

液体超薄膜の構造に起因して生ずる液体圧力の解析

Calculation of Solvation Pressure Generated by Structure of Ultrathin Liquid Film

○ 正 松岡広成 (鳥取大) 正 福井茂寿 (鳥取大) 正 加藤孝久 (機械技研)

Hirosighe MATSUOKA, Tottori University, 4-101 Koyama, Tottori

Shigehisa FUKUI, Tottori University, 4-101 Koyama, Tottori

Takahisa KATO, Mechanical Engineering Laboratory, 1-2 Namiki, Tsukuba, Ibaraki

This report describes a new method for calculating the solvation pressure that acts between solid surfaces when the surfaces approach each other to within a very small distance in a liquid medium. The solvation pressure is calculated by solving the transformed Ornstein-Zernike equation for hard-spheres in a two-phase system with Perram's method and using the Derjaguin approximation. Calculation conditions of this new method and some applications are presented.

Key Words : Solvation Pressure, Ultrathin Liquid Film, Liquid Structure, Liquid-Solid Interface

1. はじめに

固体表面近傍にある液体分子はどのような状態にあるのか? この問題はその物理的興味により多くの研究者が議論してきた^{(1)~(3)}. その結果, 固体表面近傍で液体分子が層状に配列すること⁽⁴⁾, 液体の密度が固体表面からの距離に対して振動的に変化すること⁽⁵⁾, 固体表面近傍の液体のせん断粘度はバルクよりも非常に大きくなること⁽⁶⁾などバルクの性質とはまったく違った性質を示すことがわかってきた.

こうした液体と固体のインターフェースにおける特殊な性質は, 近年の機械技術の発展に伴い非常に重要なものになってきている. 例えば, ハードディスクでは, 記録密度向上のためニアコンタクトおよびコンタクトと呼ばれる次世代のヘッド・ディスクインターフェースが考えられている⁽⁷⁾. この新しい方式によれば, 磁気ヘッドとディスクはナノメートルの液体膜を介して相対運動することになる.

このように, 工学の分野においても固体表面が液体を介して分子オーダーの距離まで接近し, 相対運動するような系の応用が考えられている. これに対し, 著者らは分子オーダーでの液体膜厚さの変化を実験的に調べた⁽⁸⁾. その結果, 介在液体分子直径の約10倍以下の膜厚さでは, 介在液体の構造力によって膜厚さはもはや連続的には変化せず, 階段状の変化を示すことがわかった⁽⁹⁾.

構造力は2固体表面が液体を介して非常に接近したときに2面に働く力であり, これをFig.1に模式的に示す. 構造力の性質としては (i) 2面間距離に対して指数関数的に減衰する振動力である (ii) 2面間距離に関する振動の周期は2面間に介在する液体分子の分子直径にほぼ等しい, ことが知られている⁽¹⁰⁾. また, 液体分子は固体表面近傍で規則的に配列していることが知られており^{(4),(11)}, Fig.2に模式的に示すような固体表面間の液体分子の周期的な密度変化により構造力が発生する. したがって, 2面間の密度分布が2面間距離の関数として求めれば, 構造力も計算できることになる.

本研究では, この2面間の密度分布から構造力を圧力として求める方法を示す.

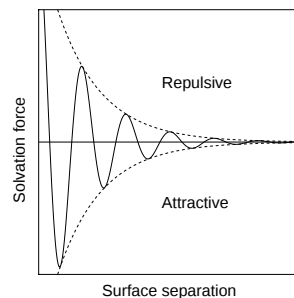


Fig.1 Solvation force, schematically

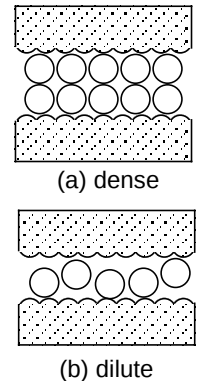


Fig.2 Liquid molecules between solid walls

2. 動径分布関数による構造圧力の計算

Fig.3に示すように, 2つの大きな粒子が多くの小さな粒子の中に存在するとき, 大きな2つの粒子間の相互作用エネルギー $W^{s-s}(r)$ は,

$$W^{s-s}(r) \approx -k_B T \{g(r) - 1\} \quad (1)$$

と表される⁽¹²⁾. ここで, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度, $g(r)$ は動径分布関数と呼ばれ, 大きな粒子間の小さな粒子数密度分布を表す. これは, 粒子の構造によって得られるエネルギーである. 式(1)を1階微分すれば大粒子間に働く力 F^{s-s} が求まる. これを単位面積当たりの相互作用エネルギー W^{p-p} に換算するため, Derjaguin 近似を用いる⁽¹³⁾.

$$W^{p-p} = F^{s-s}/2\pi R \quad (2)$$

ここで, R は大粒子の半径である. これをさらに微分すれば粒子構造による単位面積当たりの力, すなわち構造圧力 p_s が次式で求まる.

$$p_s = -(k_B T/2\pi R) d^2 g(r)/dr^2 \quad (3)$$

つまり, 動径分布関数 $g(r)$ が求めれば(3)式により構造圧力が求まることになる.

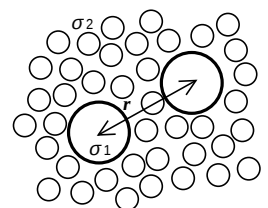


Fig.3 Two-phase system

Fig.3のような場合の動径分布関数 $g(r)$ は、粒子を剛体と仮定した場合、以下の式(transformed Ornstein-Zernike 方程式)で表される⁽¹⁴⁾。

$$rh_{ij}^*(r) = -q'_{ij}(r) + 2\pi \sum_{k=1}^2 \rho_k^* \int_{S_{ijk}}^{R_{ijk}^*} (r-t)h_{kj}^*(|r-t|)q_{ik}(t)dt \quad (4)$$

ここで、 h_{ij}^* は粒子 i と粒子 j の間接相関関数、 r^* は $r \rightarrow \infty$ における粒子の数密度であり、 $h_{ij}^* = g_{ij}(r) - 1$ である。また、

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{ij}^* = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ S_{ij}^* = \frac{\sigma_i - \sigma_j}{2} \\ q'_{ij}(r) = 0, \text{ for } r > R_{ij}^* \\ q'_{ij}(r) = a_i r + b_j, \text{ for } r \leq R_{ij}^* \\ q_{ij}(r) = 0, \text{ for } r > R_{ij}^* \\ q_{ij}(r) = \frac{1}{2}a_i(r^2 - R_{ij}^{*2}) + b_j(r - R_{ij}^*), \text{ for } r \leq R_{ij}^* \\ a_i = \frac{1 - \xi_3 + 3\sigma_i \xi_2}{(1 - \xi_3)^2} \\ b_i = \frac{-3\sigma_i^2 \xi_2}{2(1 - \xi_3)^2} \\ \xi_i = \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^2 \rho_j^* \sigma_j^i \end{array} \right. \quad (5)$$

である。(4)式を Perram の方法⁽¹⁵⁾で数值的に解き、動径分布関数 $g(r)$ を(3)式に代入すれば、構造力が圧力として求まる。

Perramの方法では、計算上2つのパラメータが現れる。1つは空間をどれだけ細かく分割するかで、もう1つは σ_1 と σ_2 の比をどうとるかである。前者については N 、後者については l というパラメータを導入した(N, l は整数)。つまり、計算の空間分解能を σ_2/N とし、 $\sigma_1 = (2l-1)\sigma_2$ とした。 N, l を変化させて計算した例をFig.4およびFig.5に示す。この結果、 $N \geq 75, l \geq 100$ 程度でほぼ収束することがわかった。

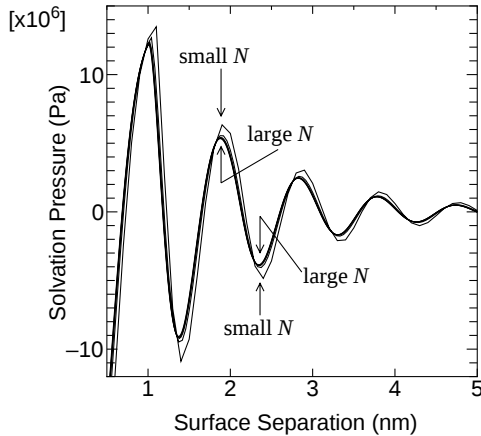


Fig.4 p_s changed by N

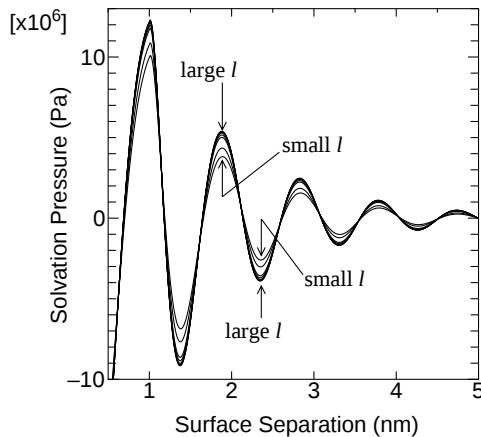


Fig.5 p_s changed by l

3. 適用例

Fig.6は、球と平面において液体の構造圧力による固体の弾性変形を計算した例である。このように、液体中では構造圧力によって特異な弾性変形を起こすことがわかる。これは実験でも指摘されている⁽¹⁶⁾。また、2面間距離に対応して振動的な圧力が発生している。

Fig.7は分子オーダーの液体潤滑膜厚さを計算した例である。前にも述べたが、液体膜の厚さが数nmになると階段状の変化が見られ、従来の理論と大きくずれる。そこで、従来の潤滑理論に液体の構造圧力を組み込んだところ、実験値とよく一致した⁽¹⁷⁾。

なお、これらの例では対象とする液体をオクタメチルシクロテトラシロキサンとし、構造圧力の計算条件を $N = 100, l = 150$ としている。

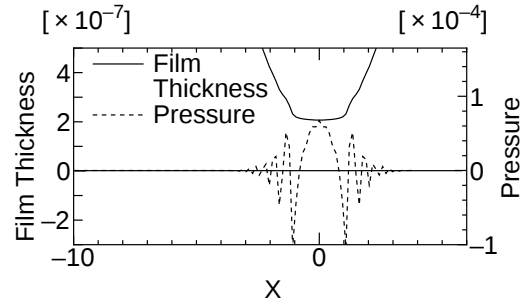


Fig.6 Elastic deformation by the solvation pressure

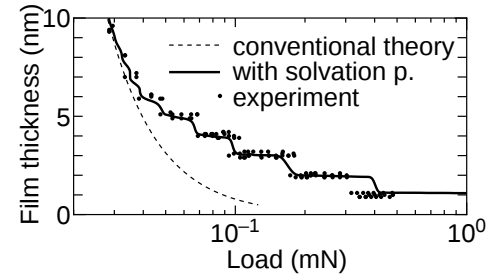


Fig.7 Liquid lubrication film thickness considering the solvation pressure

4. おわりに

液体の構造圧力を理論的に求める方法を提案し、その数値計算条件を明らかにした。また、これを固体の弾性変形および液体潤滑膜厚さの計算に適用した例を示した。

参考文献

- (1) Bastow, S. H. and Bowden, E. P., *Proc. Roy. Soc., A*, **151**(1935), 220-233.
- (2) Israelachvili, J. N. and Adams, G. E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**(1978), 975-1001.
- (3) van Alsten, J. and Granick, S., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988)2570-2573.
- (4) Snook, I. and van Megen, W., *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 3099-3015.
- (5) Tarazona, P. and Vicente, L., *Mol. Phys.*, **56**(1985), 557-572.
- (6) Israelachvili, J. N., McGuigan, P. M. and Homola, A. M., *Science*, **240**(1988), 189-191.
- (7) Hamilton, H., Anderson, R. and Goodson, K., *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-27**(1991), 4921-4926.
- (8) Matsuoka, H. and Kato, T., *Trans. ASME J. Trib.*, **118**(1996), 832-838.
- (9) Matsuoka, H. and Kato, T., *IMEchE J. Eng. Trib. Part J*, **211**(1997), 139-150.
- (10) Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edition, (1992), Academic Press.
- (11) Yu, C.-J., Richter, A. G., Datta, A., Durbin, M. K. and Dutta, P., *Phys. Rev. Lett.*, **82**(1999), 2326-2329.
- (12) Henderson, D. and Lozada-Cassou, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **114**(1986), 180-183.
- (13) White, L. R., *J. Colloid Interface Sci.*, **95**(1983), 286-288.
- (14) Baxter, R. J., *J. Chem. Phys.*, **52**(1970), 4559-4562.
- (15) Perram, J. W., *Mol. Phys.*, **30**(1975), 1505-1509.
- (16) Horn, R. G., Israelachvili, J. N. and Pribac, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **115**(1987), 480-492.
- (17) Matsuoka, H. and Kato, T., *Trans. ASME J. Trib.*, **119**(1997), 217-226.