



Title	分子シミュレーションを用いた超潤滑界面の形成メカニズムの解明
Author(s)	桑原, 卓哉
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2026, 16, p. 40-43
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/106231
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

分子シミュレーションを用いた超潤滑界面の形成メカニズムの解明

桑原 卓哉

大阪公立大学 大学院工学研究科

1. はじめに

グラファイトおよびグラフェンは、 sp^2 炭素から構成される炭素系 2 次元材料である。これらは常温常圧下で最も熱力学的に安定な炭素相として存在するが、高压下では sp^3 炭素から成るダイヤモンドへ転移することが知られている。また、ナノスケールにおいて、2 つの表面が非整合 (incommensurate) な接触状態にあるとき、超潤滑 (摩擦係数 μ が 10^{-2} 以下) を示す。この現象は、層内の強い共有結合、 π 電子の非局在化 (すなわち高い芳香性)、そして層間の弱いファンデルワールス (vdW) 相互作用に起因する。しかし、マクロスケールにおける超潤滑の実現は、表面粗さ、原子欠陥、不純物、あるいは塑性変形によって妨げられてきた。特に、不規則に応力状態が変化する実用条件下で芳香性表面構造を維持または自己修復することは非常に困難であり、同時にマクロスケール超潤滑にとって重要な課題である。現在、このような芳香性表面構造を活用した研究は、主としてグラファイトや多結晶グラフェンの気相成長に依存しており、加えて芳香性潤滑剤添加剤を用いたグラファイト層のその場形成や、メタンガスの触媒変換によるグラファイト層形成も展開されている。

これに対し、異なる *in situ* アプローチとして、有機摩擦調整剤のメカノケミカル反応とアモルファスカーボン (a-C) の塑性変形を利用する方法がある。a-C は、 sp^2 炭素と sp^3 炭素から構成される非晶質 (アモルファス) 材料である。a-C における超潤滑発現には、界面化学結合が存在しないこと、および接触ポテンシャルエネルギー表面の凹凸 (corrugation) が超平滑であることが必要である。これらの要件は、一般的に表面の未結合手 (ダングリングボンド) を水素原子や水酸基

(OH) で不活性化することによって満たされる。これに対し、芳香族化 (aromatization) プロセスでは、a-C がせん断によってグラフェンへ変換されること、そして H/OH 終端に依存することなく芳香環の自己終端性を利用する [1]。この構造転移は、突起同士 (アスペリティ同士) の接触部で起こり、その局所域における高接触・せん断応力が結合解離と sp^3 - sp^2 転移を誘起する。しかし、この a-C のせん断による相転移を活用したグラフェン形成とそれに起因する超潤滑発現は、その自己生成・自己治癒性故に工学応用において有望であるにもかかわらず、その原子スケール機構は依然として不明瞭であり、超潤滑界面の自在制御実現における障壁となっている。

芳香族化プロセスにおいて重要でありながら見落とされてきたものに、化学的不純物の存在である。不純物の存在は、一般に芳香族性の低下や摩擦不安定性と結び付けられるが、近年の研究では、不純物が芳香族ラメラ構造の形成を触媒し得ることが示唆されている。水素や酸素などの不純物は、成膜時に意図的に導入される場合もあれば、環境由来の化学種や潤滑剤がトライボケミカル反応を通じて偶発的に供給する場合もある。実験では、a-C の構造転移に対する内因性および外因性のドーピングの影響が検討されてきた。ここでは、成膜時に意図的に導入されるものと、トライボケミカル過程によって偶発的に導入されるものの双方を含めて化学的不純物をドーパントと呼ぶ。例えば、グリセロールで潤滑された a-C に対する量子力学分子動力学 (QM/MD) シミュレーションでは、グリセロール由来の水素・酸素によるトライボケミカルなドーピングが起こり、その後の機械的混合を経てせん断誘起芳香族化が発動し、摩擦が大きく低下することが示され

た [2]。しかし、ドーパントが a-C のせん断塑性変形下で超潤滑な芳香族界面形成をどのように触媒するのか、その機構は不明のままである。

そこで本研究では、ドーパントの有無とその含有量を変数とし、a-C のせん断変形について、QM/MD を用いた系統的シミュレーションを行った。得られた 1000 個の MD トラジェクトリーを詳細に解析することで、メカニズムの解明を行った [3]。

2. 計算手法およびモデル

本研究では、密度汎関数強結合近似 (DFTB) 法を用いて、約 1000 個の a-C モデルの QM/MD せん断シミュレーションを実施した。モデル作成に関して、シミュレーションに原子をランダムに配置後、5000 K から 0 K まで急冷することにより、8 種類の異なるドーパントについて、ドーパント濃度 C_X (≤ 22 at. %) を変化させた a-C バルクモデルを作成した。また、各 C_X について、6 種類の異なるサンプルを用意した。その後、Lees-Edwards 境界条件を用いて、一定のせん断速度 $v = 100 \text{ m s}^{-1}$ を付与し、さらに Berendsen 法により 3 方向すべてに一定圧力 $P = 5 \text{ GPa}$ を印加した。温度 T は、Peters 熱浴を用いて 300 K に維持した。運動方程式は、速度 Verlet アルゴリズムにより時間刻み 0.5 fs で積分した。せん断応力 τ は、

応力テンソルの σ_{zx} 成分から算出し、最後の 0.1 ns にわたって平均化した。

3. 結果および考察

3.1 a-C のせん断シミュレーション

せん断誘起芳香族化 (shear-induced aromatization) における添加元素の役割を明らかにするため、1 ns の QM/MD シミュレーションを実施した。1000 個の MD シミュレーションの結果を図 1 に示す。ここでは、検討した全ての添加元素 (すなわち H、N、O、F、Si、P、S、Cl) について、せん断応力とドーパント濃度を関連づけた構造-物性マップを示している。さらに、 sp^2 炭素原子の含有量の関数として、無添加の a-C のせん断応力も図 1 に示す。これらの構造-物性マップは、周期表における添加元素の位置に従って整理されている。以下では、元素 X をドーパした a-C およびその濃度を、それぞれ a-C:X および C_X と表記する。これらの構造-物性マップにおいて、各マーカーは個々の MD 軌道の最後の 0.1 ns から算出したせん断応力 τ および摩擦係数 μ を表し、色は摩擦形態を示している。ここで、 μ は τ/P_N と定義され、 P_N は印加された垂直圧力である。摩擦形態は、摩擦界面の構造解析に基づいて、cold-welding (CW)、aromatic passivation、および non-aromatic passivation に分類

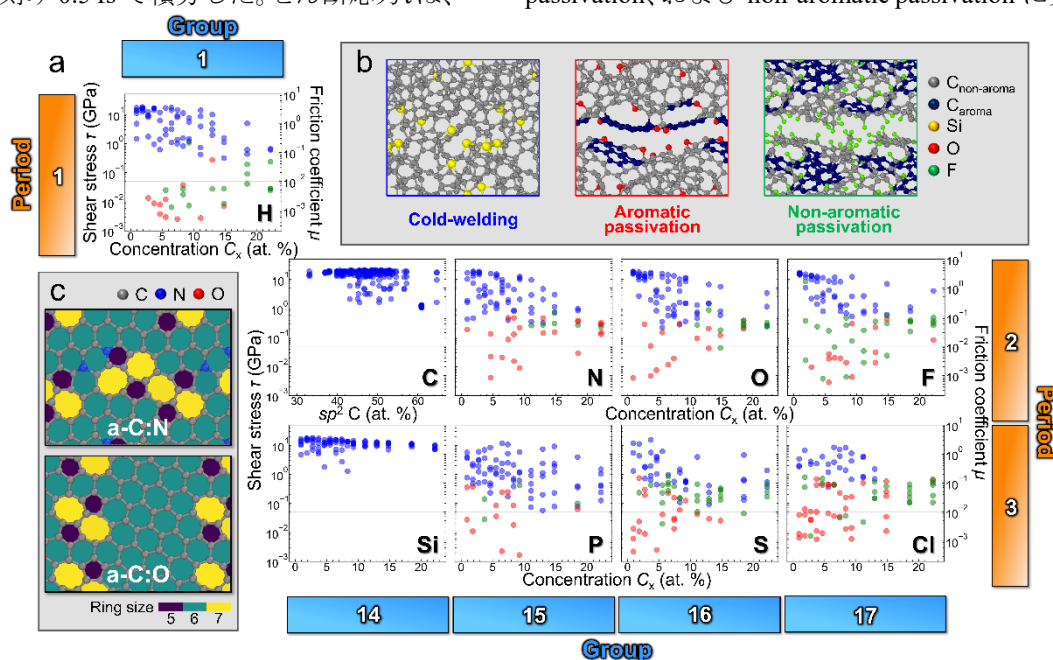


図 1 a-C の QM/MD せん断シミュレーションにおける添加元素の影響

した。CW は高摩擦を特徴とする一方、aromatic passivation および non-aromatic passivation は低摩擦状態を表す。non-aromatic passivation では、a-C:H における C-H や a-C:O における C=O などの官能基による表面終端が支配的である。これに対し、aromatic passivation は、多環芳香族表面間の低摩擦界面によって特徴づけられる。

これらの構造-物性マップにおける応力には大きなばらつきが見られるが、これはせん断誘起芳香族化プロセスおよびその結果として生じる界面原子構造のランダム性に起因する。芳香族界面の核生成と成長には、CW 状態下での原子の機械的攪拌が必要であり、この過程は本質的にランダムである。そのため、応力のばらつきは CW 状態の生存確率を反映している。同時に、結果として得られる原子構造は、環統計、芳香族性指数、および原子スケールの表面粗さにおいて異なり、それらの要素により異なる摩擦応答を示す。

ここで、最も重要な結果は、四価元素のみから構成される系では、シミュレーション時間スケール内に低摩擦界面が形成されないことである。すなわち、a-C:Si や無添加の a-C には、CW のみが観察された。これに対し、四価未満の添加元素を加えることによって、non-aromatic passivation および aromatic passivation の双方を通じて、せん断誘起による低摩擦界面の形成が起こった。これらの低価数元素では、 C_X の増加に伴い CW における τ と、シミュレーション全体を通じて CW に留まる確率が急激に減少した。さらに、一価の元素 (H, F, Cl) および二価の元素 (O, S) では、aromatic passivation は比較的低い C_X (≤ 15 at. %) で観察された一方、non-aromatic passivation は高 C_X (≥ 15 at. %) で顕著に見られた。このことは、これらの一価および二価ドーパントには、多環芳香族界面の形成を促進する最適濃度が存在することを示している。

また、興味深いことに、N や P などの三価元素を添加した a-C は、他の元素とは異なる挙動を示した。non-aromatic passivation (緑色マーカー) の数は、一価および二価元素の場合と比べて著しく

少ない。特に N では、aromatic passivation が $C_X > 20$ at. % の領域まで広がっている。これはおそらく、N が芳香環に参加できることに起因すると考えられる。例えば、グラファイト状 C_3N_4 構造を形成できる一方、二価の O は図 1c の例に示す原子構造からも分かるように、芳香環に参加しにくい。さらに、これらの表面は 5~7 員環、すなわち sp^3 炭素の欠陥を含んでおり、アモルファスグラフェンに類似している。この sp^3 炭素ドメインを介して下部の a-C バルクに接続しており、この 2.5 次元の骨格により力学的な安定性が保たれると考えられる。

3.2 a-C のせん断誘起グラフェン生成メカニズム

1000 個の QM/MD トラジェクトリーを解析した結果、添加元素とせん断変形の相乗効果により促進する a-C の芳香族化メカニズムが明らかになった。図 2 にこのせん断誘起芳香族化プロセスの 6 ステップモデルを示す。同時に、酸素含有量 $C_X = 4.6$ at. % の a-C:O および a-C:N に対する代表的なトラジェクトリーから抽出したスナップショットを示す。

ステップ 1: 熱力学的に準安定な a-C バルクには、もともとナノボイドが内在しており、これを細孔胚 (pore embryos) と呼称する。バルク中には、 sp^2 芳香族炭素原子が O 原子 (または N) 近傍にしばしば局在している。

ステップ 2: 塑性せん断変形は、炭素原子の sp^3 から sp^2 への転移を誘起し、その結果として局所的な密度低下が生じる。このステップでは、細孔胚や芳香環は一時的に形成されるが、塑性せん断流動の下ではすぐに破壊される。

ステップ 3: O 原子が細孔壁の一部になるにつれて、細孔胚は徐々に成長し、その過程で C-C 結合の切断が伴う。例えば、 sp^3 炭素原子間の C-C 結合が切断されると、細孔壁に sp^2 炭素原子が生成される。O の挿入はダングリングボンドを不活性化し、C-O-C または C=O 基を形成する一方で、隣接する sp^2 炭素原子は終端されないまま残る。

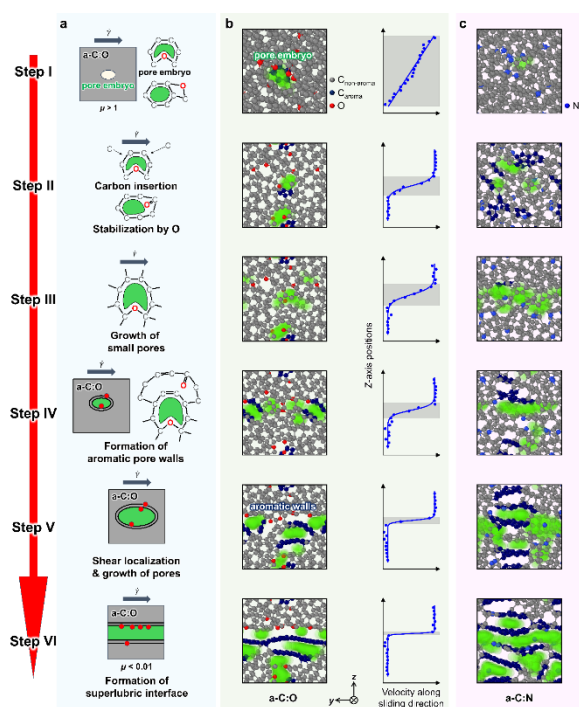


図2 せん断により誘起されるグラフェン生成のメカニズム

この局所的な O による炭素ダングリングボンドの終端化は排除体積を生み出す。N の場合は、 NC_3 基が形成される。これは N が 3 価であり、多環芳香族物質の一部になりうることを意味する。

ステップ 4: 継続的なせん断誘起塑性変形により、さらに O または N の挿入が進み、細孔壁中の非芳香族 sp^2 炭素が芳香族 sp^2 炭素へと変換される。

ステップ 5: O または N の蓄積と芳香環の形成がせん断の局在化を引き起こし、それがさらなる細孔成長を促進する。

ステップ 6: 最終段階では、残存する少数の弱い層間 C-C 結合が切断され、非芳香族 sp^2 ネットワーク構造が芳香環ネットワーク構造へと変換されて、アモルファスグラフェン表面が出現する。下層は O または N の官能基で終端されており、高い接触圧下でも sp^3 ドメインへ構造が再構成されるのを防ぐ。最表面層は部分的に芳香性を有し、 sp^3 炭素ドメインを介して二層目の芳香族層と接続しており、これはダイヤモンドから黒鉛への相転移を想起させる。

以上のメカニズムは 4 価のドーパント（シリコン）を除くすべての低価数ドーパントにおいて有効

であり、普遍的なグラフェン生成のメカニズムの解明に成功した。

4. おわりに

本研究では、QM/MD を用いたハイスループット計算によって、a-C の超潤滑発現を支配するグラフェン形成に関して、そのメカニズムの解明とその設計指針の提案に成功した。一方、現実系においては、3 元系やヤング率等の他の特性との妥協点を理解することが重要であり、実験による再現が今後の課題である。

参考文献

- [1] T. Kuwahara, G. Moras, and M. Moseler, Friction Regimes of Water-Lubricated Diamond (111): Role of Interfacial Ether Groups and Tribo-Induced Aromatic Surface Reconstructions, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 096101 (2017).
- [2] T. Kuwahara, P. A. Romero, S. Makowski, V. Weihnacht, G. Moras, and M. Moseler, Mechano-chemical decomposition of organic friction modifiers with multiple reactive centres induces superlubricity of ta-C, *Nat. Commun.* **10**, 151 (2019).
- [3] T. Kuwahara, K. Horiguchi, L. Mayrhofer, G. Moras, and M. Moseler, Shear-Induced Emergence of Aromatic Superlow-Friction Interfaces in Amorphous Carbon: Triggering Chemical Impurities and Atomic-Scale Mechanisms, *Adv. Sci.* **13**, e75566 (2026).