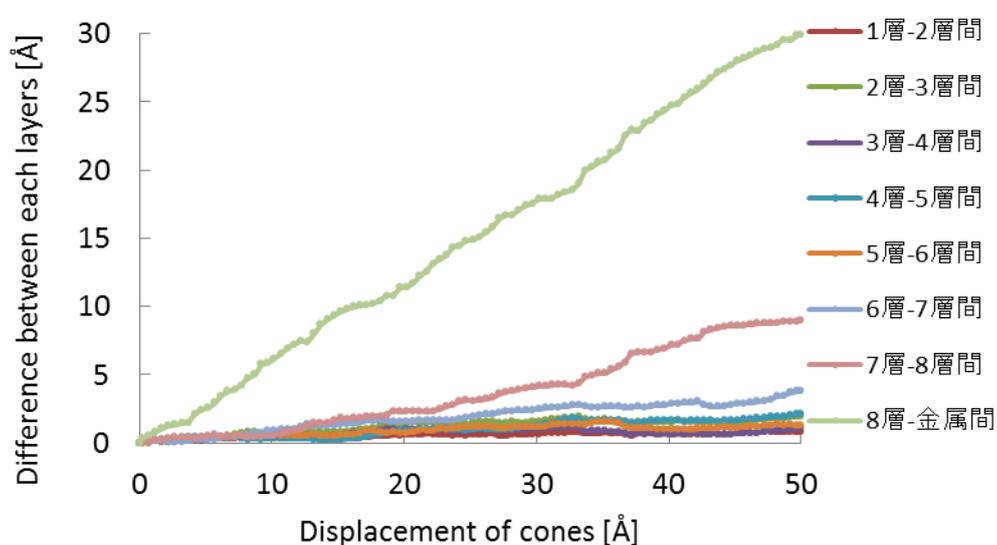


図 B-3 上段移動距離に対する各層の重心変位間のずれ。

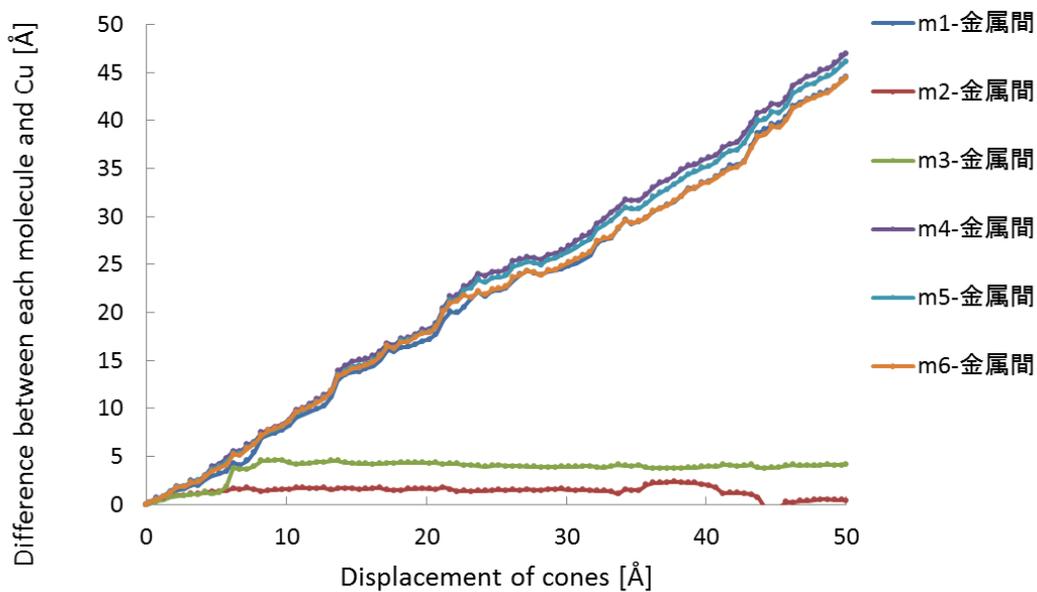


図 B-4 上段移動距離に対する 8 層中の分子と金属間のずれ.

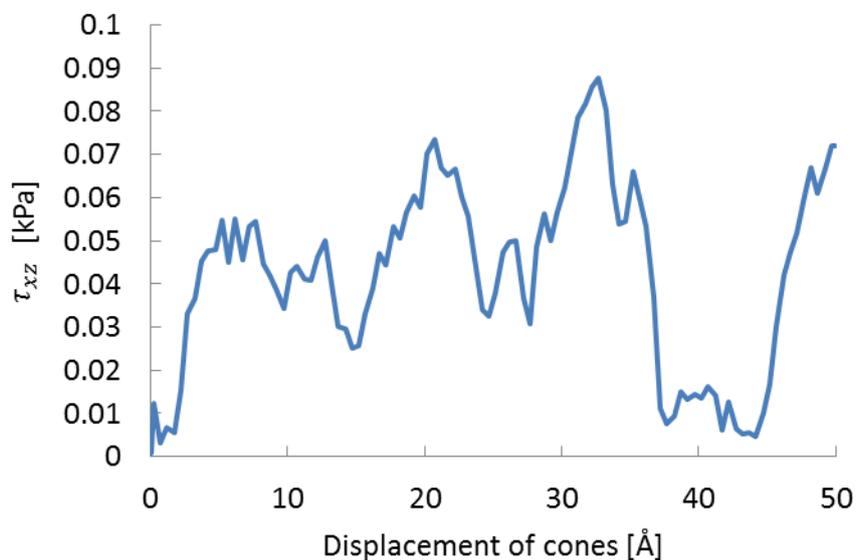


図 B-5 上段移動距離に対する上段 z 方向上面にかかる x 方向せん断応力.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方にご指導、ご協力をいただきました。

指導教員である泉聡志教授には、研究テーマの設定や研究手法のアドバイスなど、多くの助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

酒井信介教授には、研究の進め方を論理的に享受していただきました。心より感謝申し上げます。

田中展助教には、研究の進め方やデータの処理の仕方など、細かく親身になって面倒を見ていただきました。ありがとうございました。

羽田野明日可助教には、研究のアドバイスはもちろんのこと、その明るいお人柄で研究室の雰囲気盛り上げていただきました。ありがとうございました。

秘書の佐々木美紀さん、中島友子さん、長瀬千歩さんには、様々な部分で裏から研究を支えていただきました。

受託研究員の吉澤明日斗さんには、社会人になる上で必要な真面目さを学ばせていただきました。

博士課程の皆さんには、研究に対する真摯な姿勢を学ばせていただきました。特に、同じ研究グループの周立軍さんには、年長者としてグループを引っ張っていただきました。また、高本聡さんには、分子動力学に関する指導を多く賜わり、また個人的な相談にも乗っていただきました。本当にありがとうございました。

修士2年の皆さんには、同級生として、研究以外のことも含めいろいろな相談をさせていただきました。2年、または3年の短い間でしたが、濃い時間を過ごすことができました。今後もよろしくお願ひします。

修士1年の皆さんには、研究室の運営や飲み会の企画等、本当にお世話になりました。特に、同じ研究グループの修士1年の吉村候泰くんには、その研究に対する深い洞察に驚かされるばかりであり、指導する立場でありながら、こちらが多くを学ばせていただきました。

学部4年の皆さんには、それぞれが持つ独特の個性で研究室を盛り上げていただきました。特に、同じ研究グループの世古口涼君には、研究に対し一生懸命取り組む姿勢にやる気をもらいました。私の指導力が至らないところも多々あったと思いますが、卒業研究をやり遂げてくれて本当によかったです。

株式会社ブリヂストンの門脇弘様には、研究の方針に関して貴重な意見を賜りました。門脇様なしでは、本論文が完成することはありませんでした。心よりお礼申し上げます。

株式会社日立製作所の山崎美稀様には、ポテンシャル関数の取り扱い等、重要なアドバイスを賜りました。感謝申し上げます。

分子動力学に基づく表面粗さを考慮した高分子材料の摺動特性評価

工学系研究科化学生命工学専攻修士 2 年の若林紗希さんには、原子や分子の振る舞いに関する基礎を、個人的に享受していただきました。また、同時に研究に取り組む真摯な姿勢も学ばせていただきました。本当にありがとうございました。

両親の経済面、精神面の支え無くしてはこの修士論文の完成はあり得ませんでした。これまで本当にありがとうございました。

本当に多くの皆様の力を借りて、本論文は完成に至りました。来年度は社会人へと人生のステージを移すこととなりますが、多くの方の支えで自分の仕事ができていることを忘れず、何事にも感謝の気持ちを持ち、真摯に取り組んでいこうと思っております。

2015 年 2 月 4 日

荒牧 純平

参考文献

- [1] 深堀美英, “設計のための高分子の力学 高分子鎖が織りなす力学の世界,” 技報堂出版, 2000.
- [2] Jianping Gao, W. D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J. N. Israelachvili, Uzi Landman, “Frictional Forces and Amonton’s Law : From the Molecular to the Macroscopic Scale,” The Journal of Physical Chemistry B, Vol.108, pp.3410-3425, 2004.
- [3] F. P. Bowden, D. Tabor, “THE FRICTION AND LUBRICATION OF SOLIDS,” Oxford at The Clarendon Press, 1950.
- [4] Izabela Szlufarska, Michael Chandross, Robert W Carpick, “Recent advances in single-asperity nanotribology,” Journal of Physics D : Applied Physics, Vol.41, pp.1-39, 2008.
- [5] B. N. J. Persson, “Theory of rubber friction and contact mechanics,” The Journal of Chemical Physics, Vol.115, No.8, pp.3840-3861, 2001.
- [6] B. N. J. Persson, O Albohr, U Tartaglino, A I Volokitin, E Tosatti, “On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion,” Journal of Physics : Condensed Matter, Vol.17, pp.1-62, 2005.
- [7] B. N. J. Persson, “Adhesion between an elastic body and a randomly rough hard surface” The European Physical Journal E, Vol.8, pp.385-401, 2002.
- [8] B. N. J. Persson, E. Tosatti, “The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids,” The Journal of Chemical Physics, Vol.115, No.12, pp.5597-5610, 2001.
- [9] Shinji Yamada, “General shear-thinning dynamics of confined fluids,” Tribology Letters, Vol.13, No.3, pp.167-171, 2002.
- [10] Sivebaek, Ion Marius, Vladimir N. Samoilov, B. N. J. Persson. "Effective viscosity of confined hydrocarbons." Physical review letters, 108.3, 2012.
- [11] B. Lorenz, B. N. J. Persson, S. Dieluweit, T. Tada, “Rubber friction: Comparison of theory with experiment,” The European Physical Journal E, Vol.34, pp.1-11, 2011.
- [12] B. Lorenz, B. N. J. Persson, G. Fortunato, M. Giustiniano, F. Baldoni, “Rubber friction for tire tread compound on road surfaces,” The Journal of Chemical Physics, Vol.25, No.9, 2013.
- [13] 山崎美稀, “樹脂モールド構造における内部界面強度評価の研究,” 博士論文, 2009.
- [14] 山崎美稀, 岩崎富生, 泉聡志, 酒井信介, “樹脂モールド構造内部における界面接着強度の予測への原子レベルモデリングの適用,” 日本機械学会論文集(A 編), 76(770), pp.1303-1309, 2010.
- [15] 岡崎進., "コンピュータ・シミュレーションの基礎.化学同人," 2000.
- [16] <http://lammmps.sandia.gov/>

- [17] <http://www.quimica.urv.es/~bo/MOLMOD/General/Forcefields/CVFF.html#Eq3-1>
- [18] J.E. Lennard-Jones. Lennard-jones. Proc. Roy. Soc. A, Vol.106, pp. 463-477, 1924.
- [19] http://redmine.scorec.rpi.edu/anonsvn/lammps-cuda/tools/msi2lmp/biosym_frc_files/cvff.frc
- [20] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular Physics*, Vol.52, No.2, pp. 255–268, 1984.
- [21] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Physical Review A*, Vol.31, pp. 1695–1697, Mar 1985.
- [22] http://avogadro.cc/wiki/Main_Page
- [23] Ana C.F. Mendonça, Patrice Malfreyt, Agílio AH Pádua, “Interaction and Ordering of Ionic Liquids at a Metal Surface,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8, pp.3348-3355, 2012.
- [24] Ana C.F. Mendonça, Agílio AH Pádua, Patrice Malfreyt, “Nonequilibrium molecular simulations of new ionic lubricants at metallic surfaces: prediction of the friction,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9, pp.1600-1610, 2013.
- [25] 村林宏紀, 鶴田武, 王楊, 小林康彦, 白珊瑚, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 足立幸志, 久保百司, “計算科学手法を用いた MoDTC による DLC 膜の低摩擦特性の解析,” *トライボロジー会議 2014 秋-予稿集*, pp.48-49, 2014.
- [26] 小林康彦, 鶴田武, 村林宏紀, 王楊, 白珊瑚, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 足立幸志, 久保百司, “計算科学シミュレーションを用いた炭化ケイ素の水潤滑機構に関する研究,” *トライボロジー会議 2014 秋-予稿集*, pp.52-53, 2014.
- [27] 石川優, “高分子材料の強じん性化,” *高分子論文集*, Vol.47, No2, pp. 83-97, 1990.