

分子動力学法に基づくスマネン自己組織化单分子膜の摩擦・摩耗の荷重依存性

Load dependence of friction and fracture of self-assembled sumanene monolayer
based on molecular dynamics simulation

電通大院・情報理工（正）蓑和 恵央 阪大院・工（非）櫻井 英博 電通大院・情報理工（正）* 佐々木 成朗

Reona Minowa*, Hidehiro Sakurai** and Naruo Sasaki*

*The University of Electro-Communications, **Osaka University

1. はじめに

スマネン $C_{21}H_{12}$ はフラーレン C_{60} の部分構造（ボウル型構造）を有する π 共役化合物であり、2003 年にその合成法が報告された¹⁾。その特徴的なボウル型構造から、ボウルの凹面と凸面で異なる反応活性を有しており、熱的な励起でボウルが反転する。最近、スマネン分子が金属基板上で自己組織化して单層薄膜を形成することが走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy: STM）計測で見出されたが²⁾、スマネン单分子膜の潤滑性などの力学応答や、その薄膜構造変化との相関は明らかにされていない。一方、我々は実験グループと協力して種々のカーボン・シリコン材料表面・界面の原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy: AFM）シミュレーションによるナノスケール摩擦、剥離、超潤滑に関する研究を進めてきた³⁻⁶⁾。そこで本研究では、金(111)基板に吸着したスマネン薄膜上で AFM 探針を走査する分子動力学（Molecular Dynamics: MD）シミュレーションを行い、スマネン单層薄膜のナノスケール摩擦・潤滑・摩耗特性を調べることを目的とする。具体的には、探針の押し込み深さ（荷重）を変えて探針を薄膜上で滑らせた時、薄膜構造がどのように変化し、それが接触・摩擦帶電と潤滑・摩耗特性にどのような影響を与えるのかを明らかにする。

2. モデル・計算手法

2.1 計算モデル・計算条件

シミュレーションでは、Fig. 1 に示すように水素終端ダイヤモンド探針、スマネン单層薄膜、金(111)基板から構成されるモデルを用いた。表面のユニットセルのサイズは x 方向に 69.9 \AA , y 方向に 60.6 \AA であり、水平面内で周期境界条件を課した。なお、探針の初期配置はユニットセルの中心に位置するスマネン分子の真上となるように設定し、スマネンは水平面内で最密充填構造となるように配置した。探針は[111]軸方向に切り出した炭素原子 764 個、終端水素原子 334 個からなるダイヤモンドクラスター、单層薄膜は炭素原子 1029 個、水素原子 588 個のスマネン 49 分子、基板は金原子 5292 個（7 層）からなる。モデルポテンシャルとして、化学反応や物質間の電荷移動の記述が可能な ReaxFF ポテンシャルを用いた⁷⁾。また熱力学条件として、探針の基底部（最上層）及び基板の基底部（最下層）の原子を固定し、探針及び基板の中間層を熱浴層として $T = 0.1 \text{ K}$ の NVT を適用する。探針・金基板の残りの領域及び单層薄膜をニュートン原子として NVE を適用した。速度 verlet 法を適用し、時間刻みを $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$ 、探針速度を $v_{\text{tip}} = 50 \text{ m/s}$ とした。

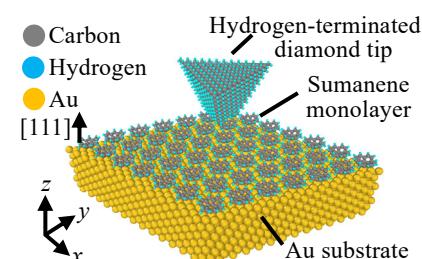


Fig. 1 Simulation model comprised of diamond tip, sumanene monolayer, and Au surface.

2.2 計算方法

シミュレーションにはオープンソースの MD シミュレーションパッケージである LAMMPS を用いた。まず共役勾配法（CG 法）を用いて系のポテンシャルエネルギーを極小化して初期構造を求め、前節の熱平衡化処理を行った。次に AFM 走査として次のような 2 種類のシミュレーションを行った。まず、系が熱平衡状態に達した後に z 方向への押し込み走査を行った。探針基底部-金基板表面間距離を探針高さ z_s として、最大 15 \AA まで探針を押し込んで荷重 F_z を計算した。次に、探針高さ z_s を一定に保ちながら、平均荷重が正となる領域で往復水平走査を行った。走査距離は片道 30 \AA とし、探針走査方向と逆方向の水平力 F_x と探針、スマネン、金基板それぞれの帯電量 q を計算した。

3. 計算結果・考察

まず、荷重ゼロ付近(p)、 $z_s = 24.0 \text{ \AA}$ 、 $F_z = 4.33 \times 10^{-2} \text{ nN}$)で水平走査を行った。微小荷重条件下の走査であるため、スマネン薄膜の分子配列は崩れず「非破壊走査」であった。水平力曲線には周期性が現れた(Fig. 2 (a))ため、周期性解析のため、走査距離 $0 \text{ \AA} \sim 20.48 \text{ \AA}$ の範囲内で高速フーリエ変換(FFT)を行った。求まった FFT スペクトルを Fig. 2 (b) に示す。Figure 2(b) 中には 3 つの特徴的なピーク k_1 , k_2 , k_3 が現れた。これらの波数は、それぞれ周期 10.2 \AA , 5.12 \AA , 2.56 \AA に対応する。求まった周期をスマネン薄膜構造と対応させると、 k_1 は探針走査方向の一次元スマネン分子配列の周期であることが分かる。 k_2 , k_3 はそれぞれ $2k_1$, $4k_1$ となっているため、 k_1 の高次成分であると考えられる。また k_2 , k_3 は薄膜構造とも対応させることができ、その場合 k_2 は二次元スマネン分子配列、 k_3 は探針-スマネン接触部での原子

配列由来の周期に対応するとも考えられる。

次に探針を少し押し込んで走査すると((q) , $z_s = 24.0 \text{ \AA}$, $\bar{F}_z = 4.33 \times 10^{-2} \text{ nN}$), 往路では探針直下のスマネンが探針通過時に走査方向に傾いて立ち上がり, 復路で元に戻る可逆的な配向変化が見られた (Fig. 3). 探針通過前のスマネンは, 底部の炭素六員環が単一の金原子を囲むように, 金基板と平行に配置していた. しかし, 探針通過後にスマネンは傾いて立ち上がり, 側面の炭素六員環が金基板と平行になった. 傾きが発生する際, 探針とスマネン, 金基板間で電荷移動が生じた. 特に金基板からスマネンに電子が移動し, 金基板と接するスマネンの水素が正から負に帯電するため, 正に帯電している金基板とスマネンの間にクーロン引力が働いて構造が安定化する. 系の電荷移動はスマネンの傾き発生時に不連続的に起こるため, スマネン薄膜の電荷量は階段状の変化を示す (Fig. 4). この電荷移動の特性は分子スイッチ等に応用できると考えられる.

さらに探針を押し込んで走査すると((r) , $z_s = 24.0 \text{ \AA}$, $\bar{F}_z = 4.33 \times 10^{-2} \text{ nN}$), 走査後に探針が元の位置に戻ってもスマネン薄膜構造は元には戻らず, スマネンの基板からの剥離や滑りによる薄膜の破壊が生じた. これは走査(q)の時よりも探針-表面間の空間が狭くなつたため, スマネンがそこに入れずに探針前方に押し出されたり, 押し出されたスマネンが探針に吸着して移動したためである. 水平往復走査を 50 回繰り返すと, スマネン分子が金基板からはぎ取られて, 薄膜破壊の時間発展を観察できた (Fig. 5). 破壊過程を定量的に評価するため, 薄膜構造の二次元 FFT 解析を行った. スマネン分子は初期構造で最密充填(三角格子状)配置するため, 二次元 FFT 像には三角格子に対応するピークが出現した. このピーク値の平均値の変化を Fig. 6 に示す. Figure 6 からピークの変化は走査 20~25 回目以降でほぼ落ち着き, 破壊過程が定常状態になっていることが分かる. この破壊過程はいわば摩耗の素過程を示している.

この摩耗過程を水平力の観点から評価するため, 水平力曲線の FFT スペクトルを計算し, その変化を追跡したのが Fig. 7 である. Figure 7 から FFT スペクトルは 25 回目以降で 50 回目と類似する平坦なスペクトルとなり, 原子・分子スケールの周期性の崩れを示している. このように薄膜の分子配列構造と水平力曲線の FFT の結果の両方から, 破壊・摩耗の進展を定量的に評価することができた.

4. おわりに

金基板に吸着した单層スマネン薄膜上で探針を滑らせてスマネン薄膜の潤滑特性を調べた. 探針押し込み深さ(荷重)を変化させて水平走査を行ったところ, スマネン薄膜構造の非破壊過程(p), 可逆配向変化を伴う非破壊過程(q), 摩耗のような顕著な破壊過程(r)が現れた. 可逆変化が起きた(q)では, スマネン-金基板間で不連続な配向変化に伴う電荷移動が発生しており, 分子スイッチへの応用が期待できる. 薄膜構造の破壊が発生した(r)では, スマネン分子配列と水平力曲線に対して FFT 解析を行うことで, 摩耗・破壊過程の進展を構造と力曲線両方の FFT スペクトルの変化から定量的に議論できることが判明した. 今後は探針をより押し込んだ水平走査も含めて系統的に薄膜の摩擦・潤滑特性の全貌を明らかにしたい.

文献

- 1) S. Fujii, M. Ziatdinov, S. Higashibayashi, H. Sakurai, and M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12142 (2016).
- 2) H. Sakurai, T. Daiko and T. Hirao, *Science* **301**, 1878 (2003).
- 3) N. Sasaki, S. Kawai, and H. Kawakatsu, *Phys. Rev. B* **80**, 193402 (2009).
- 4) N. Sasaki, N. Itamura, H. Asawa, D. Tsuda, and K. Miura, *Tribology Online* **7**, 96 (2012).
- 5) N. Sasaki, T. Ando, S. Masuda, H. Okamoto, N. Itamura, and K. Miura, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **14**, 204 (2016).
- 6) R. Okamoto, K. Yamasaki, and N. Sasaki, *Mater. Chem. Front.* **2**, 2098 (2018).
- 7) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).

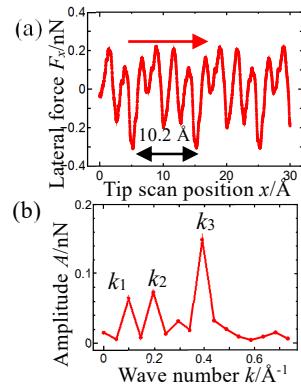


Fig. 2 (a) Lateral force curve and (b) FFT spectrum of F_x for forward scan

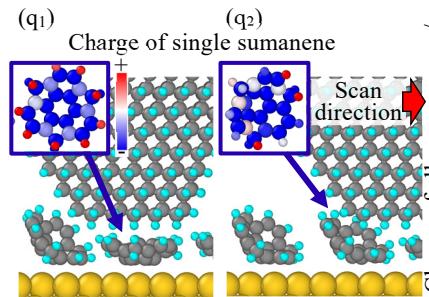


Fig. 3 Sumanene molecules tilt during tip forward scan.

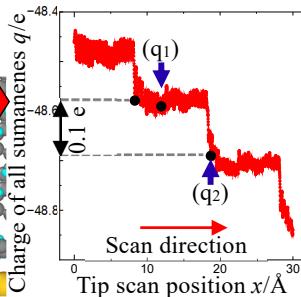


Fig. 4 Charge of all sumanene molecules

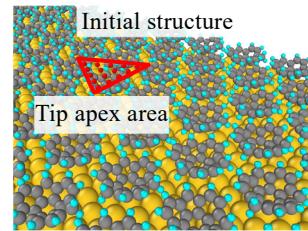


Fig. 5 Time evolution of fracture or wear of sumanene self-assembled monolayer

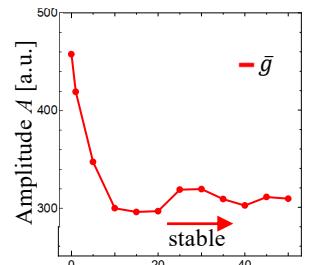


Fig. 6 Change in 2D FFT peak value of sumanene monolayer structure

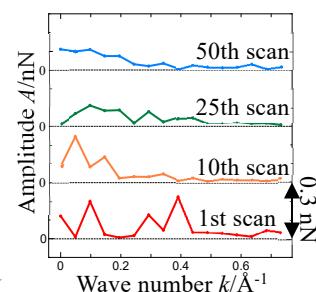


Fig. 7 FFT spectra for 1st, 10th, 25th and 50th scan