

PACS: 61.20.Ja, 61.20.Ne, 61.30.Hn, 68.35.Af

А.В. Хоменко, Н.В. Проданов

## ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ АЛМАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАТОНКОЙ ПЛЕНКИ ВОДЫ, ЗАКЛЮЧЕННОЙ МЕЖДУ НИМИ

Сумский государственный университет  
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 240007, Украина  
E-mail: prodk@rambler.ru

*Представлены результаты моделирования методом молекулярной динамики (МД) ультратонкой пленки воды, сжатой между абсолютно жесткими алмазными пластинами с периодическим рельефом атомарного масштаба. Рассмотрены пленки толщиной в один и два молекулярных диаметра, для молекул воды использовалась TIP4P модель. Изучены равновесные и динамические характеристики системы в зависимости от внешней нагрузки (давления на поверхности) и силы сдвига. Проведено сравнение результатов моделирования систем с гладкими и шероховатыми поверхностями. Показано, что периодический рельеф атомарного масштаба качественно не влияет на большинство изученных свойств системы.*

### 1. Введение

Пленка жидкости, сжатая между двумя твердыми поверхностями и имеющая толщину в несколько атомарных диаметров, называется граничной смазкой. При изучении трения она представляет особый интерес, который вызван как необычными свойствами подобных систем, так и их практической значимостью в функционировании микро- и макромашин с подвижными частями [1–4].

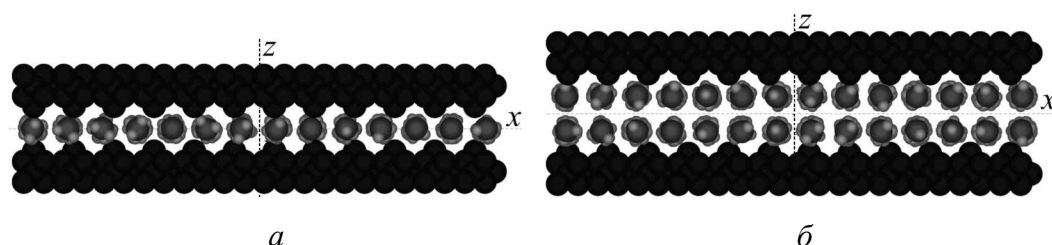
Одним из распространенных методов исследования граничной смазки является компьютерное МД-моделирование. В работе [6] проведено компьютерное МД-моделирование ультратонкой пленки воды, заключенной между абсолютно жесткими атомарно-плоскими алмазными поверхностями. Использована TIP4P модель молекул воды, в которой принято приближение абсолютной жесткости молекул [7]. Изучены равновесные и динамические характеристики системы в зависимости от толщины пленки, внешней нагрузки (давления на поверхности) и силы сдвига. Показано, что при повышении нагрузки наблюдается переход ультратонкой пленки воды в твердоподобное состояние, проявляющийся в уменьшении коэффициента диффу-

зии и, для большинства случаев, в образовании упорядоченных конфигураций молекул, в частности квазидискретных слоев молекул. Для пленки воды толщиной в два молекулярных диаметра выявлена тенденция к образованию упорядоченной структуры в плоскости слоев при высоких нагрузках. Изменение среднего по времени значения кинетической силы трения при изменении нагрузки удовлетворяет модели «булыжной мостовой» [2] в приближении преобладания адгезионных взаимодействий. Полученные при моделировании зависимости сдвиговых напряжений от нагрузки проявляют сходство с экспериментальными результатами для простых сферических молекул. При некоторых значениях параметров системы временные зависимости силы трения имеют пилообразный вид, который может свидетельствовать о наличии режима прилипания-скольжения (stick-slip).

В данной работе представлены результаты МД-моделирования описанной системы в случае, когда алмазные поверхности являются не атомарно-плоскими, а имеют периодический рельеф атомарного размера. Цель исследования – изучение влияния шероховатости поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды и сравнение с результатами для атомарно-плоских пластин.

## 2. Модель

Моделирование проводили для плоской геометрии Куэтта, напоминающей экспериментальные системы, исследуемые с помощью аппарата поверхностных сил (АПС). Рассматривали ультратонкую пленку воды, ограниченную двумя твердыми стенками с периодическими граничными условиями в плоскости пластин, примененными как к жидкости, так и к поверхностям. Каждая стенка состоит из 1008 атомов углерода, образующих две (001) кристаллические поверхности с алмазной решеткой. Шероховатость (периодический рельеф) обеспечивали удалением 144 атомов, находящихся непосредственно на поверхности атомарно-плоских пластин. Исследовали пленки воды толщиной в один и два молекулярных диаметра между атомарно-шероховатыми поверхностями. Один слой молекул в начале моделирования содержит  $14 \times 14 = 196$  молекул. На рис. 1 представлены начальные конфигурации системы для исследуемых пленок.



**Рис. 1.** Конфигурации исследуемой системы в начале моделирования для пленки воды, сжатой между атомарно-шероховатыми поверхностями и состоящей из одного (а) и двух (б) слоев молекул

Для визуализации атомов использовали эмпирические значения их ковалентных радиусов, которые для углерода, кислорода и водорода составляют соответственно 77, 73 и 37 pm ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ), постоянная решетки алмаза равна 356.68 pm [8]. Молекулы воды в начале моделирования размещали в вершинах кубической решетки с постоянной решетки, отвечающей значению  $1048 \text{ kg/m}^3$  плотности воды, близкому к объемному (при нормальных условиях) значению  $1000 \text{ kg/m}^3$ . При этом молекулярная ориентация принимает случайные значения, угловая и линейная скорости каждой молекулы имеют величины, зависящие от температуры, и случайно выбранное направление. Начальное расстояние (щель) между поверхностями для одного слоя составляет 0.31 nm, для двух слоев – 0.62 nm. Горизонтальные размеры ячейки моделирования вдоль осей  $x$  и  $y$  одинаковы и составляют 4.28 nm.

Для имитации экспериментов моделирование проводили при постоянных значениях температуры и нагрузки, приложенной к стенкам. Температуру (298 K) поддерживали постоянной методом наложения ограничения [5,7], а нагрузку моделировали приложением постоянной силы  $L$  к каждому атому плоскостей вдоль оси  $z$ . Сдвиг также имитировали приложением постоянной горизонтальной силы  $F_S$  к каждому атому верхней поверхности вдоль оси  $x$ , соответствующей направлению [010], и в данной работе использовали алгоритм постоянной сдвигающей силы [9].

Молекулы воды считаются абсолютно жесткими, и для них применяется модель ТР4Р [7]. Она основана на четырех центрах, расположенных в одной плоскости. Два из них (обозначенные как М и О) связаны с ядром кислорода, другие два (Н) – с ядрами водорода. Энергия взаимодействия между двумя молекулами  $i$  и  $j$  состоит из двойной суммы по всем центрам обеих молекул:

$$u_{ij} = \sum_{k \in i} \sum_{l \in j} \left( \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + \frac{A_{kl}}{r_{kl}^{12}} - \frac{C_{kl}}{r_{kl}^6} \right), \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$ ,  $r_{kl} \equiv |\mathbf{r}_{kl}|$ . Заряды имеют значения:  $q_H = 0.52e$ ,  $q_O = 0$ ,  $q_M = -2q_H$ , где  $e = 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Параметры леннард-джонсовской (ЛД) части потенциала, действующей только между О-центрами, имеют значения:  $A_{OO} \equiv A = 2.510 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{12} \cdot \text{J/mol}$ ,  $C_{OO} \equiv C = 2.552 \text{ nm}^6 \cdot \text{J/mol}$ .

В расчетах используются безразмерные величины. Единица измерения длины  $\sigma = (A/C)^{1/6} = 0.315 \text{ nm}$ , единица энергии  $\varepsilon = A/(4\sigma^{12}) = 0.689 \text{ kJ/mol}$ , единица измерения времени равна  $t = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \approx 5.253 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ , за единицу измерения массы принимаем массу молекулы воды  $m = 2.987 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ . Также определяем единицу измерения заряда, в которой  $q_H = 1$ . Поскольку единица измерения энергии соответствует  $\varepsilon/k_B = 78.2 \text{ K}$ , типичная температура 298 K равна 3.8 в безразмерном виде. Используемый временной шаг имел значение  $\Delta t = 0.0005$ , в размерных единицах это составляет  $2.627 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ .

Учитывали взаимодействия атомов поверхностей только с центром  $O$  молекулы воды. Потенциал имеет ЛД-вид

$$u_{ij} = \begin{cases} 4\varepsilon_{CO} \left[ \left( \frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \\ 0, \end{cases} \quad (2)$$

где первое равенство выполняется при  $r_{ij} < r_c$ , а второе – при  $r_{ij} \geq r_c$ ;  $r_c = 2.38$  nm (или 0.75 nm в размерном виде) – расстояние отсечки. Экспериментально установлено, что алмаз имеет высокую гидрофильность [10]. В экспериментах отмечалось, что слюда также гидрофильна. Для имитации этих условий в модели использовали следующие значения величин:  $\varepsilon_{CO} = 2$ ,  $\sigma_{CO} = 0.86$ , отвечающих вдвое большему притяжению молекул воды к атомам углерода, чем друг к другу.

В моделировании фигурируют классические уравнения движения. Ввиду абсолютной жесткости поверхностей рассматривали движение их центра масс. Для верхней стенки уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} M\ddot{X} &= F_x + F_S N_p, \\ M\ddot{Y} &= F_y, \\ M\ddot{Z} &= F_z + L N_p, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $X, Y, Z$  – координаты центра масс верхней пластины;  $N_p$  – количество атомов стенки;  $M = N_p m_C$  – масса поверхности;  $m_C = 0.67$  – масса атома углерода;  $F_x, F_y, F_z$  – компоненты результирующей силы, действующей на поверхность со стороны воды. Для нижней стенки уравнения движения имеют аналогичный (3) вид, только в первом уравнении отсутствует имеющееся в правой части (3) второе слагаемое, отражающее сдвиговую силу.

Уравнения поступательного движения (без учета слагаемого, отвечающего за поддержание постоянной температуры) для центра массы  $i$ -й молекулы имеют вид

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} + \sum_k \mathbf{f}_{ik}, \quad (4)$$

где  $\sum_j \mathbf{F}_{ij}$  – сила, действующая со стороны всех атомов углерода, находящихся от данной молекулы на расстоянии, меньшем  $r_c$ , и определяющаяся аналогично силе для поверхностей;  $\sum_k \mathbf{f}_{ik}$  – сила, действующая на  $i$ -ю молекулу со стороны других молекул, находящихся от данной не далее расстояния  $r_c$ . Вращательное движение молекул описывается уравнениями, выраженными через гамильтоновы кватернионы [7].

Уравнения движения как для координат центров масс пластин и молекул, так и для кватернионов интегрировали с использованием алгоритма предиктор-корректор четвертого порядка.

### 3. Измерения, результаты и обсуждение

Моделирование проводили для значений силы  $L$ , действующей на каждый атом, от 2 (в системе СИ это 6.838 pN) до 50 (171 pN), что соответствует значениям давления на каждую поверхность соответственно от 0.43 до 10.751 GPa. Горизонтальная сдвигающая сила  $F_S$  на каждый атом верхней пластины изменялась от 0.5 (1.71 pN) до 10 (34.2 nN), а полная горизонтальная сила на поверхность изменялась от 1.97 до 394 nN. Максимальная длительность компьютерного эксперимента составляла 52000 временных шагов, или 136.6 ps. Во время моделирования на протяжении первых 2000 временных шагов происходило достижение системой равновесного состояния, после чего проводили измерения.

Осуществляли две группы измерений. Одни имели место в отсутствие силы  $F_S$  сдвига, и в них измеряли коэффициент диффузии. Для другой группы сдвиговая сила была ненулевой, и измеряли кинетическую силу трения, действующую на поверхность. Динамический структурный фактор рассчитывали для обеих групп измерений.

Коэффициент диффузии рассчитывали двумя способами. Первый – с использованием формулы Эйнштейна, которая для больших (по сравнению с «временем столкновений») времен  $t$  имеет вид [7]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_m t} \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]^2 \right\rangle, \quad (5)$$

где  $N_m$  – количество молекул воды. Второй способ проводили с использованием альтернативного метода Грина–Кубо, основанного на интегральной автокорреляционной функции  $\varphi(t)$  скорости [7,11]:

$$\varphi(t) = \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{v}_j(t) \mathbf{v}_j(0) \right\rangle, \quad (6)$$

$$D = \frac{1}{3N_m} \int_0^{\infty} \varphi(t) dt, \quad (7)$$

где  $\mathbf{v}_j$  – скорость  $j$ -й молекулы. Можно показать, что выражения (5) и (7) дают эквивалентные результаты [7].

Для расчета динамического структурного фактора использовали выражение [7]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt, \quad (8)$$

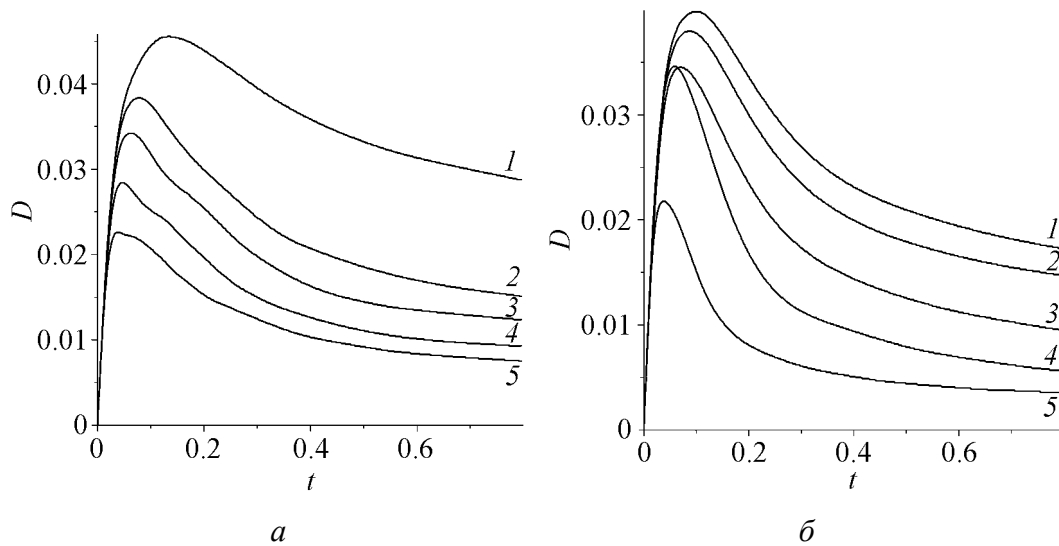
где промежуточная функция рассеяния

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N_m} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle. \quad (9)$$

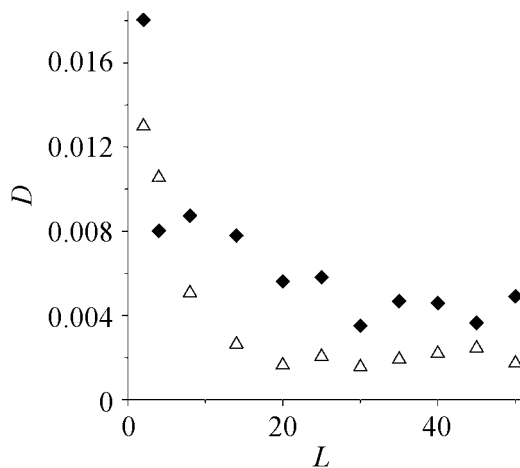
Фурье-образ плотности определяли по формуле

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)}. \quad (10)$$

Полученные в моделировании графики для коэффициента диффузии представлены на рис. 2 и 3. Они имеют вид, аналогичный рисункам для гладких поверхностей [6]. Уменьшение коэффициента диффузии с увеличением нагрузки указывает на переход пленки воды в твердоподобное состояние.



**Рис. 2.** Временные зависимости коэффициента диффузии, рассчитанные по формуле Эйнштейна (5), для пленок воды толщиной в один (а) и два (б) молекулярных диаметра для различных нагрузок  $L$ : 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 20, 5 – 50



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента диффузии от нагрузки для пленок воды толщиной в один ( $\Delta$ ) и два ( $\blacklozenge$ ) молекулярных диаметра, рассчитанные с использованием соответствующих автокорреляционных функций скорости и формулы (7)

Основным отличием поведения воды для шероховатых поверхностей от такового для атомарно-гладких поверхностей является вид размещения молекул. Так, образование квазидискретных слоев не наблюдалось, а имели место конфигурации, представленные на рис. 4.

При высоких нагрузках для однослойной пленки воды в отсутствие и при наличии сдвига можно было наблюдать модулирование расположения молекул воды рельефом поверхности. На рис. 5 представлены конфигурации молекул в однослойной пленке (в плоскости  $xy$ ).

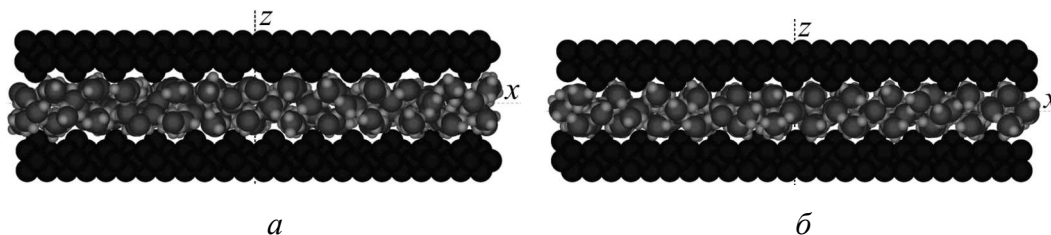


Рис. 4. Размещение молекул в пленке воды толщиной в два молекулярных диаметра для шероховатых поверхностей и нагрузок 8 (*a*) и 30 (*б*) в отсутствие сдвига

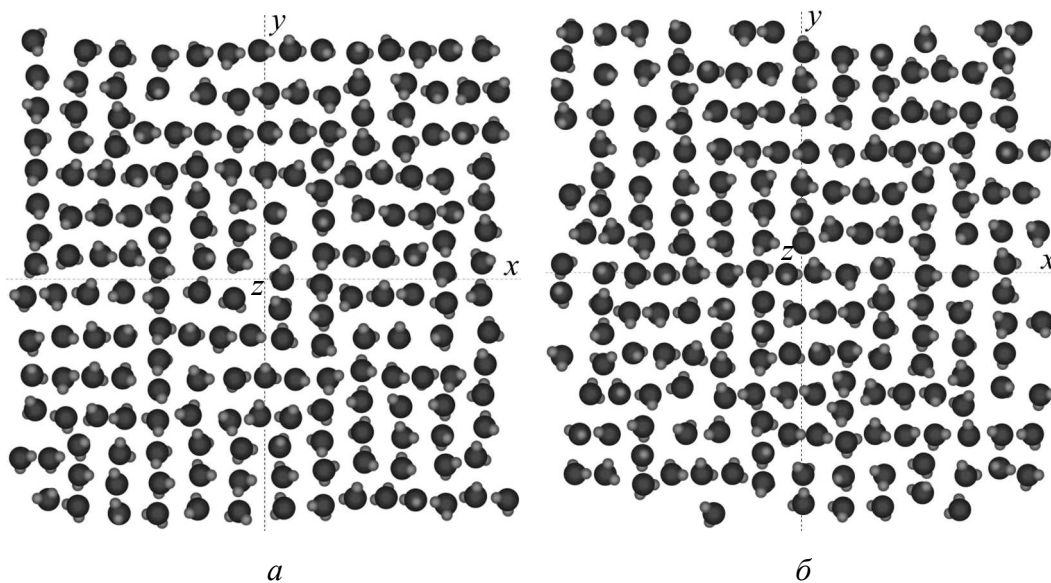
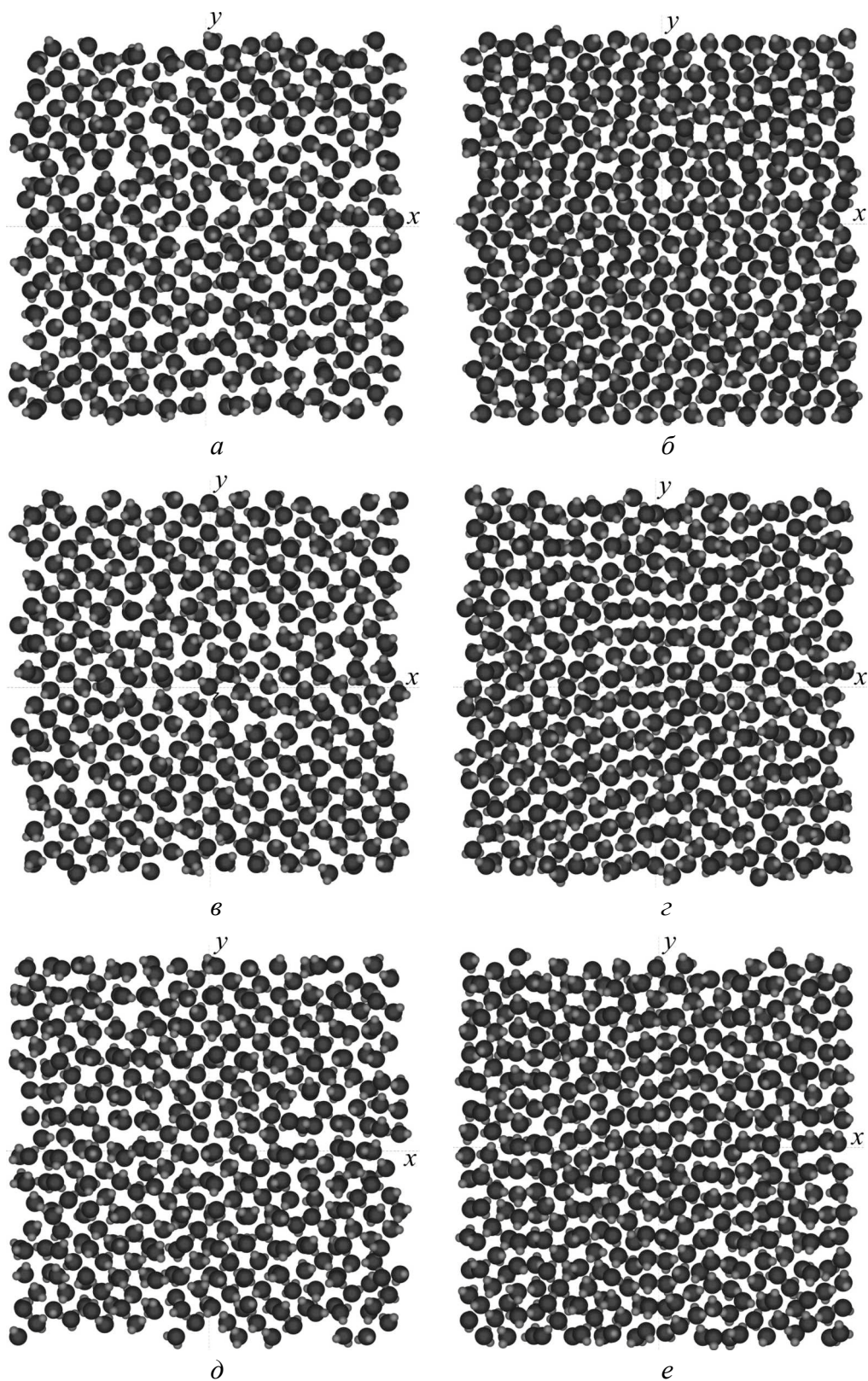


Рис. 5. Размещение молекул воды в однослойной пленке между шероховатыми поверхностями в отсутствие сдвига при нагрузке 20 (*a*) и 40 (*б*)

Типичные конфигурации молекул в пленке толщиной в два молекулярных диаметра для различных значений сдвиговой силы и нагрузки показаны на рис. 6.

Найденные частотные зависимости динамического структурного фактора  $S(\mathbf{k}, \omega)$  для всех исследовавшихся значений параметров имеют вид, типичный для стекловидного состояния с острым центральным пиком при  $\omega = 0$ , указывающим на твердopodobное состояние пленки. Типичная зависимость представлена на рис. 7.



**Рис. 6.** Конфигурации молекул в пленке воды толщиной в два молекулярных диаметра между шероховатыми поверхностями: *a* –  $F_S = 0.5, L = 14$ ; *б* –  $F_S = 0.5, L = 45$ ; *в* –  $F_S = 0, L = 30$ ; *г* –  $F_S = 0, L = 40$ ; *д* –  $F_S = 2, L = 20$ ; *е* –  $F_S = 2, L = 35$



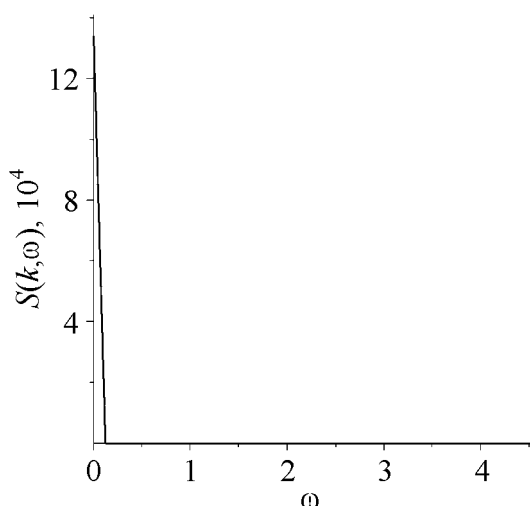


Рис. 7. Динамический структурный фактор для одного из наименьших значений волнового числа и для однослойной пленки воды при  $F_S = 0$ ,  $L = 20$

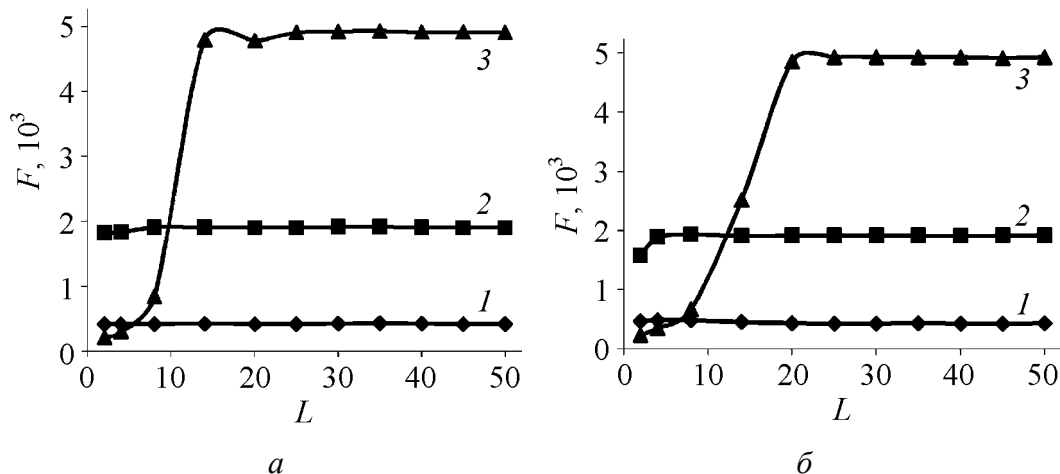


Рис. 8. Зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки для пленки воды толщиной в один (а) и два (б) молекулярных диаметра для различных сил сдвига  $F_S$ : 1 – 0.5, 2 – 2, 3 – 5

Временные зависимости силы трения для шероховатых поверхностей аналогичны зависимостям для плоских поверхностей и в данной работе не приводятся. На рис. 8 представлены зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки. Сравнение с зависимостями для атомарно-плоских поверхностей показывает, что периодический атомарный рельеф не приводит к качественному изменению зависимостей  $F(L)$ .

#### 4. Выводы

Основные результаты, полученные в работе, можно сформулировать следующим образом.

1. При повышении нагрузки наблюдается переход ультратонкой пленки воды в твердоподобное состояние, проявляющийся в уменьшении коэффициента диффузии и в характерном для стекол виде частотной зависимости динамического структурного фактора.

2. Характер розміщення молекул в ультратонкій плівці в значительній ступені визначається рельєфом поверхностей. Для шерохуватих поверхностей в отличие от атомарно-гладких не формуються шари молекул в плівках товщиною в два молекулярних діаметра. Для одношарової плівки можна спостерігати модулювання розміщення молекул рельєфом поверхностей.

3. Періодический рельєф поверхностей якостенно не впливає на часові залежності сили тертя.

4. Зміна середнього по часу значення кінетическої сили тертя з навантаженням для обох типів поверхностей якостенно однаково.

Робота підтримана грантом Государственного фонда фундаментальных исследований Ф25/97–2008.

1. *H. Yoshizawa, J.N. Israelachvili*, J. Phys. Chem. **97**, 11300 (1993).
2. *M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili*, J. Chem. Phys. **93**, 1895 (1990).
3. *O.M. Braun, A.G. Naumovets*, Surf. Sci. Rep. **60**, 79 (2006).
4. *J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman*, J. Phys. Chem. **101**, 4013 (1997).
5. *S.J. Heo, S.B. Sinnott, D.W. Brenner, J.A. Harrison*, in: Nanotribology and nanomechanics, B. Bhushan (ed.), Springer, Berlin (2005).
6. *A.V. Khomenko, N.V. Prodanov*, <http://arxiv.org/abs/0806.4505v1> (2008).
7. *D.C. Rapaport*, The art of molecular dynamics simulation, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
8. <http://www.webelements.com>.
9. *O.M. Braun, M. Peyrard*, Phys. Rev. **E63**, 46110 (2001).
10. *С.С. Воюцкий*, Курс коллоидной химии, Химия, Москва (1975).
11. *Н. Марч, М. Тоси*, Движение атомов жидкости, Металлургия, Москва (1980).

*А.В. Хоменко, Н.В. Проданов*

## ВПЛИВ ШОРСТКОСТІ АЛМАЗНИХ ПОВЕРХОНЬ НА ПОВЕДІНКУ УЛЬТРАТОНКОЇ ПЛІВКИ ВОДИ, ПОМІЩЕНОЇ МІЖ НИМИ

Представлено результати моделювання методом молекулярної динаміки (МД) ультратонкої плівки води, стиснутої між абсолютно жорсткими алмазними пластинами з періодичним рельєфом атомарного масштабу. Розглянуто плівки завтовшки в один і два молекулярні діаметри, для молекул води використовувалася ТР4Р модель. Вивчено рівноважні і динамічні характеристики системи залежно від зовнішнього навантаження (тиск на поверхні) і сили зрушення. Проведено порівняння результатів моделювання систем з гладкими і шорсткими поверхнями. Показано, що періодичний рельєф атомарного масштабу якісно не впливає на більшість вивчених властивостей системи.

*A.V. Khomenko, N.V. Prodanov*

## EFFECT OF ASPERITIES OF DIAMOND PLATES ON BEHAVIOR OF ULTRATHIN WATER FILM CONFINED BETWEEN THEM

Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between absolutely rigid diamond plates with periodic atomic-scale relief are described. Films with thickness of one and two molecular diameters are concerned and TIP4P model is used for water molecules. Dynamical and equilibrium characteristics of the system for different values of the external load (pressure on the surfaces) and shear force are investigated. The comparison of results of the modeling for systems with flat and rough surfaces is carried out. It is shown that periodic atomic-scale relief does not influence qualitatively the majority of the studied properties of the system.

**Fig. 1.** Configurations of the studied system for water film confined between atomically rough surfaces consisting of one (*a*) and two (*b*) layers of molecules at the beginning of simulation

**Fig. 2.** Time dependences of the diffusion constant calculated with the Einstein expression (5) for films with thickness of one (*a*) and two (*b*) molecular diameters for different loads *L*: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 20, 5 – 50

**Fig. 3.** Dependences of the diffusion constant on load for water films with thickness of one ( $\Delta$ ) and two ( $\blacklozenge$ ) molecular diameters calculated with the use of corresponding velocity autocorrelation function and formula (7)

**Fig. 4.** Arrangement of molecules in the water film with thickness of two molecular diameters for rough surfaces and  $L = 8$  (*a*) and 30 (*b*) without shear

**Fig. 5.** Arrangement of water molecules in the one-layer film between rough surfaces without shear for  $L = 20$  (*a*) and 40 (*b*)

**Fig. 6.** Configurations of molecules in the water film with thickness of two molecular diameters between rough surfaces: *a* –  $F_S = 0.5$ ,  $L = 14$ ; *b* –  $F_S = 0.5$ ,  $L = 45$ ; *c* –  $F_S = 0$ ,  $L = 30$ ; *d* –  $F_S = 0$ ,  $L = 40$ ; *e* –  $F_S = 2$ ,  $L = 20$ ; *f* –  $F_S = 2$ ,  $L = 35$

**Fig. 7.** Dynamic structure factor for one of the smallest values of the wave number and for the one-layer water film for  $F_S = 0$ ,  $L = 20$

**Fig. 8.** Time-averaged value of the friction force as a function of load for films with thickness of one (*a*) and two (*b*) molecular diameters and different shear forces  $F_S$ : 1 – 0.5, 2 – 2, 3 – 5