

烷烃链长对直链烷烃液体膜摩擦性质的影响*

张兆慧¹⁾ 于晓东²⁾ 李海鹏^{2)†} 韩奎^{2)‡}

1) (宿迁学院信息工程学院, 宿迁 223800)

2) (中国矿业大学物理科学与技术学院, 徐州 221116)

(2019年5月16日收到; 2019年8月19日收到修改稿)

采用分子动力学方法, 模拟了两块金 [111] 基板及其间由不同链长的直链烷烃 C_nH_{2n+2} ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$) 组成的 7 种纯液体膜及 6 种混合分子液体膜的摩擦行为, 分析了分子链长对薄膜摩擦性质的影响以及滑动过程中的膜的结构变化机制. 结果表明: 在纯液体膜中, 十六烷液体膜的摩擦力最大; 碳原子数 $n > 8$ 时, 液体膜摩擦性质随着分子链长的增加而保持稳定. 在 C_6H_{14} 与 C_nH_{2n+2} 的 1:1 混合液体膜中, 己烷与十二烷混合液体膜的摩擦最大; 当长链分子 C_nH_{2n+2} 的碳原子数 $n > 12$ 时, 混合膜的摩擦性质较为稳定; 烷烃分子的碳原子数 $n > 10$ 时, 加入短链分子会增强膜的摩擦. 滑动过程中在基板表面附近形成的多层高致密性分层是降低摩擦的主要原因, 单层或无分层结构导致较高摩擦. 液体膜与基板间相互作用对摩擦有贡献, 摩擦力主要来自膜内粘滞作用.

关键词: 纳米摩擦, 液体膜, 链长, 结构

PACS: 81.40.Pq, 68.18.Fg, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.68.20190740

1 引言

降低各部件间的摩擦是微/纳米电子机械系统成功运行的关键技术. 许多学者通过对部件表面镀以有序超薄分子膜, 例如自组装膜 self-assembled monolayers (SAMs) 膜、Langmuir-Blodgett (LB) 膜等, 来降低部件间的摩擦^[1-4]. 直链烷烃膜因其结构简单, 受到了研究者的广泛关注. Mcdermott 等^[5] 对有序烷烃自组装膜的链长效应进行了模拟, 结果表明: 烷烃链长的增加使得膜的内部黏滞性增加, 从而导致更低的摩擦. Booth 等^[6] 研究了单层硫烷自组装膜的滑动, 发现: 当分子中的 C 原子数大于 8 时, 摩擦系数保持稳定. 刘蕾等^[7] 的实验研究表明: 单一自组装膜中, C_6H_{14} 膜的摩擦最大,

但 $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$ 和 $C_{18}H_{38}$ 的摩擦力和摩擦系数无明显区别; 二元混合自组装膜的摩擦随着长链分子的链长增加而逐渐减小. 我们的研究也表明: 单一自组装膜的摩擦小于二元混合膜的摩擦^[8]. Gosvami 等^[9] 的实验结果表明, 有序分子膜在经过多次滑动后, 膜的有序结构遭到破坏, 摩擦力随着膜内缺陷的增加而急剧增加. 因此, 对有结构缺陷或分子无序分布的润滑膜的摩擦机理的研究就显得非常重要.

Granick^[10] 对受约束烷烃薄膜的研究表明: 基板间距较小时, 薄膜黏度增加, 膜内有分层形成. Cui 等^[11] 采用组合原子模型研究了烷烃润滑薄膜滑动过程中的分层行为及分层内的分子取向问题. Vasko 等^[12] 对石墨烯表面的无序烷烃单层膜的实验研究表明混合膜较纯润滑膜的摩擦小. 但是, 由

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504418)、江苏省高等学校自然科学研究面上项目 (批准号: 16KJB460022) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2019ZDPY16) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: haipli@cumt.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: han6409@263.net

于对受约束混合膜的摩擦性质研究较少, 目前人们还缺少对其摩擦机理的充分解释. 本文利用分子动力学方法, 模拟了受约束纯液体膜 (由单一分子组成) 和混合膜 (由两种分子组成) 的滑动过程, 探索了分子链长改变对薄膜结构、基板与液体膜间的相互作用及摩擦性质的影响, 分析了混合液体膜的摩擦机理. 研究结果对进一步加深理解纳米摩擦机理有重要的指导作用.

2 模型及计算方法

本文中所有模型均由两块相同的金 [111] 基板及其间的液体膜组成, 如图 1 所示. 每块金基板由 2138 个金原子按照面心立方结构堆积而成, 晶格参数为 4.08 Å, 尺寸为 (44.88 × 44.88 × 12.24) Å³. 为更接近实际摩擦工况, 每块金基板分为三层, 分别为: 刚性层 (rigid layer)、恒温层 (thermostat layer) 和自由层 (Newton layer) [13]. 初始时, 两块基板间距 48.96 Å. 本研究中的液体分子膜共分两类, 第一类为纯液体膜, 它是由单一直链烷烃分子 C_nH_{2n+2} ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$ 和 18) 组成, 共计 7 种纯液体膜; 第二类为混合液体膜, 是由 C₆H₁₄ 和 C_nH_{2n+2} ($n = 8, 10, 12, 14, 16$ 和 18) 按照 1:1 的比例混合而成, 共计 6 种混合膜.

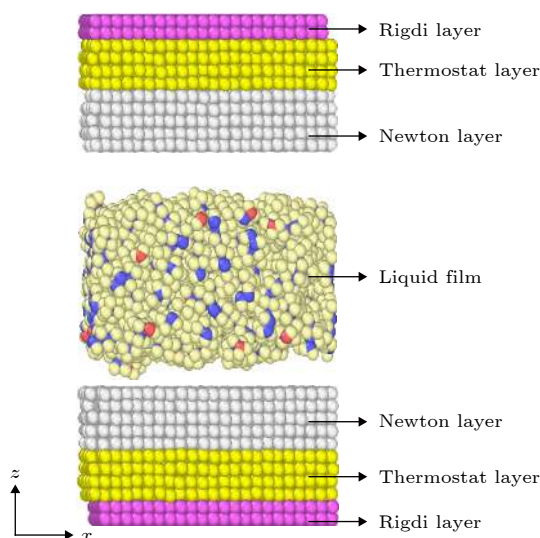


图 1 液态烷烃 C₁₈H₃₈ 润滑膜模型

Fig. 1. Liquid alkane C₁₈H₃₈ lubricant film model.

模拟中, 为了兼顾计算结果的精度及计算的效率, 采用了混合力场: 对有机分子, 采用了全原子 OPLS-AA^[14–16] 力场, 势函数为:

$$U = k_b(r - r_0)^2 + k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{n=1}^4 C_n[1 + \cos(n\phi)] + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{Cq_i q_j}{\epsilon_r}$$

其中, 第一、二项为分子内的键伸缩能及角弯曲能; 第三项为二面角作用能, 由于二面角作用能对摩擦的贡献较小^[17,18], 本模拟中仅考虑相邻的四个碳原子形成的二面角作用能. 采用 Lennard-Jones (L-J) 作用势和静电作用势描述有机分子内和有机分子间非键相互作用, 分别对应势函数的第四、五项. 采用嵌入原子法 (EAM) 力场描述金原子间相互作用, 参数来自程序自带的力场参数^[19]. 采用 L-J 作用势和静电作用势描述有机分子及金原子间相互作用, 金原子的参数来自文献^[20].

模拟时, 对模型在 x 和 y 方向施加周期性边界条件, 在 z 方向施加有限边界条件. 对刚性层施加刚性约束; 对恒温层部分施加 300 K 的 Langevin 热浴, 每 50 步对恒温层进行温度重置; 采用 Verlet 算法对自由层中的原子运动的牛顿运动方程进行积分, 对整个模型施加微正则 (NVE) 系综约束^[13]. 模拟分为四个步骤: 1) 采用共轭梯度方法对模型进行构型优化, 获得最优构型; 2) 对恒温层施加热浴, 对系统施加 NVE 系综约束, 运行 10 万步; 3) 固定下层基板中的刚性层部分, 对上层基板的刚性层施加沿着 z 轴负方向的 1.0 GPa 载荷, 运行 40 万步; 4) 拉动上基板的刚性层以 10 m/s 的速度沿 x 轴正负方向运动, 运行 60 万步. 模拟结果表明, 当上层金基板水平滑动 20 万步时, 系统达到稳定状态, 为此, 我们抽取最后 30 万步数据进行分析. 所有模拟的时间步长为 2 fs, 非键相互作用的截断距离为 10 Å. 本文所有计算工作采用 LAMMPS^[21] 软件完成.

3 结果与讨论

3.1 纯液体膜的摩擦性质

由于烷烃液体膜的分子呈完全无序分布状态, 其摩擦性质与有序分子膜有较大不同. 从图 2(a) 中可以看出, 随着滑动距离的增加, 纯 C₁₂H₂₆ 膜 (简记 C12 膜) 的摩擦力呈现无规则变化, 有序分子膜在滑动过程中的规律“黏-滑”周期效应在此并

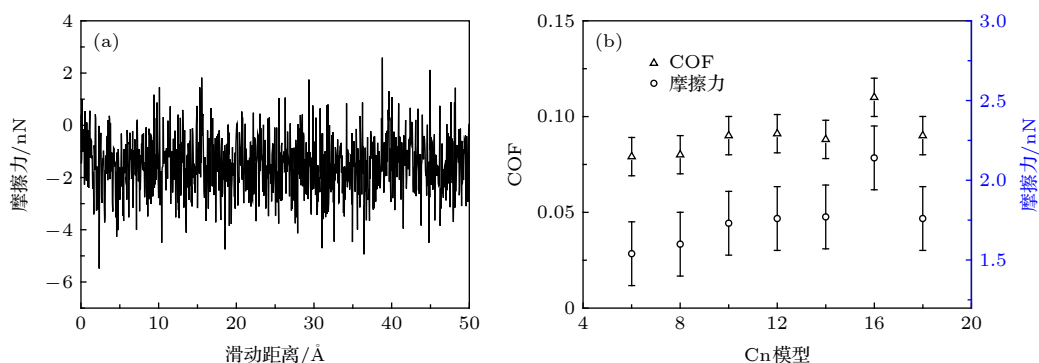


图 2 (a) C₁₂H₂₆ 液体膜在滑动过程中的摩擦力随滑动距离的变化; (b) 7 种液体膜的平均摩擦力和平均摩擦系数

Fig. 2. (a) Friction curve of C₁₂H₂₆ liquid film in sliding process with sliding distance; (b) the average friction force and average coefficient of friction (COF) of the seven liquid films.

未出现. 观察液体膜滑动的动画发现: 液体膜内的分子相互缠杂, 膜的构型在滑动过程中保持稳定, 分子并未发生周期性摆动振荡行为, 这也是“黏-滑”效应消失的主要原因.

摩擦力和摩擦系数 (COF) 作为摩擦性质中的重要参数, 直接体现了润滑物的润滑效果. 从图 2(b) 可以看出, 当 C_nH_{2n+2} 烷烃中 C 原子数 $n < 12$ 时, 摩擦力随着链长的增加逐渐增加; 当 $n > 8$ 时, 除 C16 膜外, 其他烷烃液体膜的摩擦力随链长的增加变化较小, 这表明 C 原子数 $n > 8$ 时, 分子链长对液体膜的摩擦性质影响减小, 不同分子链长液体膜的摩擦性质较为稳定, 这与极性无序硫烷的结论一致 [6]. 同时, 从图 2(b) 中可看出, 与有序分子膜的摩擦系数随链长的增加而减小的规律不同 [17], 烷烃液体膜的摩擦系数变化趋势与摩擦力变化趋势一致. 这主要是由于有序分子膜的稳定性随着膜内分子链长的增加而增强, 而烷烃液体膜在滑动过程中, 在内部形成多层分层, 且各分层结构较为稳定所致.

3.2 混合膜的摩擦性质

实验 [7,22,23] 及模拟 [8] 均表明, 在有序分子膜中加入的短链分子会增强膜的摩擦, 但实验 [12] 发现加入短链分子的无序烷烃膜的摩擦降低. 为探讨无序混合润滑膜的摩擦机理, 我们设计的 6 种混合液体分子膜进行了对比研究, 每种混合膜由 C₆H₁₄ 和 C_nH_{2n+2} 按 1:1 比例混合而成 (简记为 C6C_n 膜). 从图 3 中可看出, C6C12 膜的摩擦力最大, 其摩擦系数较纯 C12 液体膜的摩擦力大 56% 左右, 而 C6C8, C6C10 和 C6C16 混合膜的摩擦力及摩擦系数分别较纯 C8, C10 和 C16 膜的摩擦系数略

小. 混合膜 C6C14 和 C6C18 的摩擦力分别比纯 C14 和 C18 膜的摩擦力增大 15%. 此外, 从图 3 中也可看出, 当混合膜中长链 C_nH_{2n+2} 分子中的碳原子大于 12 时, 摩擦力和摩擦系数变化不大, 摩擦性质较为稳定.

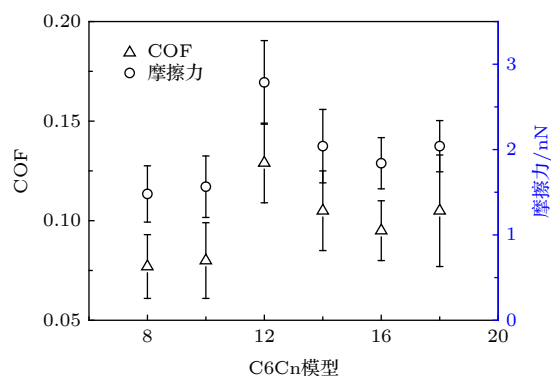


图 3 六种混合分子膜的平均摩擦力和平均摩擦系数

Fig. 3. The average friction force and average COF of the six mixed films.

3.3 基板与膜间相互作用及结构变化

由于直链烷烃分子为非极性分子, 因此, 基板与液体膜间的非键作用主要为范德瓦耳斯相互作用. 从表 1 中可看出, 当分子中碳原子数小于 14 时, 液体膜与基板间相互作用随着分子链长的增加而增强, 其中, C16 膜与基板间相互作用较

表 1 纯液体膜中上基板与液体膜间相互作用 (kJ/mol)

Table 1. Interaction between upper substrate and liquid film (kJ/mol).

模型	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18
作用能	2285	2434	2438	2484	2496	2408	2488

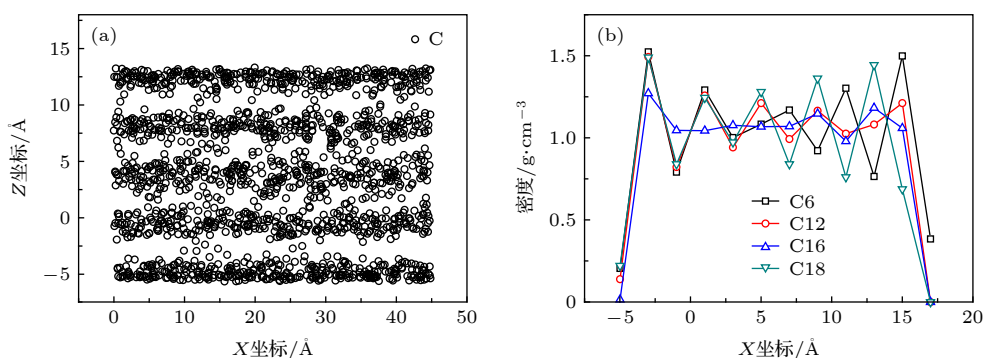


图 4 (a) 纯 $C_{12}H_{26}$ 液体膜在滑动过程中的分层结构; (b) 四种纯液体膜沿 Z 方向的密度分布

Fig. 4. (a) Layered structure of $C_{12}H_{26}$ liquid film in sliding process; (b) density distribution along Z direction of four pure liquid films (C_6H_{14} , $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{40}$).

C_{12} , C_{14} 及 C_{18} 膜要小. 结合图 2(b) 可知, 当碳原子数小于 12 时, 液体膜与基板间的相互作用在一定程度上增加了摩擦. 当碳原子数大于 12 时, 液体膜与基板间相互作用对摩擦贡献较小.

当两基板间间距较小时 (小于约 6 个分子层厚) 时, 由于基板与液体膜间较强的吸附作用, 导致液体膜的等效黏度比其正常状态时的体相黏度高出 4 个数量级以上^[10,11], 较高的黏度导致层状结构的形成. 层状结构的密度较常态下的密度大, 又称为类固层. 当基板与液体膜间相互作用较弱时, 无分层形成^[11]. 从图 4(a) 中可看出, 纯 $C_{12}H_{26}$ 液体膜在滑动过程中形成 5 层明显的类固层, 且各分层间有分子渗入相邻分层之中, 这种分子又称桥接分子, 桥接分子在一定程度上阻碍了两相邻分层的相对滑动, 这也是膜内部黏滞的主要来源. 从图 4(b) 中可看出, 在滑动过程中, 在 C_6 膜两层基板表面附近各形成两层类固层, 在中间部分的密度较其他层稍小, 由于其分子链长较短, 内部黏滞较其他液体膜小. 纯 C_{12} 膜和纯 C_{18} 膜内形成五层明显分层, 且纯 C_{12} 膜的分层密度比纯 C_{18} 膜的分层密度要小, 这主要是由于分子链长增加导致分层内分

子缠绕得更加紧密. 纯 C_{16} 膜在上、下基板附近形成一层较为密度较大的分层, 但在这两层之间无其他明显的分层行为, 且内部密度分布较为均匀, 具有流体特征, 这也是 C_{16} 膜的摩擦比其他液体膜摩擦高的主要原因.

从表 2 中可看出, 混合 C_6C_{12} 液体膜与基板间相互作用最强. 结合表 1 可知, 除十二烷外, 其他烷烃液体膜中加入短链分子后, 液体膜与基板间相互作用略有增减, 但变化不大. 结合图 2(b) 及图 3 可知, 液体膜与基板间相互作用是摩擦力的来源之一.

表 2 混合液体膜中上基板与液体膜间相互作用 (kJ/mol)
Table 2. Interaction between upper substrate and mixed liquid film (kJ/mol).

模型	C_6C_8	C_6C_{10}	C_6C_{12}	C_6C_{14}	C_6C_{16}	C_6C_{18}
作用能	2396	2396	2893	2438	2400	2505

滑动过程中, 紧邻基板表面形成的分层如图 5. 从图 5(a) 和图 5(c) 中可以看出, C_6C_8 及 C_6C_{18} 混合膜的分层均与基板吸附良好, 且分层内分子大部分完整地分布在分层之内, 且长链分子越长, 分

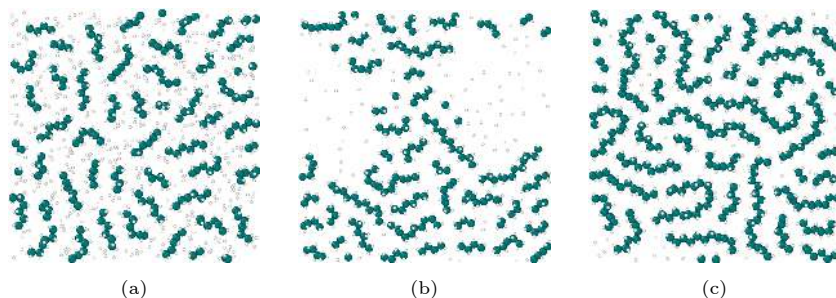


图 5 混合液体膜在上基板表面形成的分层内分子分布图 (a) C_6C_8 ; (b) C_6C_{12} ; (c) C_6C_{18}

Fig. 5. Distribution of the molecules in the layer formed on the surface of the base: (a) C_6C_8 ; (b) C_6C_{12} ; (c) C_6C_{18} .

层内的短链分子越少. Cui 等^[11]的研究也表明, 长链分子倾向于平行基板分布. 从图 5(b) 中可看出, 其分层并不完整, 有部分区域空心化, 这表明短链分子的加入对十二烷烃影响较大, 使其无法在基板表面形成稳定的类固层 (见图 6).

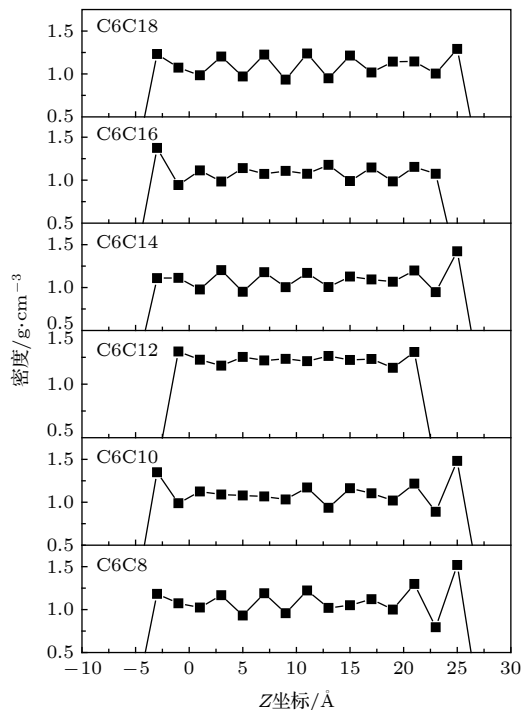


图 6 混合膜在滑动过程沿着 Z 方向密度分布

Fig. 6. Distribution of density along Z direction in sliding process of mixed films.

由图 6 中可看出, C_6C_{12} 混合膜中, 在上、下基板附近并未形成类固层, 膜内无分层行为, 且其膜厚度较其他混合膜的厚度小, 密度也最大, 膜仍为高密度的液体态. C_6C_8 及 C_6C_{10} 混合膜的分布情况与纯 C_{16} 膜的分层类似, 其他三种混合膜的分层均较为明显, 均形成了多层分层, 且摩擦力及摩擦系数相差较小.

综合上述分析可得出: 液体膜内由分子紧密缠绕形成的类固层与自组装单层膜功能上相同, 基板附近的连续多层分层结构类似于多层自组装单层膜的叠加, 这是薄膜摩擦力降低的主要原因. 纯液体膜中, 分层内分子缠绕度随着链长的增加而增加, 其致密性较高, 同时, 长链桥接分子也导致的分层间黏滞性也增加, 但这种分层间的黏滞力在 C 原子数大于 10 后影响较小. 在混合液体膜中, 由于短链分子的加入, 分层内分子缠绕度及致密性降低, 导致液体黏性增加. 当仅在上、下基板附近各

形成一层分层或无分层, 且中间部分仍是流体态时, 使得内部黏滞作用增强, 摩擦增大, 这也是纯 C_{16} 膜和 C_6C_{12} 膜的摩擦比其他同类膜强的主要原因.

4 结 论

本文采用分子动力学模拟方法, 研究了直链烷烃液体膜的摩擦性质, 探讨了分子链长对其摩擦性质的影响, 分析了混合膜的结构对摩擦性质影响的机理. 结果表明: 在滑动过程中, 非极性烷烃液体中无“黏-滑”效应, 摩擦力呈无规律变化. 纯液体膜中, 当碳原子数大于 8 时, 除 C_{16} 烷烃膜具有最大摩擦力外, 其他液体膜摩擦性质较为稳定. 在混合液体膜中, C_6C_{12} 混合膜的摩擦最大; 当长链分子 C 原子数小于 12 时, 短链分子起到稀释作用, 液体膜的摩擦降低; 当长链分子 C 原子数大于 10 时, 短链分子增强膜的摩擦; 长链分子 C 原子数大于 12 时, 液体膜摩擦性质保持稳定. 液体膜在滑动过程中形成的多层高致密性分层是摩擦降低的主要原因. 液体膜与基板间相互作用对摩擦有贡献.

感谢中国矿业大学现代分析与计算中心提供的集群机时.

参考文献

- [1] Lewis J B, Vilt S G, Rivera J L, Jennings G K, McCabe C 2012 *Langmuir* **28** 14218
- [2] Yang G, Jin F, Yu L, Zhang P 2015 *Tribo. Lett.* **57** 12
- [3] Cheng H, Hu Y 2012 *Adv. Colloid Interface Sci.* **171**–**172** 53
- [4] Pan H, Teng S H, Ding C C 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 917 (in Chinese) [潘鹤, 滕淑华, 丁翠翠 2012 物理化学学报 **28** 917]
- [5] Mcdermott M T, Green J B D, Porter M D 1997 *Langmuir* **13** 25040
- [6] Booth B D, Vilt S G, McCabe C, Jennings G K 2009 *Langmuir* **25** 9995
- [7] Liu L, Song S Y, Zhang P Y 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 427 (in Chinese) [刘蕾, 宋仕永, 张平余 2012 物理化学学报 **28** 427]
- [8] Zhang Z H, Han K, Cao J, Wang F, Yang L J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 028701 (in Chinese) [张兆慧, 韩奎, 曹娟, 王帆, 杨丽娟 2012 物理学报 **61** 028701]
- [9] Gosvami N N, Egberts P, Bennewitz R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 6942
- [10] Granick S 1991 *Science* **253** 1374
- [11] Cui S T, Cummings P T, Cochran H D 2001 *Fluid Phase Equilibria* **183**–**184** 381
- [12] Vasko A A, Kutsenko V Y, Marchenko A A, Braun O M 2019 *Tribo. Lett.* **67** 49

- [13] Ewen J P, Gattinoni C, Zhang J, Heyes D M, Spikes H A, Dini D 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 17883
- [14] Jorgensen W L, Tirado-Rives J 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 1657
- [15] Maxwell D S, Tirado-Rives J, Jorgensen W L 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225
- [16] Damm W, Frontera A, Tirado-Rives J, Jorgensen L W 1997 *J. Comp. Chem.* **18** 1955
- [17] Zhang Z H, Li H P, Han K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158701 (in Chinese) [张兆慧, 李海鹏, 韩奎 2013 物理学报 **62** 158701]
- [18] Jiang B W, Keffer J D, Edwards J B 2006 *J. Fluorine Chem.* **127** 787
- [19] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [20] Savio D, Fillot N, Vergne P, Zaccheddu M 2012 *Tribo. Lett.* **46** 11
- [21] Plimpton S 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
- [22] Sabzevari S M, McGraw J D, Woodadams P 2016 *RSC Adv.* **6** 91163
- [23] Mazyar O A, Jennings G K, McCabe C 2009 *Langmuir* **25** 5103

Effect of alkane chain length on tribological properties of straight chain alkane liquid film*

Zhang Zhao-Hui¹⁾ Yu Xiao-Dong²⁾ Li Hai-Peng^{2)†} Han Kui^{2)‡}

¹⁾ (School of Information Engineering, Suqian College, Suqian 223800, China)

²⁾ (School of Physical Science and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 16 May 2019; revised manuscript received 19 August 2019)

Abstract

How to overcome the friction between the micro components has become a key point of the successful operation of the micro/nano-electric mechanical systems. The understanding of the friction mechanism of the alkane liquid film confined between two substrates is important when the friction law on a macro/nano scale is not applicable. In this work, the molecular dynamics simulations are used to study the effect of the chain length on the friction properties of the liquid films that are confined between two golden substrates. There are seven pure alkane liquid films that are composed of one molecule C_nH_{2n+2} ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$), and six mixed alkane liquid films that are composed of two molecules C_6H_{14}/C_nH_{2n+2} ($n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$) with a ratio of 1:1. The results show that the friction force and the coefficient of friction of pure alkane liquid films both increase as the chain length increases when the carbon atom number is less than 12, whereas the friction property keeps stable when the carbon atom number of the alkane molecule is greater than 10 and the pure hexadecane liquid film has the largest friction force. In the mixed films, the addition of short chain alkane molecules can strengthen the friction, and the hexane/dodecane mixed film has the maximum friction force. The short chain molecule dilutes the C_8H_{18} film and $C_{10}H_{22}$ film which cause the friction force to decrease. During the sliding progress, the formation of solid-like high density-packet layers is the main reason for the friction reduction. When no solid-like layer or just one solid-like layer is formed at the interface of golden base, the liquid alkane film is liquid-like and its viscosity becomes much larger than that in the normal state, which leads to high friction force. The short chain molecules reduce the density of the solid-like layers, which causes the film to transform from solid-like state to liquid state, thus resulting in the increase of friction. The friction property mainly depends on the layered structure, and the interaction between the golden surface and liquid film contributes to the friction. This study helps to understand the friction mechanism of ultra-thin liquid films.

Keywords: nanotribology, liquid film, chain length, structure

PACS: 81.40.Pq, 68.18.Fg, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.68.20190740

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504418), the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 16KJB460022), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2019ZDPPY16).

† Corresponding author. E-mail: haipli@cumt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: han6409@263.net