

# DLC 表面における PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応に関する反応分子動力学解析

## Reactive Molecular Dynamics Study on Mechanochemical Reactions of PFPE Lubricant Film on DLC Surfaces

名大・情（学）\*内山 祥太 名大・情（学）シェカー ヒマンシュ 名大（正）宋 玉璽  
 名大（正）張 賀東 名大（正）福澤 健二 名大（正）伊藤 伸太郎 名大（正）東 直樹  
 Shota Uchiyama, Himanshu Shekhar, Yuxi Song,  
 Hedong Zhang, Kenji Fukuzawa, Shintaro Ito, Naoki Azuma  
 Nagoya University

### 1. はじめに

近年の情報技術の発展に伴って、ビッグデータやクラウドストレージに対する需要が高まる中で、大容量ストレージ技術は重要な役割を果たす。熱アシスト磁気記録（Heat-Assisted Magnetic Recording: HAMR）は、ハードディスクドライブ（Hard Disk Drive: HDD）の記録密度を大幅に向上できる技術として注目されている。HAMR は、微細な磁気ビットで情報を安定に記録するために、保磁力が高い磁気ディスクを使用する。また、データ書き込み時は、ヘッドからのレーザー光照射によって、磁気ビットを瞬間的に加熱し、保磁力を弱めることで記録する。しかし、加熱に伴う高温環境や、ヘッドとディスク間のせん断運動による機械的ストレスによって、ヘッドディスク間に塗布されているパーフルオロポリエーテル（Perfluoropolyether: PFPE）潤滑膜が分解し、潤滑性能の低下により HDD の信頼性・耐久性の確保が困難となる。したがって、潤滑膜の分解メカニズムを理解することは重要である。これまでに、反応力場 ReaxFF<sup>1)</sup>を用いた分子動力学（Molecular Dynamics: MD）シミュレーションによって、HAMR の温度とせん断速度条件において、ダイヤモンド表面における PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応を解析した<sup>2)</sup>。しかし、実際の HAMR では、ヘッドとディスクの表面は、ダイヤモンドライクカーボン

（Diamond-Like Carbon: DLC）であり、その効果は考慮されていなかった。そこで、本研究では、DLC 表面における PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応について、ReaxFF を用いた反応 MD シミュレーションによって解析した。

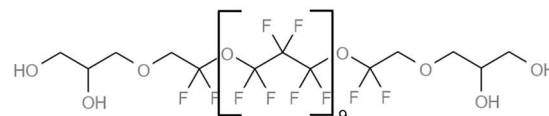


Fig. 1 Chemical structure of PFPE D-4OH

### 2. 方法

本研究では、上下の固体基板の間に介在する潤滑膜に垂直圧力を印加しながらせん断を行うせん断シミュレーションと、上側の固体基板を削除し、垂直圧力の印加とせん断を行わない静的シミュレーションの 2 種類を実施した。いずれにおいても、系の  $x$  と  $y$  方向に周期境界条件を与え、大きさを  $8.04624 \text{ nm} \times 8.04624 \text{ nm}$  とした。潤滑剤分子として、Fig. 1 に分子構造を示す PFPE D-4OH を用い、固体基板として、DLC を用いた。MD シミュレーションの時間刻みは  $0.2 \text{ fs}$  に設定した。初期構造の作成は Packmol<sup>3)</sup> と Moltemplate<sup>4)</sup> を、MD シミュレーションの実行は LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)<sup>5)</sup> を、可視化は OVITO (Open Visualization Tool)<sup>6)</sup> を用いた。

#### 2.1 せん断シミュレーション

Figure 2(a) にせん断シミュレーションの初期構造を示す。潤滑膜に含まれる D-4OH 分子数は 40 とした。MD シミュレーションでは、まず上の基板の最外層にある原子に一定の下向きの力を加えると同時に、下の基板の最外層にある原子を固定することで垂直圧力を印加した。つぎに、温度を目標値に設定し、さらに緩和計算を行った。最後に、上の基板に  $x$  方向におけるせん断速度  $25 \text{ m/s}$  を付与し、 $0.5 \text{ ns}$  のせん断計算を行った。せん断時における垂直圧力を  $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 \text{ GPa}$  とし、温度を  $293, 700 \text{ K}$  とした。

#### 2.2 静的シミュレーション

Figure 2(b) に静的シミュレーションの初期構造を示す。ま

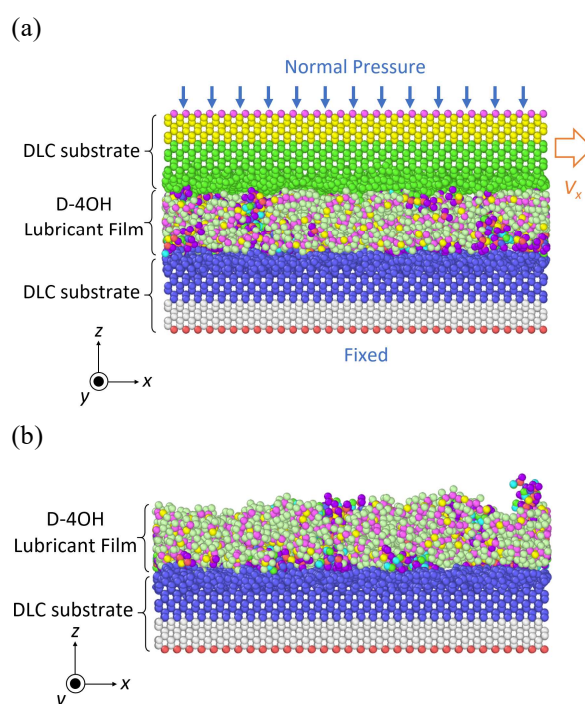


Fig. 2 Initial configurations of (a) shear simulation and (b) static simulation

ず、せん断シミュレーションの初期構造から上側の基板を削除する。つぎに、温度を目標温度に設定し、緩和計算を行った後、さらに 0.5 ns の計算を行った。温度は、293, 700 K に設定した。

### 3. 結果と考察

Figure 3 にせん断シミュレーションと静的シミュレーションにおける未反応の D-4OH 分子数の時間変化を示す。せん断シミュレーションでは、293 と 700 K のいずれにおいても、時間経過に伴って D-4OH 分子数が減少した。また、垂直圧力が高くなるほど、温度が高くなるほど D-4OH 分子の減少速度が速くなった。静的シミュレーションでは、700 K の場合に D-4OH 分子数の減少が見られたが、293 K では分子数の変化は見られなかった。

発生したメカノケミカル反応は、せん断シミュレーションと静的シミュレーションの両方に共通して見られたものと、せん断シミュレーションにおいてのみ見られたものがあった。せん断シミュレーションで見られた反応は、(1) D-4OH 分子の OH 基の酸素原子が DLC の  $sp^2$  炭素原子と結合する Hydroxyl-DLC Association (HDA) 反応、(2) HDA 反応で DLC に結合した OH 基が D-4OH 分子から解離する DLC-assisted Hydroxyl Dissociation (DHD) 反応、(3) DLC 表面に取り残された OH 基が水の形成を促進する Dehydration Condensation (DC) 反応、(4) 発生した水分子によって D-4OH 分子が加水分解される反応<sup>7)</sup>が見られた。静的シミュレーションでは、(1)の HDA 反応と(2)の DHD 反応が見られたが、せん断シミュレーションと比較すると DHD 反応の発生回数は少なかった。よって、DC 反応はせん断によって引き起こされており、DHD 反応はせん断なしでも発生するが、せん断によって促進されると考えられる。

Table 1 にシミュレーションの最終ステップにおける D-4OH 分子の末端間距離 ( $R_{ee}$ ) の平均値を求めた結果を示す。静的シミュレーションに比べて、せん断シミュレーションにおける末端間距離が長かった。これより、DLC に結合した D-4OH 分子がせん断によって引き伸ばされ、破断することによって反応が促進されていると考えられる。

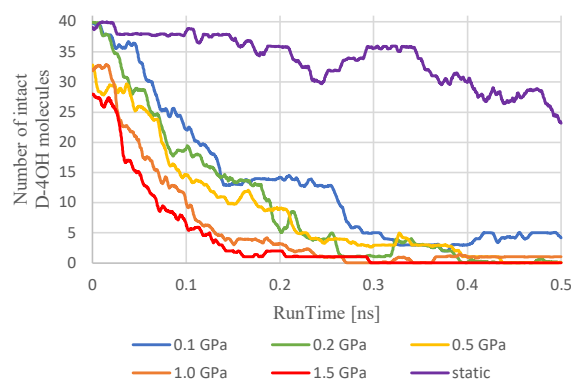
### 4. まとめ

DLC 表面における PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応について、反応分子動力学シミュレーションにより解析した。せん断シミュレーションと静的シミュレーションのいずれでもメカノケミカル反応が発生したものの、せん断シミュレーションのほうが反応速度が速く、またせん断シミュレーションのみで見られた反応があった。これより、メカノケミカル反応の発生には、せん断による機械的ストレスが支配的な影響を及ぼすことが分かった。

### 文献

- 1) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard: ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, J. Phys. Chem. A, 105, 41 (2001) 9396.
- 2) X. Chen, K. Kawai, H. Zhang, K. Fukuzawa, N. Koga, S. Ito & N. Azuma: ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations of Mechano-Chemical Decomposition of Perfluoropolyether Lubricants in Heat-Assisted Magnetic Recording, J. Phys. Chem. C, 124, 41 (2020) 22496.
- 3) L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin & J. M. Martínez: PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations, J. Comput. Chem., 30 (2009) 2157.
- 4) A. I. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S. M. Saladi, O. M. Roscioni, M. Ricci, et al: Moltemplate: A Tool for Coarse-Grained Modeling of Complex Biological Matter and Soft Condensed Matter Physics, J. Mol. Biol., 433 (2021) 166841.
- 5) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comput. Phys., 117 (1995) 1.
- 6) A. Stukowski: Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 18 (2010) 015012.
- 7) X. Chen, K. Inayoshi, H. Zhang, K. Fukuzawa, N. Koga, S. Ito & N. Azuma: Effect of Water on Mechano-Chemical Reactions of Perfluoropolyether Lubricant Films in Heat-Assisted Magnetic Recording: A Reactive Molecular Dynamics Study, Tribol. Int., 187 (2023) 108674.

(a) 700 K



(b) 293K

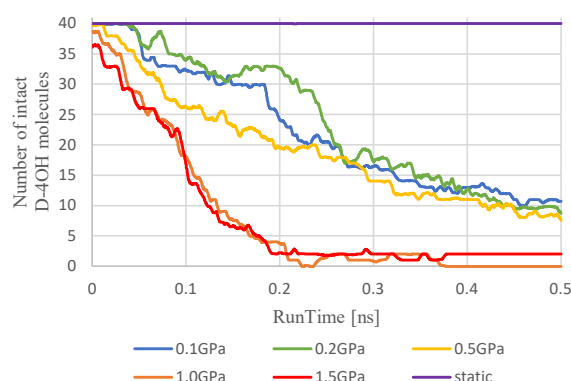


Fig. 3 Time evolution of number of intact D-4OH molecules at (a) 700 K and (b) 293 K

Table 1 Average end-to-end distance of D-4OH molecules

	Static simulation		Shear Simulation	
	293 K	700 K	293 K	700 K
Average $R_{ee}$ , Å	24.3	27.1	38.0	41.3