

## 有机分子超薄膜的结构对摩擦的影响\*

张兆慧<sup>1)†</sup> 韩奎<sup>2)</sup> 曹娟<sup>1)</sup> 王帆<sup>1)</sup> 杨丽娟<sup>1)</sup>

1) (宿迁学院基础部, 宿迁 223800)

2) (中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2011年2月22日收到; 2011年5月24日收到修改稿)

采用分子动力学方法, 模拟了由脂肪酸  $C_nH_{2n+1}COOH$  和  $C_{17}H_{31}COOH$  ( $n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$ ) 组成的混合单层 Langmuir-Blodgett(LB) 膜间的摩擦特性, 探究了膜结构的变化对超薄膜的摩擦的影响. 结果显示, 在滑动过程中, 随着  $n$  的增加, 膜内分子的运动受到邻近分子的约束逐渐增加, 膜结构的稳定性也逐渐增加, 其剪切压逐渐减小,  $n = 17$  时的剪切压最小. 在两单层膜之间无氢键形成; 而混合膜内的分子之间形成的氢键是单层膜结构稳定的主要因素, 其中  $n = 16$  时形成的氢键最稳定, 但全部由相同  $C_{17}H_{31}COOH$  分子组成的单层膜的滑动效果最好. 分子的弯曲形变能对剪切压影响非常小.

**关键词:** 分子动力学模拟, 纳米摩擦, 结构, 氢键

**PACS:** 87.10.Tf, 62.20.Qp, 68.55.-a, 82.30.Vy

## 1 引言

近年来, 有机分子超薄膜的润滑与摩擦一直是摩擦学中研究的一个热点问题. 这些分子超薄膜主要包括 Langmuir-Blodgett(LB) 膜及 Self-Assembled(SA, 自组装膜) 膜. 目前对超薄膜的摩擦性能研究主要是以力显微镜等精密仪器<sup>[1-4]</sup>所作的关于其摩擦性能的机理的研究及以计算机模拟<sup>[5-12]</sup>其原子尺度的摩擦机理. 我们也对相对滑动速度和摩擦力之间的关系进行了探讨<sup>[13]</sup>, 模拟结果显示, 随着速度的增加, 摩擦力呈现临界值, 在超过临界值对应的滑动速度之后, 摩擦力逐渐减小并趋于缓和.

同时, 我们也对纳米粒子与有机长链组成的 LB 膜混合系统进行了模拟<sup>[14]</sup>, 结果显示, 与纯的十八烷酸单层 LB 膜系统相比, 含有  $C_{60}$  分子的混合系统具有更低的剪切压. 分析结果表明, 在滑动过程中,  $C_{60}$  分子被局域在由长链分子形成的空穴里, 并且在整个滑动过程中发生滚动振荡行为; 系统间的摩擦力主要来自于  $C_{60}$  分子与十八烷酸单层膜之间的作用力, 而十八烷酸单层膜与十八烷

酸单层膜之间的作用力很微弱.

文献 [15] 对不同链长的有机分子薄膜进行了分子动力学模拟, 得出膜内分子的氢键和酸之间的作用对膜的结构有直接的影响. 文献 [16] 对不同链长的分子组成的 LB 膜与  $C_{60}$  分子混合系统进行了研究, 得出  $C_{60}$  分子被限制在膜表面的凹处.

为了进一步研究有机分子薄膜在滑动过程中, 单层膜内部分子之间、膜与膜之间作用的结构机理对摩擦的影响, 本文采用分子动力学模拟方法对  $C_nH_{2n+1}COOH/C_{17}H_{35}COOH$  ( $n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$ ) LB 单层膜混合系统进行原子尺度的分子动力学模拟研究, 探究由不同链长组成的混合分子膜其内部分子之间作用的结构机理对摩擦的影响.

## 2 理论、模型及方法

## 2.1 模型

模拟采用的模型如下. 模拟的系统是由两块相对的吸附在二氧化硅基板上的单层 LB 膜组成. 其中上层膜是由 72 根 C18 分子按三角排列方式分布

\* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2010LKWL05) 和宿迁学院科技基金 (批准号: 2010KY43) 资助的课题.

† E-mail: zzhwise@163.com

在基板表面, 因为这样的排列更接近真空 LB 膜的实际情况<sup>[12]</sup>, 下层膜是由  $C_nH_{2n+1}COOH$  和 C18 分子以 1:1 比例按三角排列方式间隔分布在基板表面, 每个分子平均所占面积为  $0.2 \text{ nm}^2$ <sup>[11,17]</sup>, 两个单层膜基板均平行于 XY 面. 我们采用  $5.5 \text{ nm} \times 3.4 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$  的盒子, 在 Z 方向上, 我们采用  $15 \text{ nm}$  (在周期边界条件下, Z 方向上的用为零) 以实现二维的无限大的体系模拟. 初始时, 我们设定上下基板之间的距离为  $4.7 \text{ nm}$ .

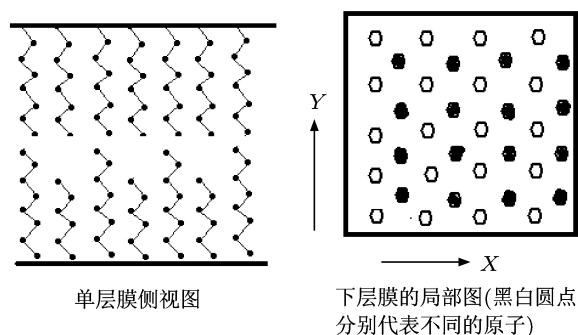


图1 单层膜的侧视图和俯视图

## 2.2 理论方法

本模拟中有机长链分子采用与我们前面的研究一致<sup>[13,15]</sup>的势函数

$$\begin{aligned}
 V_{\text{总}} = & \sum \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - b_{ij})^2 \\
 & + \sum \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\
 & + \sum \frac{1}{2} k_{\xi} (\xi_{ijkl} - \xi_0)^2 \\
 & + \sum_{\phi} k_{\phi} (1 + \cos(n\phi - \phi_s)) \\
 & + \sum 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \\
 & + \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}}. \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中第一、二、三、四项为每一条链中键的伸缩势、弯曲势、二面角势和外相角项, 第五、第六项为 Lennard-Jones(L-J) 势与库仑项, 其他分别为键与键、键与角交叉项, 由于交叉项在这里的影响很小, 我们不考虑交叉项的作用.

所有的参数均来自文献<sup>[11]</sup>.

在本文中模拟主要分四步骤. 对初始系统构型, 其每个原子的初始速度由程序按 Maxwell 分布生成, 先对其进行 10000 步的能量优化达到收敛; 第二步, 对模拟系统施加周期性边界条件, 并采用 Noose-Hoover 热浴<sup>[18]</sup>使系统保持 300 K 的恒温, 对其进行 10000 步的分子动力学平衡; 第三步,

我们保持下层膜静止, 采用 Umbrella pull 方法拉动上层膜沿 Z 轴负方向以  $4 \text{ m/s}$  速度进行  $10 \times 10^4$  步的分子动力学模拟得到上下超薄膜接触的类似于实际摩擦体系的结构; 最后, 保持下层膜静止并以  $10 \text{ m/s}$  的速度沿 X 正方向拉动上层膜进行  $50 \times 10^4$  步的分子动力学模拟. 模拟采用 OPLS-AA 力场<sup>[5,19,20]</sup>, 整个模拟中的时间步均为  $0.002 \text{ ps}$ , 范德华势和 L-J 势的截距分别为  $0.9 \text{ nm}$  和  $0.9 \text{ nm}$ . 所有模拟均在 Intel core2 Q6600 Fedora 10.0 平台上采用 Gromacs 4.2 程序包<sup>[21-25]</sup>完成.

## 3 结果及讨论

### 3.1 混合体系的剪切压

剪切压是摩擦副之间的摩擦力和与其垂直的接触面积的比值. 当两相对的摩擦副间的接触面积不变时, 剪切压越大, 摩擦力越大. 采用剪切压对摩擦进行表示, 可以很好的对不同大小的体系的性质进行比较.

图 2 是  $C_n/C18$  体系的剪切压随滑动距离的变化曲线. 由于开始的时间内, 模拟体系还没有完全的稳定、达到平衡, 所以我们取体系在  $4-8 \text{ nm}$  之间的数据进行分析. 从图 2(a),(b),(c) 可以看出, 六种模型的剪切压明显的呈规律的周期性变化, 且其变化的周期和晶格的分布是一致的, 这是体系在滑动过程中的黏-滑效应的体现<sup>[26]</sup>. 我们对 6 种体系的剪切压数据进行分析, 如图 2(d), 从图中可以看出, 其平均剪切压随着分子链长差的减小呈递减的趋势, C13/C18 模型的剪切压最大, C18/C18 模型的剪切压最小. 笔者认为这主要是由拓扑结构的变化所造成的, 在分子链长相差较大的 C13/C18 模型中, 分子相间导致相邻的 C18 分子间的空间增加, C18 分子受到的相邻分子间的约束也相应的减小, 运动空间也增大了, 无法形成结构稳定的分子簇<sup>[13]</sup>. 而在纳米级别的摩擦中, 摩擦力主要来自分子间的作用力, 混合单层膜内的 C18 分子在滑动过程中的剧烈运动导致作用力变化比较大; 而在纯 C18 膜中, 体系内的分子都与相邻的分子之间相互作用比较稳定, 分子形成稳定的分子簇或空谷, 相应的剪切压比较小. 本文中的摩擦力与文献<sup>[13,14]</sup>中的压强相比要小, 这主要是由于我们在模拟时的分子链长增加有关, 文献<sup>[27]</sup>中表明随着链长的增加摩擦力减小, 同时, 计算平台和环境以及盒子的尺寸对其也有一定的影响.

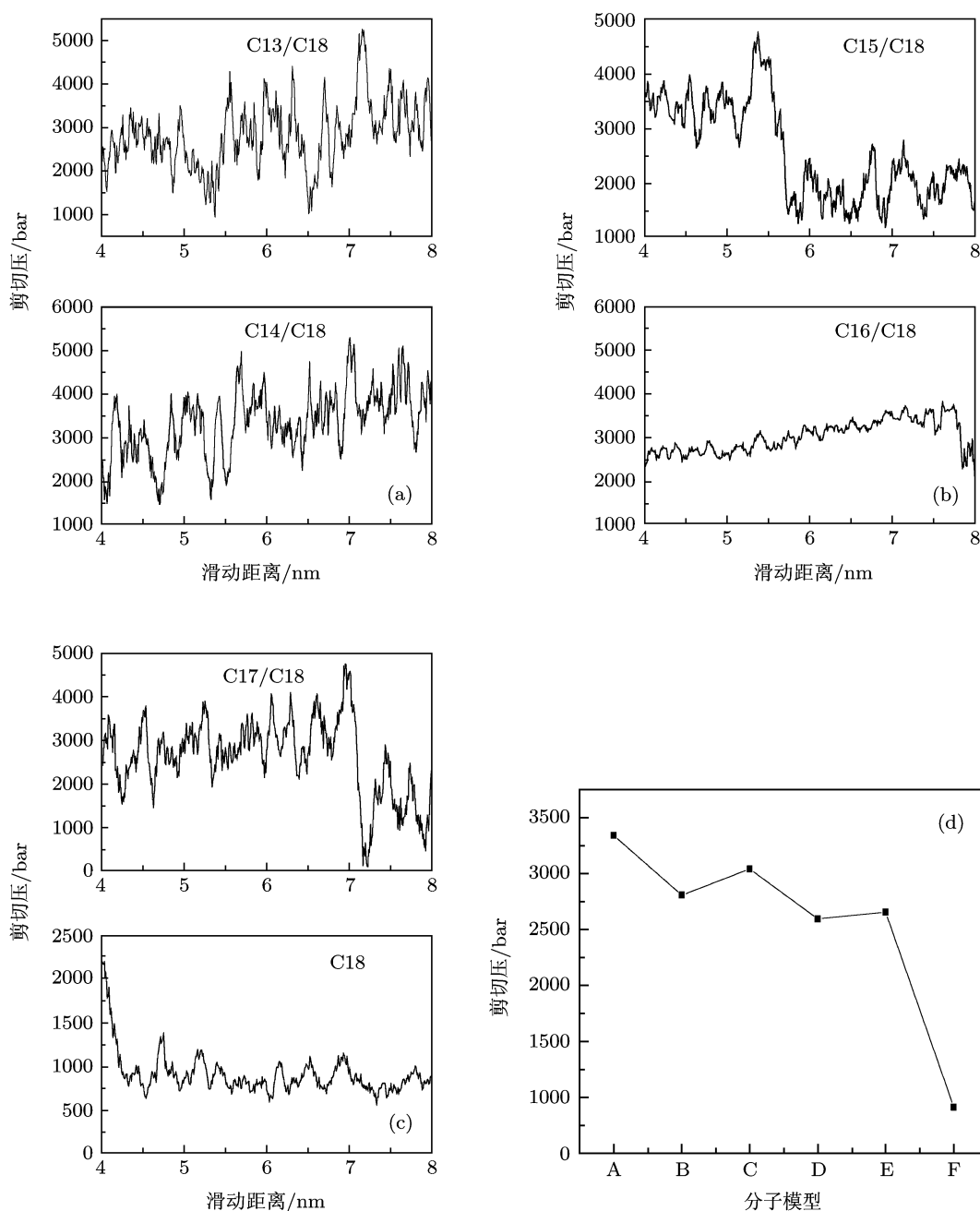


图2 (a),(b),(c) 分别为滑动速度为 10 m/s 时, 不同混合模型的剪切压随滑动距离的变化关系 ( $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ ); (d) 为不同模型的剪切压与膜内不同分子链长之差的变化曲线图

### 3.2 不同分子体系单层膜内的氢键和膜稳定性分析

由于组成单层膜的分子是极性分子, 且长链分子间的作用也不一样, 这也导致了不同分子组成的混合单层膜的稳定性也不一样. 为此, 我们对 6 种体系单层膜在滑动过程中的分子间的氢键及膜的构象进行了分析.

氢键虽然属于弱相互作用, 但是这种弱相互作用

用在微纳米摩擦材料中也起到了很重要的作用, 特别是在长链分子密排列的 LB 膜中, 氢键的形成是模型保持结构稳定性的一个重要因素. 理论上, 随着混合模型中的两种不同链长分子的分子长度的减小, 其氢键的数目应该保持稳定或逐渐增加, 图 3 中的 C16/C18, C17/C18 和 C18 均体现出这种规律.

在对输出的结果进行分析 (如图 3), 同时对其可视化处理后, 笔者发现 6 种不同模型中,  $C_n$  分子与 C18 分子之间均可以形成氢键, 但其呈现如

下特点: 分子链长度相差较长时, C18 的倾斜程度较大, 这时 C18 分子中的 COOH 与相邻的较短的  $C(n = 13, 14)$  分子的 COOH 间形成氢键, 但是其寿命很短, 主要是与相邻的 C18 分子形成氢键, 而  $C_n$  分子与  $C_n$  分子之间形成氢键, 它们的寿命比较长. 而在  $n = 15, 16$  时, C18 的倾斜程度明显减小,  $C_n$  与 C18 之间形成的氢键的概率在增加并且寿命在增加, 但我们发现 C13/C18 和 C14/C18 模型中的氢键数目也比 C15/C18 模型要来得多, 为此, 笔者对 C15/C18 模型进行了多次模拟和分析, 通过分析, 笔者发现此模型的稳定性较差, 且模型的结构在拉动过程中出现很大的变化, 我们认为这与氢键的键长有关, 我们采用 0.35 nm 为氢键的截断距离 [22], 而 C15/C18 模型中混合分子之间由于链长的差值和分子倾斜的原因, 虽不足以形成稳定的氢键, 但同时也影响了混合膜内分子之间的稳定性.

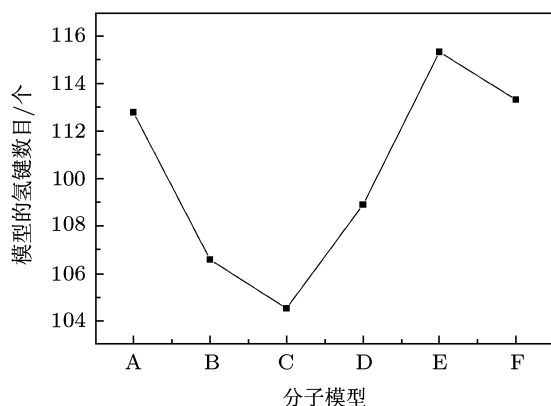


图3 混合模型中不同分子中碳原子数之差与氢键数目的变化曲线

在  $n = 17, 18$  时, 膜保持了连续的稳定性, 这主要是由于单层膜内的分子分布与周围相邻的分子形成了稳定的氢键网, 虽然在滑动的过程中有的氢键会断开, 但很快会和附件的其他分子形成氢键, 这种情况也就导致了由几个相邻分子因氢键而聚集在一起形成分子簇, 而另一些地方形成空谷 [13](分子簇和空谷也可以看成一个个小的的微畴). 但 C17/C18 模型比纯 C18 膜中的氢键数目大, 这表明 C17/C18 模型的结构更稳定.

### 3.3 膜内分子的运动行为分析

为了进一步分析膜内的结构稳定性, 我们分析了膜内的分子的运动情况, 以更好的了解在滑动过程中膜的结构变化机理.

#### 3.3.1 不同长链在分子内的摆动

前面我们分析氢键的形成与断开的时候, 我们知道在混合膜不同长度的分子形成的氢键的难易程度不同, 对于两种分子链长相差较大的混合膜, 其长链 C18 分子必须倾斜很大的程度才能与邻近分子形成氢键, 但这种氢键也是很容易断开, 也就是说其寿命很短; 而链长相差不大的分子形成的膜很稳定, 氢键的寿命相对较长. 但在分子形成的氢键断开到形成行的氢键这段时间内, 分子链会发生的大幅摆动旋转, 这种摆动旋转的剧烈程度与剪切压之间有一定的联系.

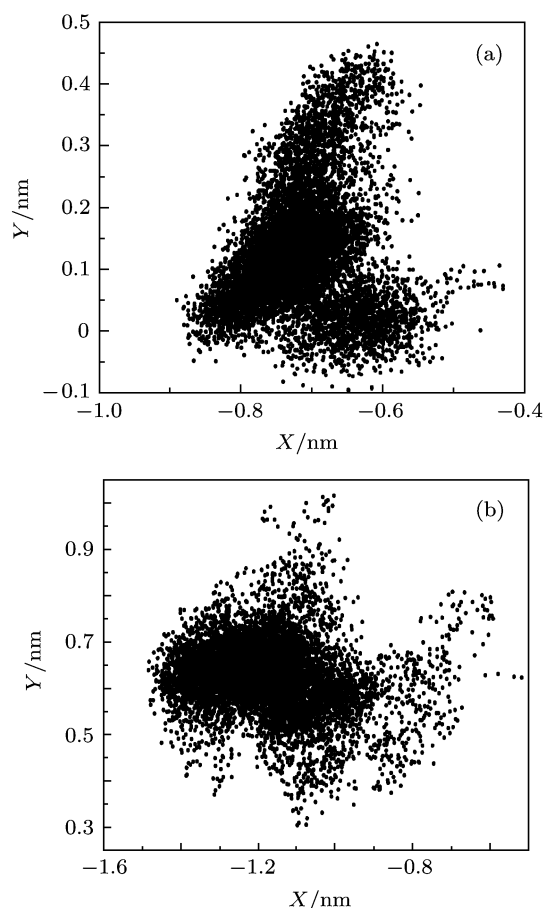


图4 C13/C18 模型中的不同原子的尾基的运动范围 (a) 是 C13 长链分子中的 COOH 运动的范围; (b) 是 C18 长链分子中的 COOH 的运动范围

图4是 C13/C18 混合单层膜内的 C13 和 C18 长链分子随时间的摆动曲线. 从图4可以看出, C13 分子的运动范围在 X 方向的摆动幅度约为 0.35 nm, 在 Y 方向的摆动幅度达到了 0.45 nm, 这表明 C13 被两侧的 C18 在一定程度上限制了在 X 方向的运动, 这也和我们前面分析的 C13 在滑动过程中主要与相邻的 C13 形成氢键, 而与 C18

分子的形成氢键的概率小和寿命短相一致(参考图 1). 从图 4(b) 可以看出, C18 的尾基在 X 方向的振动幅度(约 0.6 nm) 比 Y 方向(约 0.35 nm) 要大, 这主要是由于在 X 方向上, 相邻的 C18 之间间隔大、空间大, 这使得 C18 分子的 COOH 在 X 方向上的运动空间和容易程度增加, 这也与图 1 相对应.

表 1 是我们对 6 种不同的混合单层膜内的 Cn 和 C18 的尾基 COOH 在整个模拟中的振动幅度. 从表 1 可以看出, 混合膜中的 Cn 分子的尾基在 Y 方向振动幅度基本保持不变, 约为 0.45 nm; 随着链长的增加, 其在 X 方向上的振动幅度逐渐增大, 这表明 Cn 分子链长的增加克服了周围 C18 分子对其的限制. 而对于 C18 分子, 随着 Cn 链长的增加, 其尾基在 X 和 Y 方向的振动幅度均呈逐渐增加的趋势, 并最终和 Cn 分子的振动幅度相同, 这表明了链长的增加使得 C18 分子的运动受到了附近的 Cn 分子的影响和限制. 这表明分子的相互约束使得体系结构稳定, 从而减小了摩擦.

表 1 不同 Cn/C18 膜内不同分子的 COOH 的振动幅度 /nm

模型	C18		Cn	
	X 方向	Y 方向	X 方向	Y 方向
C13/C18	0.55	0.25	0.35	0.45
C14/C18	0.4	0.22	0.35	0.4
C15/C18	0.6	0.3	0.5	0.4
C16/C18	0.5	0.4	0.5	0.5
C17/C18	0.65	0.3	0.7	0.4
C18	0.7	0.35		

### 3.3.2 不同长链在分子内的链长倾角变化

由上面对分子的尾基的振动幅度分析和图 2 的剪切压强的变化, 我们得出: 随着链长的增加, 尾基摆动幅度增加, 但是滑动过程中黏 - 滑效应周期也逐渐减小, 但是其剪切压呈减小的趋势. 为了详细探究分子运动的内在机理, 我们对分子链倾角进行了分析.

长链分子的倾斜程度也是有机薄膜在摩擦中结构变化的一个重要的表征, 为了更精确的描述其倾斜程度, 我们选择了以离头基起的第 4 个碳原子作为起点原子, 以第 11 个原子为终点原子(如图 5, ), 其长度为  $l_0$ , 长链原子倾斜时, 起始原子在 Z 方向的坐标差为  $l$ , 则倾斜角为  $\theta = \cos^{-1}(l/l_0)$ (如图, 是以竖直的 Z 轴方向为参考方向). 图 6 是不同模型中 Cn 和 C18 分子的的倾斜程度随分子链长度差值的变化曲线.

从图 6 我们可以看出, 随着混合膜中 Cn 分子链长度的逐渐增加, C18 分子与 Cn 分子倾斜角呈逐渐增加趋势, 这也与我们前面的分析相一致. A,B,C,D 四个模型中 Cn 和 C18 分子的长度相差较 D 和 E 模型要大, Cn 分子的摆动受到相邻的 C18 分子的限制约束也相对较大, 因此倾角较 C18 分子来得小, 倾斜角均在 37° 以下; 虽然 C18 分子链长较长, 但由于它也受到了相邻的 Cn 分子的限制约束, 而这种约束与 F 模型中的纯 C18 分子受到的约束相比来得大, 也使得前 5 种模型中的 C18 分子的倾角来的小. 在 F 模型中, C18 的分子的平均倾角达到了 46.6°, 这比我们前面的模型<sup>[13]</sup>的倾角来得大, 也比文献[28]中的稍大, 笔者认为, 这主要是有机长链 C18 分子比文献[13,28]中的分子链长的缘故. 分子链变长就会使其倾斜的程度较大, 在膜间的排斥力作用下, 膜内分子链倾斜程度较大, 但也因此实现了结构的最稳性, 具有最小的作用力从而达到减摩的效果. 而在分子链长相差较大的混合模型中, 虽然 C18 分子的倾斜程度小, 但其分子摆动的频率较高, 膜间作用力也大, 也对应了较大的剪切压.

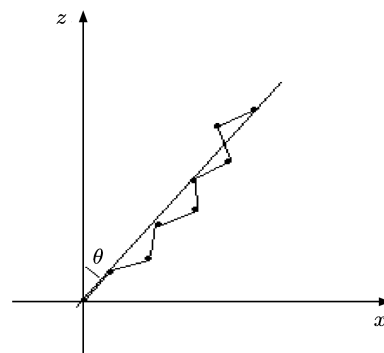


图 5 分子倾斜角示意图

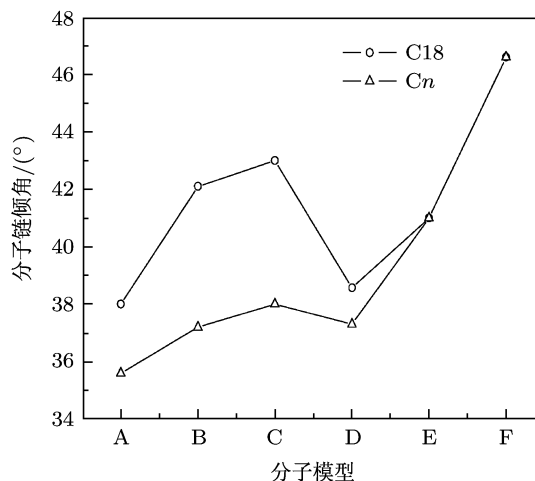


图 6 混合膜中不同链长中 C 原子数之差与倾斜角的关系

### 3.4 分子的形变对摩擦的影响

当有机长链分子单独存在时, 呈现柔性分子的特点, 而当其形成有机膜后, 由于分子之间的相互作用, 则表现出了一定的刚性, 我们也对长链分子在滑动过程中的形变势能对摩擦的影响进行了分析. 长链分子势函数 (1) 中的第一、二、三项就是分子链发生伸缩、弯曲或形变时对应的势能项, 它是分子势能的主要组成部分, 即分子形变势能的主要部分. 图 7 是各个模型的平均分子势能和平均总势能的曲线图, 从图上我们可以看出分子势能随着混合单层膜中的  $C_n$  分子的链长的增加而逐渐增加, 其占体系总势能的 17%—35%.

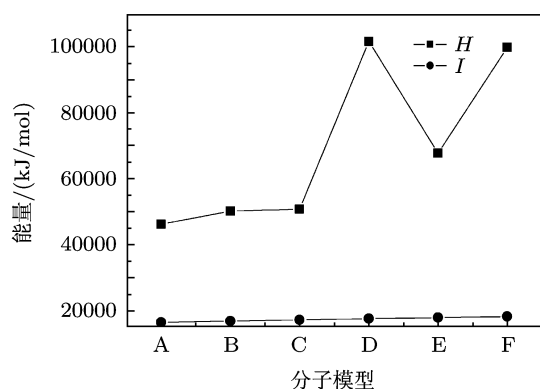


图 7 各模型的势能 (—■—) 和分子势能 (—●—)

为研究分子势能在滑动过程中的形变对整体的摩擦性能的影响, 我们对分子的三项势能的变化进行了分析 (如图 8). 图 8 是各模型在滑动过程中的键伸缩能、弯曲势能和二面角势能的 RMSD 图, 从图中我们可以看出, 键伸缩能和弯曲能的变化较大, 偏离值分别达到了 200 和 170 kJ/mol, 而二面角能有 33 kJ/mol 左右, 这说明分子势能主要来自于长链分子的键伸缩和链的弯曲, 而分子链的旋转则对分子能的影响较小. 从图 8 可知, 这 6 种模型的三种势能的变化较小, 这说明随着模型的拓扑结构的变化, 体系仍保持相对的稳定性. 同时, 我们由图 7 可知, 分子体系的总势能均很大, 都在 47000 kJ/mol 以上, 模型 D 甚至达到了 101600 kJ/mol, 而体系分子的键伸缩能、弯曲势能和二面角势能的变化相对于总势能来说非常很小, 也就是说分子的形变能

的变化相对于整体势能来说相对较小, 也即对摩擦影响很小. 文献 [29] 对弹性形变实验研究也表明, 碳氢长链分子具有较大的杨氏模量, 对应了较小的摩擦力. 我们认为摩擦力的主要来自膜内和膜间的长程非键作用和范德华作用, 在后续的能量机理研究中, 我们将对此进行更深入和详细的研究.

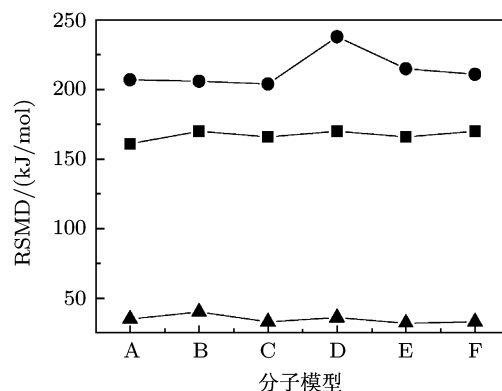


图 8 各模型的键伸缩能 (—●—), 弯曲势能 (—■—) 和二面角势能 (—▲—) 的 RMSD

## 4 结论

采用分子动力学方法模拟了理想的  $C_n/C18$  混合膜混合系统的纳米摩擦行为. 结果表明: 在滑动过程中, 随着组成混合膜中的不同分子链长差逐渐减小, 模型内部的分子运动剧烈程度降低, 结构的稳定性增加, 剪切压也随之逐渐减小, 由纯 C18 分子的分子膜的压强剪切压最小. 单层混合膜内分子间形成的氢键对分子起到了约束的作用, 且不同分子链长差越小, 氢键的约束作用越强, 膜的稳定性越好, 氢键对结构的稳定性起到了很重要的作用. 虽然在微观中的摩擦机理与宏观的摩擦和润滑机理不同, 但润滑物的结构及表面的平滑与否对摩擦有很大的影响, 表面结构的不稳定性导致作用力的变化较大, 这也对应了较大的摩擦力, 但分子在滑动过程中的形变势能对摩擦力贡献较小. 我们认为, 在滑动过程中的摩擦力主要来自分子膜间的长程非键作用和尾基基团的静电作用, 我们后续工作将继续对此进行研究, 以期更深入地了解摩擦过程中的摩擦机理.

- [1] Qian L M, Luo J B, Wen S Z, Xiao X D 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 2240 (in Chinese)[钱林茂, 雒建斌, 温诗铸, 萧旭东 2000 物理学报 **49** 2240]
- [2] Qian L M, Luo J B, Wen S Z, Xiao X D 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 2247(in Chinese)[钱林茂, 雒建斌, 温诗铸, 萧旭东 2000 物理学报 **49** 2247]
- [3] Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perhia D, Fetters 1994 *Nature* **370** 634
- [4] Gnecco E, Bennewitz R, Gyalog T, Loppacher Ch., Bammerlin M, Meyer E, Guntherodt H J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84**. 1172
- [5] Andre F de M, Milan T 2005 *J. Phys. ChemB* **109** 4032
- [6] Zhang L Z, Jiang S Y 2003 *J. Chem. Phys* **119** 765
- [7] Zhang L Z, Jiang S Y 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 1804
- [8] Li X, Hu Y Z, Wang H 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3787 (in Chinese) [李欣, 胡元中, 王慧 2005 物理学报 **54** 3787]
- [9] Mikulski P T, Gao G, Chateaneuf G M, Harrison J A. 2005 *J. Chem. Phys* **122** 024701
- [10] Byeongwon P, Michael C, Mark J S, Gary S G, 2003 *Langmuir* **19** 9239
- [11] Koike A, Yoneya M. 1996 *J. Chem. Phys* **105** 6060
- [12] Zhang H Y, Wei Y 1994 *Acta. Phys. Chim. Sin* **10** 998 (in Chinese) [张红宇, 韦钰 1994 物理化学学报 **10** 998]
- [13] Zhang Z H, Han K, Li H P, Tang G, Wu Y X, Wang H T, Bai L 2008 *Acta. Phys. Sin* **57** 3161 (in Chinese) [张兆慧, 韩奎, 李海鹏, 唐刚, 吴玉喜, 王洪涛, 白磊 2008 物理学报 **57** 3161]
- [14] Zhang Z H, Han K, Bai L, Li H P, Li M X, Tang G 2009 *J. Sichua University (Natural Science Edition)* **46** 1067 (in Chinese) [张兆慧, 韩奎等 2009 四川大学学报 (自然科学版) **46** 1067]
- [15] ShiLing Yuan etc. 2004 *Colloids Surf A* **242** 129
- [16] Xue Q J, Zhang J 1995 *Tribol. Inter* **28** 287
- [17] Xue Q J, Zhang J 1996 *Ultra-thin Films with Molecule Ordering Structure and Their Applications in Tribology* (Liao Ning Science and Technology Press) 37 (in Chinese) [薛群基, 张军 1996 分子有序系统超薄膜及其在摩擦学中的应用 (辽宁, 辽宁科学技术出版社) 第 37 页]
- [18] Nose S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [19] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [20] Marcus G M 2005 *Fluid. Phase. Equilibra.* **248** 255
- [21] Orgensen W L, Tirado R J 1988 *J. Am. Chem. Soc* **110** 1657
- [22] Van der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Van Buuren A R, Apol E, Meulenhoff P J, Tieleman D P, Sijbers A L T M, Feenstra K A, van Drunen R, Berenddsen H J C. Gromacs user Manual Version 4.0
- [23] Bekker H, Berendsen H J C, Dijkstra E J, Achterop S, Van Drunen R, van der Spoel D, Sijbers A, Keegstra H, Reitsma B, Renardus M K R In *Physics Computing 92* (Singapore, 1993).de Groot, R A., Nadrchal, J, eds. World Scientific.
- [24] Berendsen H J C, van der Spoel D, van Drunen R 1995 *Comp. Phys. Comm.* **91** 43
- [25] Lindahl E, Hess B, van der Spoel D 2001 *J. Mol. Mod.* **7** 306
- [26] Van der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Groenhof G, Mark A E, Berendsen H J C 2005 *J. Comp. Chem* **26** 1701
- [27] Xue Q J, Zhang J 1996 *Ultra-thin Films with Molecule Ordering Structure and Their Applications in Tribology* (Liao Ning Science and Technology Press) 120 (in Chinese) [薛群基, 张军 1996 分子有序系统超薄膜及其在摩擦学中的应用 (辽宁, 辽宁科学技术出版社) 第 120 页]
- [28] Wang H, Hu Y Z, Zhang T 2007 *Tribol. Inter.* **40** 680
- [29] Overney R M, Meyer E 1994 *Langmuir* **10** 1281

# The influence of the structure of the organic ultra-film on friction\*

Zhang Zhao-Hui<sup>1)†</sup> Han Kui<sup>2)</sup> Cao Juan<sup>1)</sup> Wang Fan<sup>1)</sup> Yang Li-Juan<sup>1)</sup>

1) (*The basic education department of Suqian College, Suqian 223800, China*)

2) (*College of Science, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China*)

(Received 22 February 2011; revised manuscript received 24 May 2011)

## Abstract

Molecular dynamics simulation is used to study the friction of mixed Langmuir-Blodgett film composed of hydrocarboxylic acid ( $C_nH_{2n+1}COOH$ ,  $n = 12, 13, 14, 15, 16, 17$ ) and the  $C_{17}H_{31}COOH$ , in order to investigate the influence of the structure on friction. The results show that the restriction of long chain molecules by the neighbor molecules increases and the monolayers become more steady as  $n$  increases, while the shear pressure between the monolayers decreases and reaches a minimum when  $n = 17$ . The hydrogen-bond formed in the mixed monolayers is the main reason why the monolayers become more steady, especially, the hydrogen-bonds are most steady when  $n = 16$ , but the monolayer composed that just of  $C_{17}H_{31}COOH$  molecules has the best sliding effect; there is no hydrogen-bond between the two monolayers. The shear pressure is hardly affected by the molecular deformation.

**Keywords:** molecular dynamic simulation, nano-tribology, structure, hydrogen bond

**PACS:** 87.10.Tf, 62.20.Qp, 68.55.-a, 82.30.Vy

---

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2010LKWL05) and the Science Foundation of SuQian College (Grant No. 2010KY43).

† E-mail: zzhwise@163.com