

ナノの世界の最適化モデル —原子スケール摩擦のシミュレーション—

佐々木成朗, 三浦 浩治

1. はじめに

近年のナノテクノロジーの発展は、マイクロ、ナノレベルで様々な加工を可能にし、マイクロメートルサイズのモータの作製や、原子文字の描画を達成している。現在、微細加工のバリエーションは驚くほど多岐に渡っている。ここまで微細化が進めばマイクロマシン、ナノマシンの実用化への夢が膨らむが、ミクロの世界では機械が動きにくくなるという困難な問題に直面する。例えば表面積の体積に対する比率は、1 nmの球の場合、1 cmの球に比べて1,000万倍に跳ね上がる。つまりナノサイズでは表面効果が極めて増大する。言い換えれば表面を介して働く微視的な物理・化学結合が顕在化して摩擦力が大きくなってしまう。このように仮にナノテクノロジーで微細機械の作成に成功しても、摩擦で動かない可能性が大きい。

したがってマイクロ、ナノサイズに微細化した素子を安定に稼働させるため「低摩擦条件の探索」という産業上の要請が発生する。これが摩擦現象のナノメートルレベルでの振舞いの計測や制御について研究する学問、「ナノトライボロジー」が必要とされる理由である。具体的には摩擦面を構成する材料の組み合わせを工夫したり、低摩擦条件を達成する潤滑剤を開発する研究を進めることになる。これは長期的視野で見ると、環境・エネルギー問題、生体分子機械といった幅広い分野の問題解決につながる。本稿では、ナノの世界に現れる摩擦を最適化問題として扱い、理論的・数値的に解く試みを紹介したい。

2. ナノ摩擦を原子スケールで測る

原子スケールの摩擦を初めて観察したのは、IBMアルマーデン研究所のMate達である[1]。彼らはタングステンの針でグラファイトへき開面をこすって(1)摩擦力がグラファイトの格子周期で変動する事、(2)1~10 μN 程度の微小荷重領域で摩擦力が荷重に比例する事を見出した。彼らが原子スケール摩擦を観察するのに使った実験方法が原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)[2]である。AFMは、図1(a)に示すように、ナノサイズに尖らせた微小な探針を先端に取り付けたカンチレバー (板バネ) を試料表面に押し付けて走査して (こすって)、表面のナノサイズの構造を測定する手法である。AFMを摩擦力測定に用いる場合、特に摩擦力顕微鏡 (FFM: Frictional Force Microscopy) と呼ぶ。FFMは理想的には探針先端の単一突起 (原子) が受ける摩擦を測る装置として考案されたが、Mateらの実験では、表面からはがれて探針先端に付着したグラファイトの切片 (フレーク) が実効的な探針になっていたと考えられている。この問題には最後にまた触れる事にして、本稿では問題を単純化して単一突起摩擦を考える。ナノの世界の最適化モデルの例として格好の題材であるばかりでなく、ナノ摩擦の素過程の情報を本質的に引き出せるからである。

3. ナノ摩擦のモデリング~Tomlinson 機構

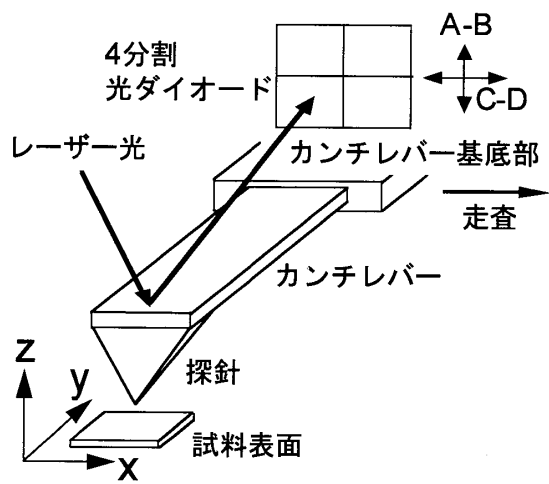
まず、図1(a)のAFMの探針-表面系を、図1(b)のように三次元バネ (カンチレバー) に接続された単突起探針-表面系でモデル化し、全エネルギー V_{total} をカンチレバーの弾性エネルギー V_T と探針-試料表面原子間の相互作用エネルギー V_{TS} の和 $V_{\text{total}} = V_T + V_{\text{TS}}$ で表す。ここで、

ささき なるお

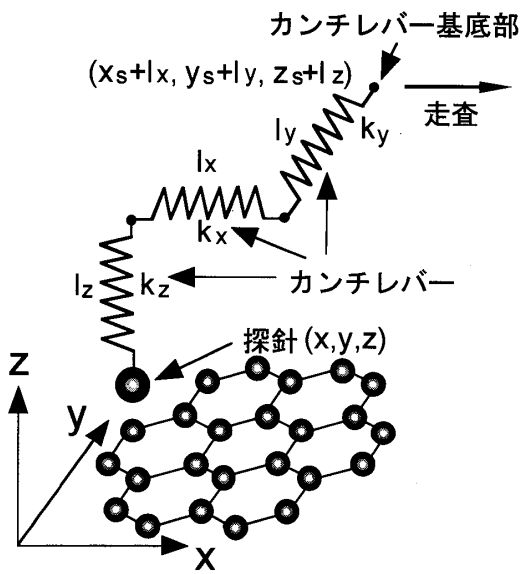
成蹊大学 理工学部物質生命理工学科
〒180-8633 武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

みうら こうじ

愛知教育大学 物理学領域
〒448-8542 刈谷市井ヶ谷町広沢1



(a) AFM 測定系



(b) AFM モデル

図1 (a) AFM の測定系 (b) AFM のモデル化

$$V_T = \frac{1}{2}(k_x(x-x_s)^2 + k_y(y-y_s)^2 + k_z(z-z_s)^2) \quad (1)$$

である。 (k_x, k_y, k_z) , (x, y, z) , (x_s, y_s, z_s) は、それぞれカンチレバーの弾性マトリクス、探針原子の位置、探針-表面間相互作用が無い時の探針原子の平衡位置を表している。図1(b)に示すように、カンチレバーの自然長を (l_x, l_y, l_z) とすると、カンチレバー基部は探針原子の平衡位置を並進移動させた $(x_s+l_x, y_s+l_y, z_s+l_z)$ で表される。したがって数値計算上はレバー基部と探針原子の平衡位置とは等価であるから、本稿では便宜的に (x_s, y_s, z_s) をカンチレバー基部と呼ぶ。

一方 V_{TS} は第一原理的電子状態計算や、種々の経験的ポテンシャルを用いて与える事も出来るが、以下のように

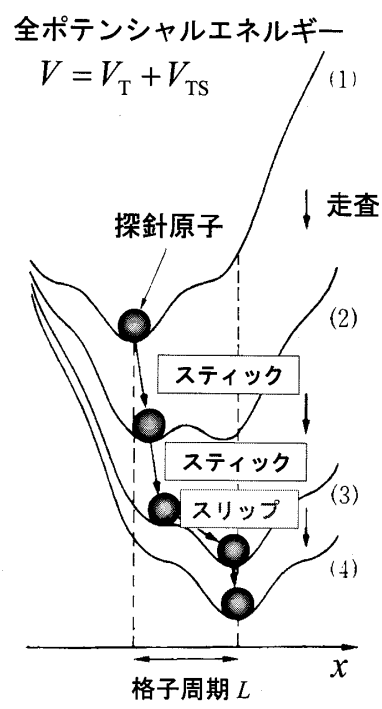


図2 Tomlinson モデルの概念図。(1)-(4)は、カンチレバーの走査(x軸方向)による全ポテンシャルエネルギー面の時間発展を示している。

$$V_{TS} = \sum_i 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right] \quad (2)$$

第一原理計算からパラメータフィッティングしたレナード-ジョーンズポテンシャルの和として表す事も出来る[3][4]。 ϵ は原子同士の結合エネルギー、 σ は結合距離に関するパラメータである。「第一原理」とは、「非経験的」もしくは「*ab initio*」などとも呼び、経験的なパラメータを一切用いずにSchrödinger方程式を数値的に解いて物性を研究する手法を指し、固体物性の定量的な議論には欠かせない。

上述のポテンシャルエネルギー面を考えると、カンチレバーの走査によって、探針と試料表面間の原子間結合の破断・生成による原子の非断熱的運動が起こる。これがTomlinson摩擦[5]の概念である。図2に示すような一次元の例で説明しよう。全エネルギー V_{total} の断熱ポテンシャル面を考えると、荷重が大きいか、バネ定数が小さい時 $(dV_{TS}/dx^2 > d^2V_T/dx^2 = k_x)$ 、局所的な極小点が複数現れる。走査位置(1),(2)では探針原子は初期付着点近傍に束縛されながら、連続的に動く(スティック)が、(3)では極小点近傍のエネルギー障壁が消えるため、探針原子は隣接する極小点へ不連続的(非断熱的)に移動する(スリップ)。この時カンチレバーにたくわえられている弾性エネルギーは、探針原子の運動エネルギーや表面原子のフォノンに瞬

時に散逸する。探針原子は、(1)–(3)間では原点付近に初期付着しているが、(3)以降では格子周期Lで不連続運動を繰り返す。これをスティック・スリップ運動と呼ぶが、この運動が Tomlinson 摩擦の素過程に対応する。

Tomlinson 摩擦を数値的に表現するには、各カンチレバー基底部位置 (x_s, y_s, z_s) に対して全エネルギー V_{total} を極小化して最適な探針位置 (x, y, z) を求めれば良い。つまり多変数関数の最適化問題に帰着するのである。そこで我々は共役勾配法 (conjugate gradient 法) を用いて、探針の局所的な安定位置を求めた [3][4]。この最適化モデリングが妥当なのは、原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバーの走査 (引きずり) の速度 (数百~数千 Å/秒のオーダー) が、格子振動の速度 (音速のオーダー) に比べて無視出来る程小さいからである。したがって走査速度のタイムスケールでは、カンチレバーがある位置に来た時、探針原子の緩和が瞬時に起こると近似してよいのである。

4. Tomlinson モデルの数理解

本節では Tomlinson 摩擦の数値シミュレーションのプロセスを解析的に定式化する [4]。グラファイトや二硫化モリブデンのように原子的に平坦な試料表面を考える場合、接触面では近似的に二次元的な探針の運動を考えて良いであろう。

そこで先ず、全エネルギーを z について極小化して、全エネルギーを $\mathbf{r}=(x, y, z)$ の3変数関数から $\mathbf{r}=(x, y)$ の2変数関数に変換する。 z に関する極小化条件

$$F_z = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} = k_z(z - z_s) \quad (3)$$

を満たす $z=z(x, y; z_s)$ を $V_{total}=V_T+V_{TS}$ に代入すると、

$$V_{total}(x, y; x_s, y_s, z_s) = \frac{1}{2}[k_x(x - x_s)^2 + k_y(y - y_s)^2] + V'(x, y; z_s) \quad (4)$$

と書き直せるが、ここで

$$V'(x, y; z_s) = \frac{1}{2}k_z(z(x, y; z_s) - z_s)^2 + V(x, y, z(x, y; z_s)) \quad (5)$$

と書ける。この段階で Tomlinson 摩擦は二次元の安定平衡条件を考える問題に帰着される。安定な探針原子位置の水平座標 (x, y) は、カンチレバーの各位置 (x_s, y_s, z_s) に対して、安定平衡条件から決まる。すなわち

$$\nabla_i V_{total} = 0 (i = x, y) \quad (6)$$

$$\left| \frac{\partial^2 V_{total}}{\partial x_i \partial x_j} \right| > 0 (i, j = x, y), \quad \frac{\partial^2 V_{total}}{\partial x^2} > 0 \quad (7)$$

を計算すれば良い。ここで(6)式は、

$$(x_s, y_s) = \left(x + \frac{1}{k_x} \frac{\partial V'(x, y; z_s)}{\partial x}, y + \frac{1}{k_y} \frac{\partial V'(x, y; z_s)}{\partial y} \right) \quad (8)$$

または

$$\mathbf{r}_s = \mathbf{r} + \mathbf{k}^{-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \cdot V'(\mathbf{r}) \quad (9)$$

のように書き換える事が出来る。ここで、 $\mathbf{r}=(x, y)$ 、 $\mathbf{r}_s=(x_s, y_s)$ 、 $\mathbf{k}=(k_x, k_y)$ は、それぞれ探針原子位置、カンチレバー基底部及びカンチレバーの弾性マトリクスの二次元ベクトルである。このように、(7)式から求めた二次元の探針原子の安定平衡領域 \mathbf{r} は、(8)式もしくは(9)式によってカンチレバーの安定領域 \mathbf{r}_s に写像される。これが Tomlinson 摩擦の解析的表現であり、原子間力顕微鏡の画像解析の原理である。 \mathbf{r} から \mathbf{r}_s への写像は一価だが、その逆は必ずしも一価ではない事に注意したい。

例として図3に、グラファイト試料表面の原子間力顕微鏡測定をモデル化した場合について、探針原子位置 \mathbf{r} およびカンチレバー基底部 \mathbf{r}_s の安定領域を示した。斜線部の領域 A, A', A'', B, B', ... は、探針原子が (x, y) 平面内で安定に存在出来る領域を示している。蜂の巣型の実線部はグラファイト格子の炭素-炭素結合を表している。したがって図3は、安定領域がグラファイト格子の重心 (ホローサイト) を中心として \mathbf{r} 平面内で不連続的に分布する事を示している。これはホローサイトを中心にポテンシャルの井戸があり、探針原子がこの領域にスティックされやすい事に対応している。

探針原子は安定領域内で連続に動き (スティック)、安定領域間を不連続に動く (スリップ)。B_s と C_s とは重なっているが、この領域では \mathbf{r}_s が \mathbf{r} の多価関数になっている事を示している。つまり、カンチレバー基底部が B_s と C_s との重なり上にある時、探針原子は B が C のいずれかに存在する事になる。探針原子が B や C の境界でスリップして、隣接する領域内部に移動して再びスティックする時、レバーは B_s や C_s の境界にある事が分かる。

また、B は B_s に拡大変換されている。(9)式を見ると、相互作用力 $|\nabla_{\mathbf{r}} \cdot V'(\mathbf{r})|$ が大きいほど (荷重が大きいほど)、もしくは \mathbf{k} の成分が小さいほど (レバーが軟らかいほど) 拡大率が大きくなる事が分かる。した

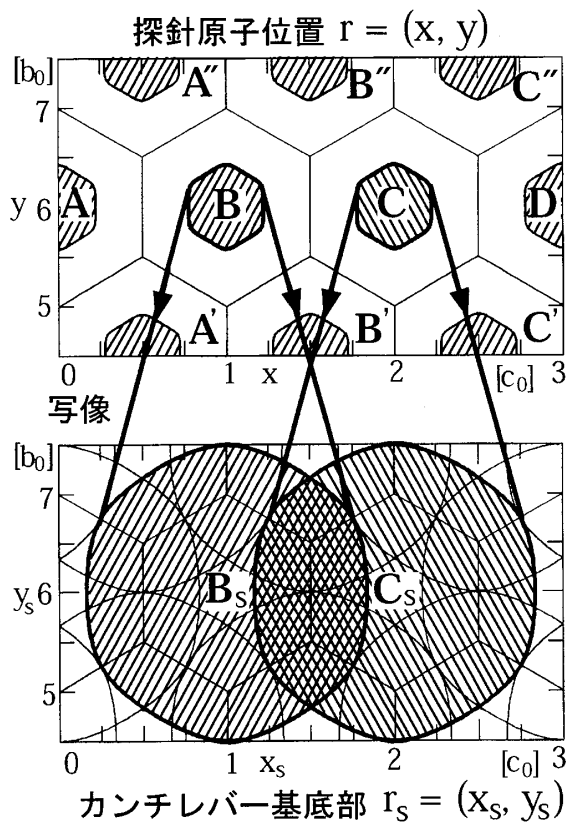


図3 (a), (b)の斜線部はそれぞれ, $r=(x, y)$ 平面内の探針原子の安定領域, および $r_s=(x_s, y_s)$ 平面内のカンチレバー位置の安定領域を表している. $x(x_s)$ 軸の単位は $c_0=2.46 \text{ \AA}$, $y(y_s)$ 軸の単位は $b_0=1.42 \text{ \AA}$ である. 蜂の巣型の実線部はグラファイト格子の炭素-炭素結合を表している.

がって荷重を大きく (バネを軟らかく) するほど, レバーの安定領域の面積が大きくなる.

5. シミュレーションと実験との比較

本節ではモデリングの結果を実際の測定と比較してみよう [6]. 図4に, グラファイト試料表面上で探針を x 方向にラスタ走査したときの実験とシミュレーションの摩擦力像 (摩擦力をイメージ化した像) の x 成分と y 成分を, 異なる荷重に対して示した. いずれも摩擦力をレバー位置 $r_s=(x_s, y_s)$ の関数として二次元プロットした結果である.

荷重を変えて得られた摩擦力像の二次元パターンの理論シミュレーションは, 実験の傾向を極めて良く再現していることが分かる. ここで荷重は探針-表面間相互作用力と考えられる. 低荷重では, 図4(a)に示すように, F_y にグラファイト格子の炭素-炭素結合に相当するジグザグパターンが現れていることが分かる. この時 F_x は蜂の巣格子型のセルから成るパターンを

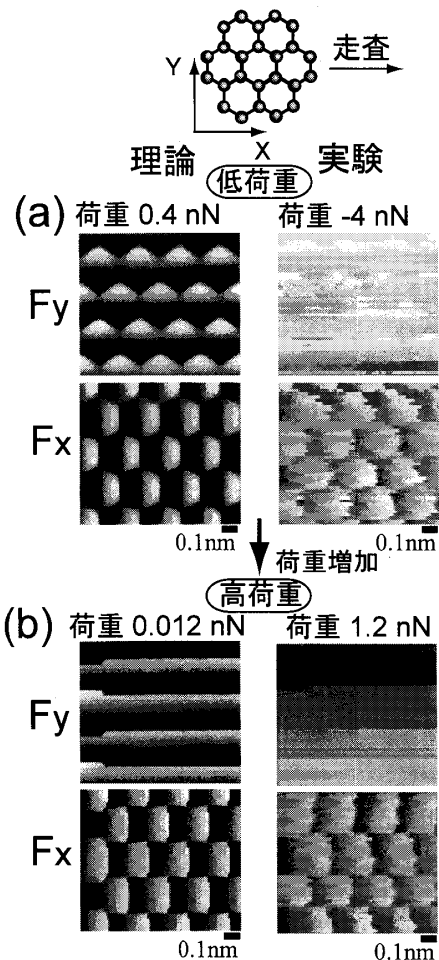


図4 異なる荷重で x 方向に走査した時の摩擦力像の理論シミュレーションと実験との比較

示す. しかし荷重が増加すると, 図4(b)に示すようにジグザグパターンは消滅し, F_y に走査方向へ平行な直線パターンが現れる. 同時に F_x は矩形型のセルから成るパターンに変化する. このように摩擦力像のパターンは荷重に依存して顕著な変化を見せるが, これ以上荷重が増加しても摩擦力像のパターンには殆ど変化は見られない. このように低荷重では, 微小な荷重変化で摩擦力像が顕著に変化するのに対し, その後の大きな荷重変化では, ほとんど変化が見られないのが特徴である.

6. おわりに~モデリングの妥当性

本稿ではナノ摩擦を Tomlinson 機構でモデル化し, 単突起摩擦過程を理解する手法を紹介した. 原子的に平坦な試料表面上での Tomlinson 摩擦は, カンチレバーの位置と探針原子の位置との間に成立する写像関係, および2変数関数の安定平衡条件に帰着される事が分かった.

次にモデリングの妥当性を吟味するため、実際の測定例との比較をした。前節で述べたように摩擦力像の定性的特徴は理論シミュレーションと実験とで非常に良い一致を見せた。この点でモデリングは成功と言える。しかし荷重については大きさが異なっている。例えば低荷重では10倍の差、高荷重では100倍の差である。2節のMateらの測定の紹介の際に触れたが、これは実は、原子間力顕微鏡の探針をグラファイト試料表面上で走査する時に、表面からグラファイト薄膜がはがれて、薄膜自体が探針になっている可能性を示唆している。はがれた薄膜に含まれる原子数が数10~数100個であれば荷重の差は理解出来る。その真の検証は我々のグループで現在進めているところである。またこの薄膜摩擦は、摩擦ゼロを目指す研究と非常に密接に関係しており、現在我々のグループで進めているグラファイト-フラーレン複合系の超潤滑分子ベアリングの問題[7][8]を理解する鍵となる。ナノ摩擦研究はまだまだ謎に満ち溢れている。

参考文献

- [1] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson and S. Chiang: "Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface," *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987), 1942-1945.
- [2] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: "Atomic Force Microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986), 930-933.
- [3] N. Sasaki, K. Kobayashi and M. Tsukada: "Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy," *Phys. Rev. B*, 54 (1996), 2138-2149.
- [4] N. Sasaki, M. Tsukada, S. Fujisawa, Y. Sugawara, S. Morita and K. Kobayashi: "Analysis of frictional-force image patterns of a graphite surface," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 (1997), 1479-1482.
- [5] G. A. Tomlinson: "A Molecular Theory of Friction," *Philos. Mag.*, 7 (1929), 905-939.
- [6] K. Miura, N. Sasaki and S. Kamiya: "Friction mechanisms of graphite from a single-atomic tip to a large-area flake tip," *Phys. Rev. B*, 69 (2004), 0754201-0754209.
- [7] K. Miura, S. Kamiya and N. Sasaki: "C₆₀ Molecular Bearings," *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003), 0555091-0555094.
- [8] K. Miura, D. Tsuda and N. Sasaki: "Superlubricity of C₆₀ Intercalated Graphite Films," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 3 (2005), 21-23.