

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20240102004

# 固体润滑涂层理论研究：从经典模型到量子力学计算

郝宇 黄良锋 王立平

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋关键材料重点实验室 宁波 315201)

**摘要：**以层状材料为代表的固体润滑涂层如石墨、二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 等具有极低的摩擦因数和磨损速率，是当前优异的润滑材料。但是，摩擦作为典型的表界面过程，固体润滑涂层的性能在很大程度上会受到所处环境的影响，例如湿度等。由于试验方法在原位实时检测摩擦界面动态演变过程时会遇到极大的技术挑战，理论计算研究在揭示材料润滑行为和机制中起到越来越重要的作用。从经典的理论摩擦分析模型出发，在回顾这些模型构建思路的基础上，总结目前常用的原子级理论研究方法，包括经典分子动力学模拟、第一性原理静态势能面计算以及第一性原理分子动力学 (AIMD) 模拟。并且强调量子力学方法 (第一性原理计算) 在探索涉及复杂电子相互作用摩擦问题时不可替代的重要作用，由此基于自由能微分提出一种有效的 AIMD 模拟方法来精确模拟界面滑动过程，从而揭示摩擦性能演变的电子级起源。该方法还可以很好地结合机器学习力场加速，大幅增加模拟尺度并减少模拟时间。研究结果对理论模拟方法的总结和展望将有助于未来更好地探索材料在复杂环境下的微观润滑机制，并指导设计高性能润滑涂层。

**关键词：**润滑；层状材料；环境作用；第一性原理计算；机器学习

**中图分类号：**TG156；TB114

## Theoretical Research on Solid Lubrication Coatings: From Classical Models to Quantum-mechanical Simulations

HAO Yu HUANG Liangfeng WANG Liping

(Key Laboratory of Advanced Marine Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** Solid lubricating coatings represented by layered materials, such as graphite and molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), have extremely low friction coefficients and wear rates and are currently considered superior lubricating materials in many fields. However, as a typical interfacial process, the performance of solid lubricants is largely dependent on environmental factors such as humidity. Due to the significant technical challenges encountered by experimental methods in real-time and in situ detection of the dynamic evolution process of friction interfaces, theoretical research plays an increasingly important role in revealing material lubrication behavior and mechanisms. Starting with classical friction analytical models, this paper reviews and summarizes commonly used atomic-level theoretical research methods, including classical molecular dynamics (MD) simulations, first-principles static potential energy surface (PES) calculations, and ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations. Classical analytical models, such as the Prandtl-Tomlinson and Frenkel-Kontorova-Tomlinson models, are the foundations for understanding the friction behavior of materials.

**基金项目：**国家自然科学基金 (U21A20127, 22272192); 国家重点研发计划 (2022YFB3402803); 中国科学院战略性先导科技专项 B 类 (XDB0470103)。

**Fund:** National Natural Science Foundation of China (U21A20127, 22272192); National Key Research and Development Program of China (2022YFB3402803); Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB0470103).

收稿日期: 2024-01-02; 修改日期: 2024-02-15; 接受日期: 2024-02-22; 上线日期: 2024-08-01。

Received January 2, 2024; Revised February 15, 2024; Accepted in revised form February 22, 2024; Available online August 1, 2024.

引用格式: 郝宇, 黄良锋, 王立平. 固体润滑涂层理论研究: 从经典模型到量子力学计算[J]. 中国表面工程, 2024, 37(6): 64-78.

**Citation format:** HAO Yu, HUANG Liangfeng, WANG Liping. Theoretical research on solid lubrication coatings: from classical models to quantum-mechanical simulations[J]. China Surface Engineering, 2024, 37(6): 64-78.

Although these models ignore many realistic factors of materials, they can clearly reflect the basic physical characteristics of friction, such as specific stick-slip and continuous low-dissipation sliding behaviors. Based on analytical models, a classical MD simulation is further introduced, which can better consider atomic details and further investigate the friction, adhesion, wear, and lubrication behaviors of materials. The accuracy of classical MD depends on the preset force field, and the simulation results are usually based on the material structure and morphology, such as the puckering effect and evolution of interface quality. However, due to the complexity of realistic environments, the friction process often involves many electronic interaction mechanisms that classical MD cannot handle, such as complex coupling behaviors among the substrate, lubricating film, and environmental substances. Density functional theory (DFT) calculation is suitable for revealing these electronic interaction mechanisms, as it can provide all the ground-state properties of materials by solving the electronic wavefunction. In friction research, DFT can be used to simulate the PES of sliding interfaces, reflect the difficulty of sliding, and reveal the electronic origin of PES fluctuations. Therefore, exploring the complex interactions between various environmental substances, material substrates, and defect sites as well as the effects of environmental substance adsorption, aggregation, and diffusion on the long-term stability of coatings is necessary. However, although static DFT calculations can accurately reveal the electronic interaction mechanism, they cannot consider the dynamic evolution process involved in friction, such as the dynamic disturbance of environmental water molecules and the internal stress generated by interface sliding. AIMD simulations are ideal in that they consider both electronic interactions and the dynamic evolution of friction. In addition to reviewing existing AIMD simulation models, this work introduces a new “slow growth” AIMD simulation method and conducts systematic verification calculations in representative MoS<sub>2</sub> systems, revealing the effectiveness and accuracy of the “slow growth” method in studying material friction behavior. Compared with classical MD, AIMD simulations have the problems of small scale and slow speed, which severely limit their application. With the development of artificial intelligence technology, machine-learning methods have been used to train MD force fields based on AIMD calculation data, opening the door to a comprehensive exploration of macroscopic engineering problems using computational simulations. Accordingly, this work introduces an “on the fly” machine-learning method, which can continuously train and improve the force field during the AIMD calculation process, greatly accelerating the calculation speed while ensuring the accuracy of the calculation to a certain extent. The summary and outlook of the theoretical simulation methods in this work can help to better understand the microscopic lubrication mechanism of materials in complex environments in the future and guide the design of advanced lubricating coatings.

**Keywords:** lubrication; layered material; environmental effect; first-principles calculation; machine learning

## 0 前言

摩擦几乎存在于所有的运动机械部件当中, 常常是设备失效、效率低下、材料磨损等现象的主要原因。根据 HOLMBERG 等<sup>[1-2]</sup>的统计研究, 每年全球大约有 1/5 的能量由于摩擦和相关现象而损耗, 造成 CO<sub>2</sub> 温室气体的排放, 导致全球变暖。为了最小化摩擦的负面影响, 多种固体和液体润滑剂被开发和研究<sup>[3]</sup>。相比于液体润滑剂, 以层状材料石墨、二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 为代表的固体润滑涂层更能适应不同的苛刻环境<sup>[4-5]</sup>, 例如高温高压或真空环境, 并且在使用时不像液体润滑剂容易挥发, 固体润滑剂对环境的污染很小<sup>[6-8]</sup>。

但是, 摩擦作为典型的表界面现象, 固体润滑剂的性能具有很强的环境敏感性。润滑涂层和环境之间存在复杂的物理或化学相互作用, 在某种特定环境下表现良好的润滑涂层, 一旦转移到其他环境

就很可能失效且磨损急剧增大<sup>[9]</sup>。例如, MoS<sub>2</sub> 作为最成功的空间固体润滑剂之一, 其摩擦因数在湿润环境中会迅速增高 (从 0.01 到 0.1 的量级), 但是一旦湿度被移除, MoS<sub>2</sub> 的摩擦因数又可迅速恢复到低值<sup>[10-11]</sup>。相反, 石墨或石墨烯优越的摩擦性能则需要足够的湿度来保证, 在干燥条件下会发生磨损而失效<sup>[12]</sup>。环境敏感性并不利于固体润滑剂的储存和大范围使用, 深入理解环境因素的影响机制对于这些材料的调控和设计非常重要。然而, 环境因子与润滑材料的相互作用过程总是埋藏在滑动界面中, 并且环境的影响有时还表现出动态和瞬时的特征。当前的试验分析技术往往只能在摩擦测试后进行检测, 难以实时观察滑动过程中界面的演变情况。同时, 环境因子 (如水分子) 与材料的相互作用常常处于原子或电子尺度, 动态捕捉这些微观作用过程也对试验技术造成了巨大挑战。

随着超级计算机的发展, 分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 模拟和基于量子力学求

解电子波函数的计算方法在揭示润滑体系微观机制和动态演变过程中起到越来越重要的作用<sup>[13-14]</sup>。其中基于密度泛函理论 (Density-functional theory, DFT) 的第一性原理计算是目前最主流的量子力学模拟方法, 其具有高精度、无先验参数的特征, 可以在原子和电子尺度精确描述材料性质<sup>[15-17]</sup>。通过求解电子波函数, DFT 计算可以得到体系电子结构、原子受力、应力应变等信息。而 MD 模拟是通过求解牛顿运动方程来获得原子的运动轨迹<sup>[18]</sup>, 其中原子受力可由经验力场 (此时称为经典 MD) 或第一性原理计算 (此时称为 Ab initio MD, AIMD) 来提供。通过 MD 模拟, 研究者可以直接实时地观察原子运动轨迹, 原位监控滑动界面的演变过程, 从而获得大量的动力学相关信息。

近年来, 计算模拟被越来越多地应用于摩擦研究中。但是, 与经典 MD 模拟相比, 虽然第一性原理计算在诸如能源<sup>[19]</sup>、催化<sup>[20]</sup>、光电子<sup>[21]</sup>等领域获得了长足的发展和大量的应用, 在摩擦领域的应用仍然处于起步阶段。这主要是因为长久以来, 摩擦都被认为是一个工程问题, 而第一性原理计算只能进行几百个原子的模拟, 和宏观现象存在一定的差距。但是目前已经有越来越多的研究者认识到很多宏观问题其实常常依赖于局部的原子和电子作用机制<sup>[13, 22-24]</sup>, 例如润滑材料和环境因子的作用等。由于第一性原理计算在处理相关微观问题时的巨大优势, 更多模拟模型和方法的发展和应用将极大地促进研究者对关键摩擦机制的理解, 并更好地设计润滑材料。并且近几年随着机器学习方法的发展, 可以越来越精准快速地依据第一性原理计算数据训练原子间作用力场, 大大加快计算速度<sup>[25]</sup>, 也使得未来有望在量子力学精度实现更大空间和更长时间尺度的精确模拟。

本文系统总结了当前摩擦领域研究滑动界面的各类理论方法, 回顾了一些典型的理论研究结果, 并强调了量子力学方法在揭示摩擦问题时的重要性。首先回顾基本的摩擦分析模型, 其是摩擦理论研究的基础。接着介绍经典 MD 方法和静态 DFT 模拟在揭示润滑材料摩擦性能和机理上的一些重要进展。之后在总结现有 AIMD 摩擦研究的基础上, 提出了一种名为“慢生长”的模拟方法, 对 MoS<sub>2</sub> 摩擦行为进行测试计算。探讨如何利用机器学习方法来加速精准的第一性原理模拟, 并且提供最新的理论计算结果。最后, 对未来面临的研究挑战和理论研究前景进行总结和展望。

## 1 经典摩擦分析模型

经典摩擦分析模型是理解和研究摩擦问题的基础。它们将宏观的摩擦现象简化为清晰的物理图像, 从而反映摩擦基本特性, 能够很好地处理刚性界面滑动问题, 并为现代分子动力学研究建模提供了可靠的理论支持。这里将介绍迄今为止极为成功的几种摩擦分析模型, 包括 Prandtl-Tomlinson (PT) 模型<sup>[26-27]</sup>以及相关的衍生模型 Frenkel-Kontorova (FK)<sup>[28]</sup>和 Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT)<sup>[29]</sup>, 如图 1 所示。

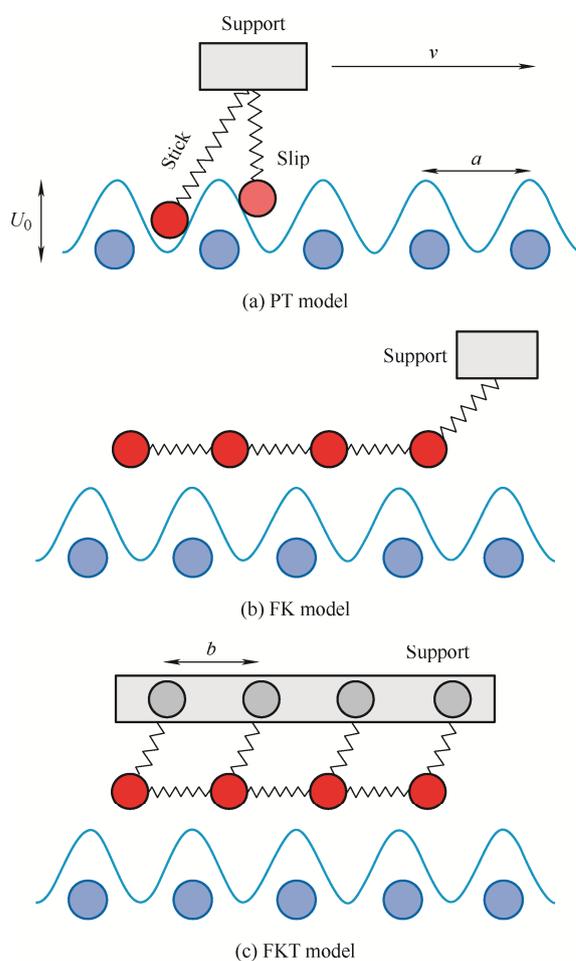


图 1 经典摩擦模型

Fig. 1 Classical friction models

### 1.1 Prandtl-Tomlinson 模型

宏观摩擦现象总是由材料表面纳米或原子级的单突起相对接触组成, 而原子力显微镜 (Atomic force microscopy, AFM) 是研究这些单突起摩擦行为的有力工具。在试验测试时, 可以使用 AFM 悬臂缓慢地带着原子级针尖在衬底材料表面滑动, 并实时记录针尖-衬底相互作用所导致悬臂的弯曲和扭

转,以此反映界面摩擦力的变化。PRANDTL<sup>[26]</sup>和TOMLINSON<sup>[27]</sup>根据AFM检测界面摩擦力的过程,提出了相应的简化物理模型,如图1a所示,即驱动滑块通过弹簧拖拽一个质点在材料表面匀速滑动,记录弹簧力为瞬时摩擦力。

在PT模型中,体系的总势能( $U_{\text{tot}}$ )可表示为针尖-衬底相互作用能( $U_{\text{sub}}$ )以及拖拽弹簧所具有的弹性势能( $U_{\text{spr}}$ )的和,其中 $U_{\text{sub}}$ 可表示为一个一维正弦势。由此, $U_{\text{tot}}$ 的表达式为<sup>[22]</sup>:

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{sub}} + U_{\text{spr}} = -\frac{U_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{a} x_{\text{tip}}\right) + \frac{k}{2} (x_{\text{sup}} - x_{\text{tip}})^2 \quad (1)$$

式中, $U_0$ 和 $a$ (即衬底的晶格常数)分别是 $U_{\text{sub}}$ 的振幅和变化周期, $x_{\text{tip}}$ 是针尖的位置, $x_{\text{sup}}$ 是滑块的位置( $x_{\text{sup}} = vt$ ,其中 $v$ 是扫描速度, $t$ 是扫描时间), $k$ 是弹簧刚度。

随着滑块的滑动, $x_{\text{tip}}$ 的取值需要使 $U_{\text{tot}}$ 最小,即 $\partial U_{\text{tot}} / \partial x_{\text{tip}} = 0$ ,由此即可给出针尖受力的平衡方程:

$$\frac{U_0 \pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_{\text{tip}}\right) = k(x_{\text{sup}} - x_{\text{tip}}) \quad (2)$$

式中,方程左侧是针尖-衬底相互作用所施加给针尖的力( $F_{\text{sub}}$ ),右侧是针尖所受到的弹簧力( $F_{\text{spr}}$ )。 $F_{\text{spr}}$ 代表AFM试验所检测到的横向力,即瞬时摩擦

力。动摩擦力 $F_K$ 可通过对 $F_{\text{spr}}$ 进行时间平均来获得。

式(2)表明, $F_K$ 不仅依赖于材料表面本身的势能起伏,还依赖于测试体系的参数,即这里的弹簧刚度 $k$ 。对于一个给定的 $U_0$ ,更大的 $k$ 将使得横向力的变化更陡峭,从而减小 $F_K$ 。

由简单的数学关系可知, $U_{\text{tot}}$ 具有局域极小值的数量是由式(2)解的数量所决定的。通过数学解析,MEDYANIK等<sup>[30]</sup>提出了一个无量纲参数 $\gamma = \frac{2\pi^2 U_0}{ka^2}$ ,其取值可以决定式(2)解的数量。如图2a所示, $U_{\text{tot}}$ 极小值数量随 $\gamma$ 的增加而增加,数量变化的临界值为 $\gamma = 1.00$ 、 $4.60$ 、 $7.79$ 和 $10.59$ 。

当 $\gamma > 1$ , $U_{\text{tot}}$ 存在两个以上的极小值,当驱动弹簧移动时,针尖可以从 $U_{\text{tot}}$ 上的一个极小值点跳到另一个,产生不连续滑动,即黏滑行为,如图2b所示。此时针尖首先会在衬底的某个位置停留黏附,直到拖拽力超过滑动所需的剪切力,发生瞬间滑动。在滑动时,弹簧力迅速减小,针尖滑动到另一个黏附位置,随着驱动块继续向前移动,弹簧力再次增加,诱发下一次滑动事件。黏滑行为的横向力会表现出锯齿状的变化趋势,变化周期等于衬底晶格常数<sup>[31]</sup>。在横向力曲线图中,由向前和向后扫描所获得横向力围成的迟滞面积代表一个摩擦循环所耗散的能量。当 $U_{\text{tot}}$ 的极小值数量多于两个时,还会出现多滑移现象,即针尖有可能在一次滑动中跨过多个极小值点<sup>[30]</sup>。

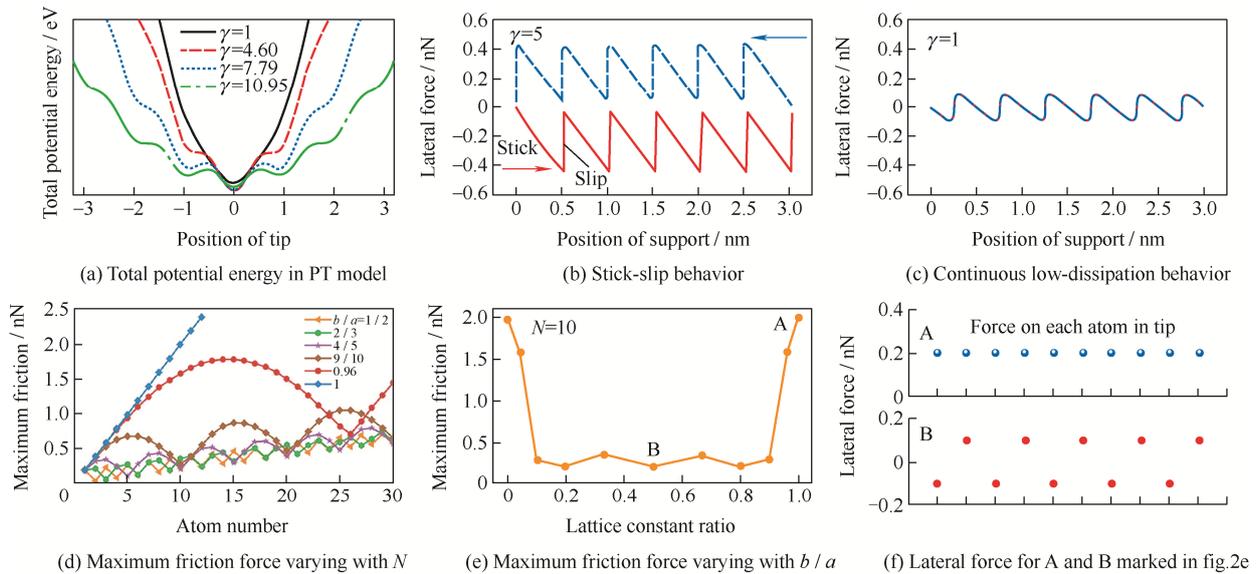


图2 PT和FKT模型分析<sup>[30-31]</sup>

Fig. 2 PT and FKT model analyses<sup>[30-31]</sup>

当 $\gamma \leq 1$ , $U_{\text{tot}}$ 只有一个极小值点,针尖滑动时,只能处于该极小值点随着滑块滑动,表现出连续滑动行为,如图2c所示。此时向前和向后扫描的横向力接近重合,由迟滞面积所代表的能量耗散接近于

0。虽然这里横向力仍表现出周期性变化,但正负波动接近相同,会产生超低的摩擦力。根据参数 $\gamma$ ,连续低耗散滑动的获得依赖于参数 $U_0$ 、 $k$ 和 $a$ ,其中 $U_0$ 在实际体系中较为容易调控。减小 $U_0$ 最直接

的方法是减小法向载荷,甚至施加负载荷来抵消滑动界面固有的黏附力<sup>[31-32]</sup>。目前有望获得大规模工程应用的方法是使材料接触界面扭转产生错配角,形成非公度接触,使得在界面滑动时各原子所受横向力相互抵消,减小 $U_0$ 。该方法已经在固体润滑材料中获得了大量研究,常被称为结构超滑<sup>[24,33]</sup>。

## 1.2 PT 模型扩展

对于实际的 AFM 针尖,即使已经处于原子级别,也很难保证其只由单个原子组成。并且在实际摩擦过程中,滑动界面也总是由多个原子组成。因此, KONTOROVA 和 FRENKEL 二人在 PT 模型的基础上提出了 FK 模型<sup>[28]</sup>,加入了对接触尺寸的考量,如图 1b 所示。他们将 PT 模型中的单原子针尖换成了由弹簧连接的多个原子,并由滑块通过弹簧拖动。进一步, WEISS 等<sup>[29]</sup>提出了 FKT 模型,将针尖中的各原子均通过弹簧与滑块原子连接,使模型更加可靠,如图 1c 所示。此时,体系的总势能( $U_{\text{FKT}}$ )可表达为针尖-衬底相互作用、针尖原子间的弹性相互作用以及滑块-针尖相互作用三项的和:

$$U_{\text{FKT}} = \sum_{i=1}^N -\frac{U_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{a}(x_i + (i-1)b)\right) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k_t}{2}(x_{i+1} - x_i)^2 + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2}(vt - x_i)^2 \quad (3)$$

式中, $N$ 是针尖所具有的原子数, $x_i$ 是针尖中第 $i$ 个原子的位移, $a$ 和 $b$ 分别是衬底和针尖的晶格常数(假设针尖和滑块具有相同晶格常数), $k_t$ 是针尖原子间弹簧的弹性系数。此时瞬时摩擦力是所有针尖原子所受力的和,受到 $a$ 、 $b$ 和 $N$ 三个参数的影响。

DONG 等<sup>[34]</sup>采用 FKT 模型对 Pt 针尖在 Au 衬底上的滑动进行了预测,如图 2d~2f 所示。可以看到,只有当 $a=b$ 时,摩擦力才会随着界面接触面积增加而线性增加。对于其他的 $b/a$ 值,总是存在一定的针尖尺寸,可以使摩擦力显著减小(图 2d)。如果固定 $N=10$ (图 2e),改变 $b/a$ 值,只有当 $b/a=0$ 或 $a=b$ 时摩擦力取得最大。对针尖各原子受力分析可发现(图 2f),当 $a=b$ 时,所有原子受力方向相同,横向力相互叠加,而当 $a \neq b$ ( $b/a \neq 0$ )时,各原子受力方向不同,相互抵消,使摩擦力减小。该模型直接解释了试验中非公度界面可大幅减小摩擦力的原因。

虽然传统的摩擦分析模型忽略了很多实际因素,在考虑真实摩擦问题时表现不足,但是它们对于理解摩擦现象的本质非常重要,并且这些模型的构建也是随后分子动力学模拟的基础。

## 2 经典分子动力学模拟

第 1 节所讨论的摩擦分析模型对于定性理解本征的摩擦行为和机制非常重要,但是为了定量研究摩擦过程,考虑更复杂的摩擦机制,例如摩擦过程中材料的变化、环境因子的影响等,研究者需要更多地考虑材料的原子级细节。其中主要的模拟方法为 MD 计算。

MD 模拟广泛应用于摩擦研究中,其可以为滑动过程提供更多细节的理解。在 MD 模拟中所有原子的受力和运动轨迹均通过牛顿运动方程来求解<sup>[18]</sup>:

$$m_i \ddot{r}_i = -\nabla_{r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (4)$$

式中, $m_i$ 和 $r_i$ 分别是第 $i$ 个原子的质量和坐标, $-\nabla_{r_i} U$ 是体系总能的梯度。

精确求解 $U$ 需要通过量子力学方法来考虑电子相互作用,这是非常耗时的。因此,通过对试验数据和量子力学计算数据拟合,研究人员开发了许多经验力场来加速模拟,而这种基于经验力场的方法就称为经典 MD。

经典 MD 模拟可以轻松处理上万个原子的模拟,模拟尺寸一般在几十纳米到几百纳米的范围,模拟时间在纳秒尺度。可以方便揭示由原子相互作用或几何构型变化所引起的各类现象,例如摩擦过程中摩擦膜的起皱<sup>[35]</sup>、界面原子排布的演变<sup>[36]</sup>、局部磨损等。其模拟精度取决于所使用的经验力场。到目前为止,MD 力场经历了从简单经验势到反应力场的发展,其中简单经验势假设原子间的化学键是固定的,例如 Lennard-Jones 模型,而反应力场则可以模拟化学键的断裂和形成,从而描述可能的摩擦化学反应以及滑动过程中所发生的界面磨损。反应力场是基于键级概念开发的,键级可以反映化学键强度对局部配位环境的依赖。比较有代表性的反应力场有:① Tersoff 势<sup>[37]</sup>,其开发刚开始是为了模拟 Si 体系,后来被扩展到其他固体结构;② REBO 势<sup>[38]</sup>,其主要用来模拟碳基材料;③ 自适应分子间 REBO 势(AIREBO)<sup>[39]</sup>,其在 REBO 基础上引入了长程原子间相互作用以及单键扭转相互作用,可以更好地处理碳氢分子体系;④ ReaxFF 势<sup>[40]</sup>,其在键级理论中加入了极化电荷的描述,克服了之前反应力场只能使用固定电荷的限制,并且 ReaxFF 势不仅考虑了化学键,也包括了长程 van der Waals (vdW) 和库伦相互作用,目前已经被广泛应用于多聚物、陶瓷、金属等材料的模拟中<sup>[41-42]</sup>。在经典

MD 模拟过程中, 模型的构建主要是依赖于前述分析模型, 并考虑更多原子细节, 如图 3 所示。其中

图 3a<sup>[35]</sup>、3b<sup>[43]</sup>对应的是 PT 模型, 而图 3c<sup>[44]</sup>、3d<sup>[45]</sup>则是依据 FKT 模型进行模拟。

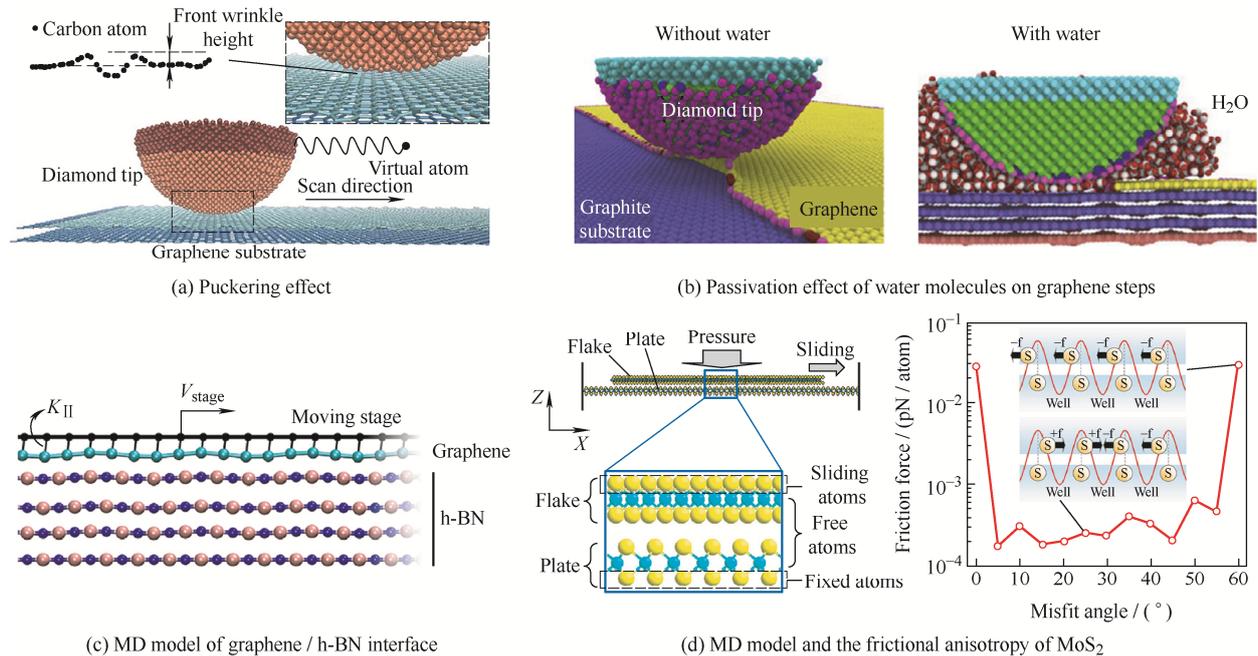


图 3 经典分子动力学模拟<sup>[35, 43-45]</sup>

Fig. 3 Classical MD simulation<sup>[35, 43-45]</sup>

在图 3a 中, YE 等<sup>[35]</sup>给虚拟单原子施加固定的横向速度, 以弹簧力拖动钻石针尖在石墨烯基底上滑动, 记录该水平弹簧力为瞬时摩擦力。他们发现, 对于大尺寸石墨烯界面, 摩擦力会随石墨烯厚度的增加而减小, 与 LEE 等<sup>[46]</sup>在试验中的发现一致。这是因为针尖滑动时, 会使石墨烯表面产生褶皱, 阻碍针尖滑动, 消耗额外的能量, 而随着石墨烯厚度的增加, 石墨烯面外刚度变大, 褶皱减小, 阻碍效应也随之减小。采用类似的模拟方法, QI 等<sup>[43]</sup>模拟了有水和无水时钻石针尖在石墨烯上的滑动情况 (图 3b)。结果发现, 水分子会钝化石墨烯台阶边缘, 使其不容易发生磨损, 解释了石墨烯在有水时润滑性能更好的原因。

除了直接模拟 AFM 针尖在材料表面滑动外, 也可以根据 FKT 模型, 模拟两界面的滑动情况, 如图 3c 所示。这里 MANDELLI 等<sup>[44]</sup>构建了石墨烯 / 六方氮化硼异质界面, 并在顶层石墨烯上层添加了一层虚拟原子层, 以弹簧和石墨烯连接。在模拟滑动时, 可使这层虚拟原子以固定横向速度移动, 从而拖动石墨烯滑动, 记录虚拟原子层所受横向力为摩擦力。类似地, ONODERA 等<sup>[45]</sup>也模拟了 MoS<sub>2</sub> 界面的滑动情况 (图 3d)。与石墨烯只有单原子层不同, MoS<sub>2</sub> 本身就具有 S-Mo-S 三原子层结构。在模拟时, ONODERA 等<sup>[45]</sup>直接对最顶层 S 原子施加固定横向速度, 拖动整个 MoS<sub>2</sub> 层滑动, 即此时最顶

层 S 原子就是 FKT 模型中的滑块, 而 Mo-S 共价键充当了拖拽弹簧的作用, 记录顶层 S 原子所受横向力为摩擦力。他们通过旋转顶层 MoS<sub>2</sub> 片, 模拟不同错配角下 MoS<sub>2</sub> 界面摩擦力的变化情况。模拟结果证明层间错配角的出现使 MoS<sub>2</sub> 界面摩擦力显著降低, 与 MARTIN 等<sup>[47]</sup>在超高真空下的试验测试相吻合。但是, 根据 ONODERA 等<sup>[45]</sup>的摩擦力数据, 即使对于零错配角所对应的公度界面, 他们计算的摩擦因数也低至  $6 \times 10^{-4}$  (所施加法向压力为 0.5 GPa, 对应 43.703 pN / atom 的法向载荷), 而试验所测公度界面的摩擦因数一般在 0.01 的量级, 表明这里的经典 MD 模拟结果虽然定性上表现出与试验的一致性, 但在定量上精度仍有待提升。

虽然到目前为止, 大量的经典 MD 模拟为摩擦学研究提供了丰富的微观理解, 但是许多复杂的摩擦过程还会涉及到多重电子相互作用的耦合机制, 例如衬底与涂层之间的电子转移、环境因子 (例如水分子等) 与润滑材料的相互作用等, 这些电子级作用机制还需要量子力学方法来给出更精确的描述。

### 3 第一性原理静态势能面计算

摩擦对局部界面结构极为敏感, 非常需要精确的量子力学方法来从原子和电子尺度给出深入的理

解。DFT 诞生于 1964 年, 至今已经有 60 年的发展历史, 它是目前最为主流的材料量子力学模拟方法, 可以广泛用来研究原子、分子、晶体、异质界面及其他各类扩展体系的物理化学性质和关键微观机理<sup>[17, 48-51]</sup>。DFT 在原理上是完全精确的, 但是在实际使用时必须依赖于不同密度泛函中的多体电子交换关联势近似<sup>[52-53]</sup>, 而精度的提高往往伴随着计算量的增加。PERDEW 等<sup>[54-55]</sup>在 2001 年提出的 Jacob 阶梯就很好地展现了各类 DFT 近似方法在精度和复杂度上总体的升序排序关系: 局域密度近似 (LDA)<sup>[56]</sup>、广义梯度近似 (GGA)<sup>[57]</sup>、meta-GGA<sup>[58-59]</sup>、杂化泛函<sup>[60-61]</sup>以及无规相近似泛函 (RPA)<sup>[62-63]</sup>。在 DFT 计算中合理地选择密度泛函可以在平衡计算速度和精度的同时准确地揭示润滑机制。关于 DFT 理论的更多细节和进展可参看综述文章<sup>[15]</sup>、<sup>[17]</sup>、<sup>[51]</sup>和参考书<sup>[64]</sup>。在摩擦研究中, 不依赖先验参数的 DFT 模拟可以为研究人员提供许多精确的原子和电子极信息, 包括: ① 摩擦体系

弛豫后的构型、能量、力和应力张量; ② 各种分子与基底之间的结合能, 如环境物质在材料表面的吸附能、润滑涂层与衬底之间的界面结合能等<sup>[65]</sup>; ③ 化学/物理过程需要克服的反应能垒, 例如环境物质在基底材料表面的扩散和分解能垒等<sup>[66]</sup>; ④ 界面滑动产生的势能面, 并可以此为基础得到理想的界面剪切强度和静摩擦力<sup>[67]</sup>; ⑤ 摩擦现象背后声子和电子相互作用机制, 如摩擦界面之间的电子转移和温度对原子振动的影响等<sup>[68-69]</sup>。

其中, DFT 计算揭示材料滑动行为比较常用和有效的方法是计算界面的滑动势能面 (Potential energy surface, PES), 其最早由 ZHONG 等<sup>[67]</sup>在 1990 年提出。计算过程主要为人为控制两界面错动, 计算不同界面匹配状态下的能量与最低能量状态的差值, 从而得到整个 PES。由此即可知道界面滑动可能的最小能量路径以及需要跨越的能垒。图 4a 是 MoS<sub>2</sub> 材料的滑动势能面<sup>[48, 70]</sup>, 其中箭头标出了最小滑动路径。

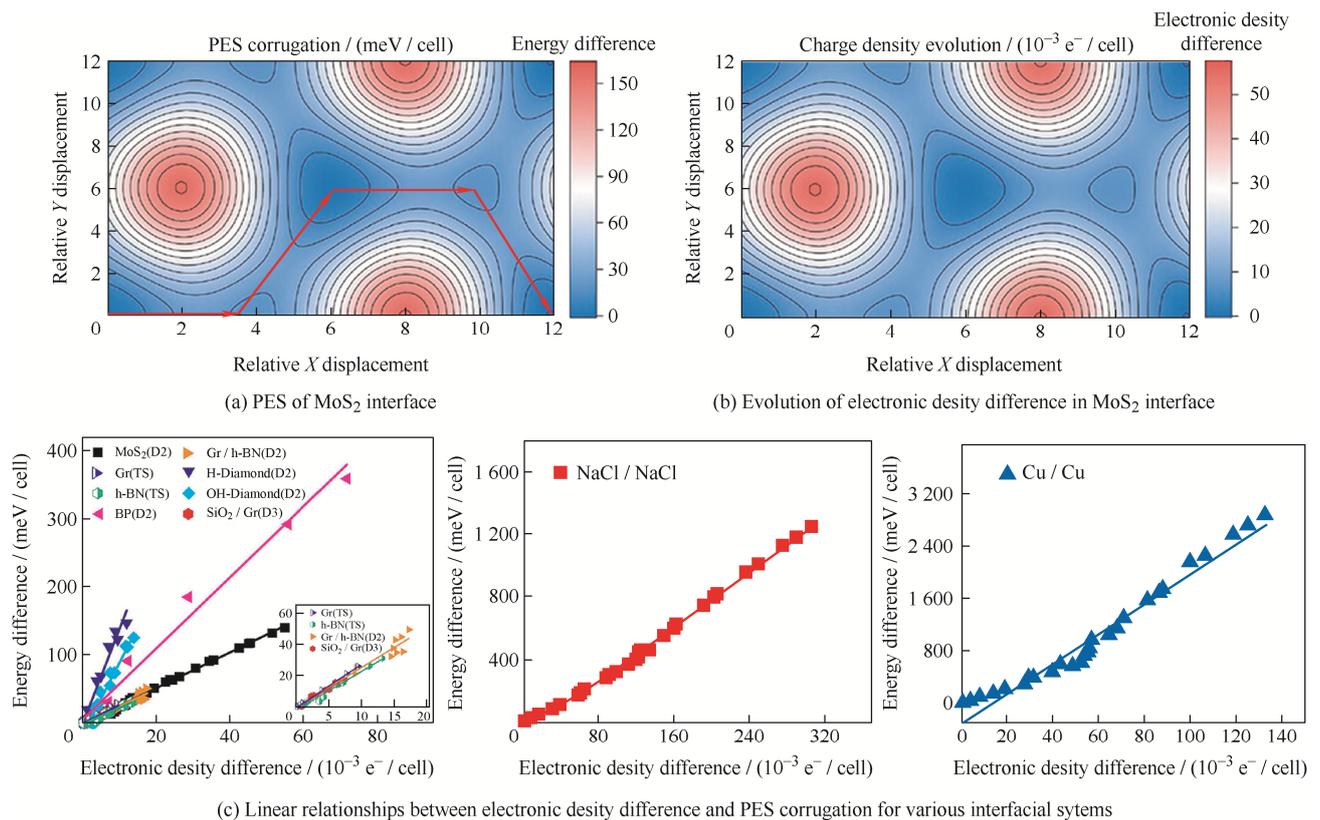


图 4 势能面和电子密度积分分析<sup>[48]</sup>

Fig. 4 PES and the integrated electronic density analysis<sup>[48]</sup>

除了计算势能面表征界面滑动难易程度, DFT 还能帮助研究者揭示势能面背后的物理起源, 其中电子密度分布起到重要的作用<sup>[69, 71]</sup>。WANG 等<sup>[71]</sup>指出, 界面滑动的难易程度并不是由单个结构的电子密度分布决定的, 而是由滑动过程中电子密度波动的幅度决定。相应地, SUN 等<sup>[48]</sup>和 ZHANG 等<sup>[70]</sup>

通过对界面差分电子密度积分提出一种理解势能面波动起源机理的有效方法:

$$\Delta\rho(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} |\rho_S^{\text{diff}}(z) - \rho_{\text{min}}^{\text{diff}}(z)| dz \quad (5)$$

式中,  $\rho^{\text{diff}}(z)$ 代表界面差分电子密度沿  $z$  轴对  $x$ - $y$  平面的积分值,  $S$  代表势能面中的任意一点位置,  $\text{min}$

代表势能面中的势能最小值点, 计算所得结果如图 4b 所示。 $\Delta\rho$  可以在一定程度上反映整个体系在滑动中电子密度的波动情况。

从图 4b 可以看到,  $\Delta\rho$  和势能面的变化 ( $\Delta E$ ) 表现出显著的协同性, 并且这种协同性也可以在其他 vdW、离子、共价、金属同质或异质界面中发现 (图 4c)。这种协同性表明电子密度波动对势能面起伏以及相应的摩擦过程具有决定性作用, 在摩擦研究中考虑电子相互作用是非常有必要的。

势能面计算在摩擦研究中的应用非常广泛, 例如揭示化学修饰<sup>[72]</sup>、法向载荷<sup>[73]</sup>、面内应变<sup>[74]</sup>、异质结<sup>[75]</sup>、衬底<sup>[76]</sup>、电场<sup>[77-78]</sup>等材料润滑性能的影响。但是, 需要注意的是, 静态势能面模拟只能提供与静摩擦或者静层间剪切强度有关的信息, 而在实际摩擦体系中, 材料不可能持续以刚性体移动, 而是表现为部分移动、部分静止的状态<sup>[75]</sup>。这样材料内部就会产生弹性相互作用以及内应力, 改变势能面。为了研究这种动态响应过程, 例如速度和温度的依赖, 还需要与 MD 模拟相结合。

## 4 第一性原理分子动力学模拟

与静态 DFT 计算相比, AIMD 除了可以研究电子相互作用机制外, 还可以进一步考虑摩擦过程所产生的原子间结构内应力、润滑涂层与环境物质的动态耦合过程、温度以及摩擦速度的影响等。与经典 MD 模拟类似, AIMD 也是通过求解牛顿运动方程来获得原子的运动轨迹, 但此时的原子间作用力是由基于 DFT 框架的量子力学方法来精确描述的, 可以考虑摩擦系统在动态演变过程中电子相互作用机制的变化。但需要注意的是, 虽然 AIMD 确保了摩擦模拟的精度, 但是其耗时远高于经典 MD 模拟,

需要更加精细地构建计算模型以保证在有效捕捉摩擦特性的同时减少计算花费。这里首先回顾了目前 AIMD 研究摩擦滑动问题时主要的两种模拟方法, 即施加剪切应变和施加剪切应力, 继而提出了一种名为“慢生长”的 AIMD 方法来模拟界面滑动并给出精确的摩擦力和摩擦因数, 从而有效研究涉及复杂电子相互作用的摩擦问题。

### 4.1 施加应变或施加应力的模拟方法

施加剪切应变的模拟方法是由 MOSEY 组<sup>[79-82]</sup>通过修改 Quantum Espresso 软件包<sup>[83]</sup>中的 Car-Parrinello (CP) 模块<sup>[84]</sup>所提出的, 其中法向和剪切应力均通过对模拟晶胞施加应变来实现, 如图 5a 所示。其中保持晶胞剪切变形所需的力即为摩擦力。但是, 这里存在一个问题, 由于需要施加晶格应变, 在晶胞中不能添加真空层, 而由于晶胞的三维周期性, 在模拟中晶胞的上表面会和下表面接触, 使模拟所得摩擦力不够准确。

施加剪切应力的模拟方法是由 RIGHI 组提出的<sup>[80, 85-86]</sup>, 他们通过修改 CP 代码<sup>[84]</sup>直接给界面原子施加了法向和横向应力, 使界面相互错动, 如图 5b 所示。虽然该方法可以在垂直于界面的法向方向添加真空层以消除周期性镜像之间的相互作用, 但是由于人为施加了剪切力, 界面滑动所产生的摩擦力和摩擦因数难以获得, 不能很好地和试验数据定量比较。图 5c 是 LEVITA 等<sup>[80]</sup>应用该方法研究水插层对 MoS<sub>2</sub> 润滑性能影响机制的计算结果。他们先施加固定的剪切力持续 3 ps, 然后去掉剪切力使体系自由变化, 观察上层 MoS<sub>2</sub> 相对于下层 MoS<sub>2</sub> 在一定时间内的滑动距离。结果发现, 随着插层水数的增加, MoS<sub>2</sub> 层的滑动距离会相应减少, 表明插层水的存在会阻碍 MoS<sub>2</sub> 的层间滑动, 与试验中 MoS<sub>2</sub> 材料在潮湿环境下润滑性能恶化的现象一致。

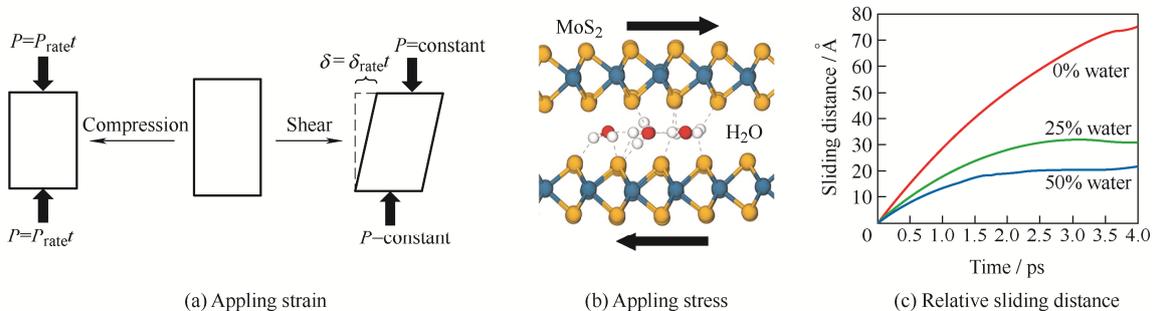


图 5 AIMD 模拟<sup>[79-80]</sup>

Fig. 5 AIMD simulation<sup>[79-80]</sup>

### 4.2 “慢生长”模拟方法

除了上述两种方法, HAO 等<sup>[87]</sup>新引入了一种名为“慢生长”的模拟方法来模拟界面剪切过程, 以

研究涉及丰富电子相互作用的摩擦界面动态演变行为。其中典型的公度和非公度 MoS<sub>2</sub> 界面被选为研究对象来验证该方法的有效性。“慢生长”方法是模

拟化学过程复杂演变机制的有效方法,常被应用于生物和化学领域的研究<sup>[88-89]</sup>。在该方法中,一个体系从初态(1)转变到末态(2)所需的不可逆功( $w_{1\rightarrow 2}^{\text{irrev}}$ )可表达为:

$$w_{1\rightarrow 2}^{\text{irrev}} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \xi} \dot{\xi} dt \quad (6)$$

式中, $\xi$ 代表反应坐标的几何参数。在AIMD模拟中, $\xi$ 以速度 $\dot{\xi}$ 从状态(1)线性变化到状态(2)。 $U(\mathbf{q})$ 是体系的自由能, $\mathbf{q}$ 是体系各原子的坐标集合,随时间 $t$ 变化。对于无限小的 $\dot{\xi}$ , $w_{1\rightarrow 2}^{\text{irrev}}$ 对应于初态和末态之间的自由能差。梯度 $\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \xi}$ 可以通过SHAKE算法求解拉格朗日方程获得,具体方法可参见文献[90]。

对于一个摩擦过程,摩擦力对应于每单位滑动距离所耗散的平均能量,可以通过对横向力取平均来获得<sup>[22]</sup>。如果使式(6)中的 $\xi$ 代表相对滑动两界面质心之间的距离,则 $\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \xi}$ 就代表横向力,取

$\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \xi}$ 对时间的平均即可得到摩擦力。基于此,

MoS<sub>2</sub>公度和非公度界面的测试模拟结果如图6所示。为了给界面施加法向应力,所用结构没有添加额外的真空层,并施加了适当的法向应变。如第4.1节所述,不添加真空层会导致所建模型的上下表面接触,产生不可控结果。因此,这里添加了一层额外的旋转MoS<sub>2</sub>缓冲层,与已有公度MoS<sub>2</sub>形成非公度界面,从而极大降低额外界面的影响,如图6a所示。并且这种三层结构还可以降低滑动模拟过程

中法向应力的波动。

当模拟公度和非公度界面滑动时,可以分别控制顶层和底层的MoS<sub>2</sub>相对于中间层滑动(图6a)。在模拟过程中,除了控制界面质心定向滑动外,所有的原子均可自由移动,并添加Nosé-Hoover热浴<sup>[91]</sup>。模拟所得剪切应力如图6b所示。可以看到,公度界面表现出了明显的黏滑行为,而非公度界面则表现出低耗散连续滑动行为(见第1.1节对这两种滑动行为的描述)。并且值得注意的是,这里的AIMD计算没有任何先验假设,直接模拟了固体界面的滑动过程,黏滑和连续滑动行为的出现也验证了传统PT模型的正确性。

模拟过程中法向应力的变化如图6c所示,可以看到法向应力呈现正态分布的特征,保持在预设的5 GPa应力附近波动。为了进一步证明模拟的精确性,不同的法向应力被施加进行计算,如图6d所示。可以看到,平均剪切应力随法向应力的增加而线性增加,根据Coulomb-Amontons定律和Hertz接触模型<sup>[92]</sup>,拟合所得直线的斜率为摩擦因数( $\mu$ ),纵向截距为零载荷剪切强度( $S_0$ ,即材料本征的剪切强度)。由此,计算所得公度MoS<sub>2</sub>界面的 $\mu$ 和 $S_0$ 分别为0.035和30.24 MPa,与试验值 $10^{-1}\sim 10^{-2}$ <sup>[11,47]</sup>和24.8~38 MPa<sup>[92-93]</sup>非常接近。类似的,计算所得非公度界面的 $\mu$ 和 $S_0$ 分别为 $3.6\times 10^{-4}$ 和0.08 MPa,同样与试验值 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ <sup>[94-95]</sup>和0~1 MPa<sup>[96]</sup>极为接近。这里理论结果与试验测试数据的高度一致性证明了“慢生长”方法在研究摩擦问题时的有效性,从而在未来可以考虑更多复杂环境对材料润滑性能的影响机制,并预测可靠的调控方式。

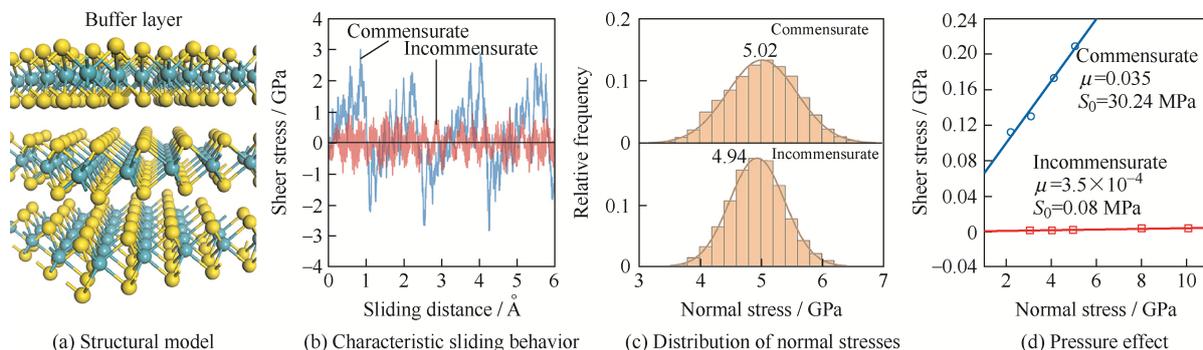


图6 慢生长模拟<sup>[87]</sup>

Fig. 6 Slow-growth simulation<sup>[87]</sup>

## 5 机器学习加速第一性原理模拟

在进行AIMD模拟时,还有一个不得不重视的问题,就是其模拟所耗时间远高于经典MD模拟,

并且模拟尺寸也会受到限制。幸运的是,随着机器学习方法的发展,通过对AIMD计算数据进行拟合得到的机器学习力场(Machine learning force field, MLFF)可以极大地加速AIMD模拟。与经典MD所使用基于物理相互作用的力场不同,MLFF是完

全基于数学拟合的形式, 而无关于目标体系所涉及的物理原理, 这种灵活的形式使它们能在接近 DFT 精度的情况下, 指数倍地提高计算速度<sup>[97]</sup>。从而使研究者在更长的时间尺度和更广的空间尺度上探索更多的摩擦现象, 并在模型中考虑更多的环境因素, 例如衬底、多吸附物等。为了增加 MLFF 精度, 一

种比较好的方式是实时进行 AIMD 计算和力场拟合<sup>[98-99]</sup>, 如图 7a 所示。首先提取 AIMD 计算所得的能量、力以及应力张量, 构建 MLFF, 进而判断 MLFF 预测贝叶斯误差是否低于所设阈值, 如果可靠则使用 MLFF 预测运动轨迹, 如果不可靠则继续进行 AIMD 模拟, 并增加训练数据集。

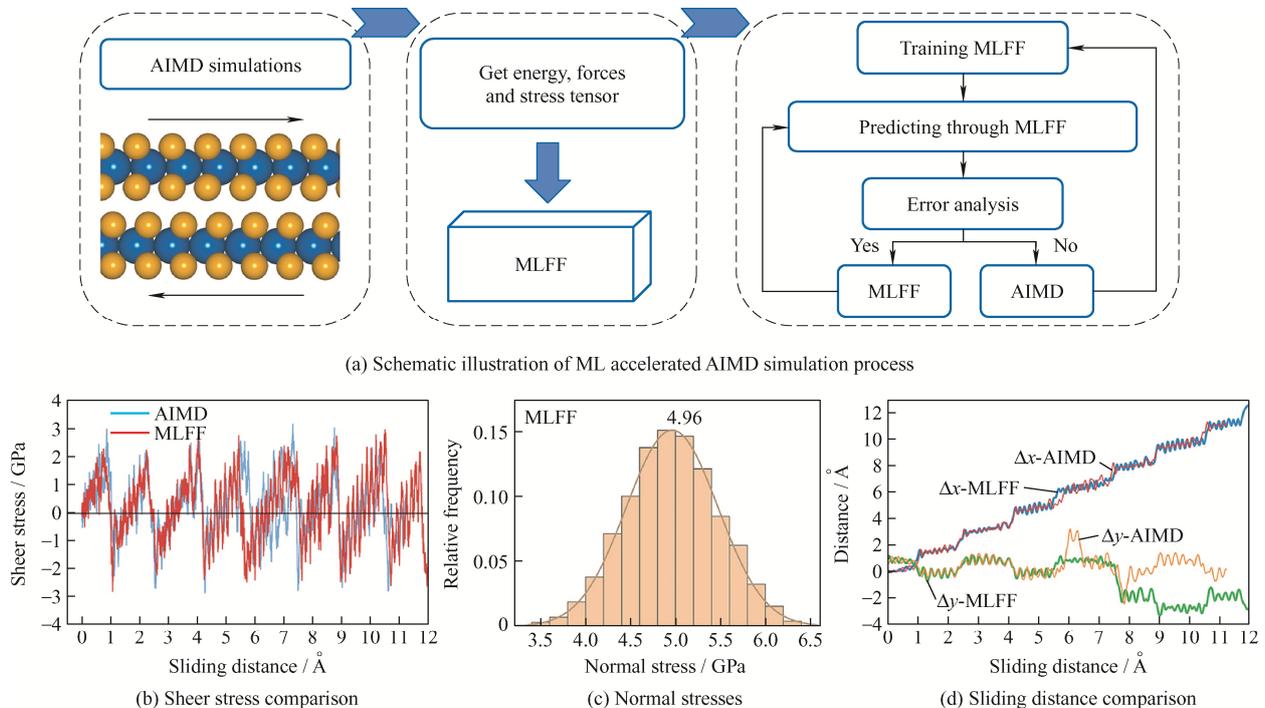


图7 MLFF 加速 AIMD 模拟

Fig. 7 MLFF accelerated AIMD simulation

图 7b、7c 是使用“慢生长”方法并通过机器学习加速 AIMD 模拟所得公度  $\text{MoS}_2$  界面在预设 5 GPa 法向应力下的剪切应力和法向应力分布。可以看到, 机器学习加速后, 除了局部的波动外, 剪切应力和法向应力计算并无显著误差。如果忽略  $\text{MoS}_2$  的本征剪切强度, 直接使用剪切应力除法向应力来获得摩擦因数, AIMD 计算所得为 0.042, MLFF 计算所得为 0.043, 结果高度一致, 但是 MLFF 的计算速度提升了近 200 倍的量级。图 7d 是模拟过程中  $\text{MoS}_2$  滑动两界面质心距离差的变化图,  $X$  轴是滑动方向,  $Y$  轴方向自由运动。可以看到, AIMD 和 MLFF 模拟表现出非常相似的运动轨迹, 即  $X$  轴方向两界面质心距离持续增大, 而  $Y$  轴方向运动表现出前后波动的行为, 与图 4a 中  $\text{MoS}_2$  势能面所表现出的最小滑动路径所一致, 并且  $X$  轴和  $Y$  轴方向的运动均表现出黏滑行为。

MLFF 的精度取决于所选数据集, 在模拟摩擦化学反应时还可以适当升高温度, 来获得更大的采样空间。训练所得 MLFF 可以很方便地迁移到相同

材料体系在不同温度、应力等条件下的模拟中, 便于 AIMD 计算。对于存在异质界面的材料体系, 还可以分别训练 MLFF 以提高力场精度。目前, MLFF 已经可以在保证精度的同时, 进行十万甚至百万级原子模拟<sup>[100-101]</sup>, 模拟时间也可达到纳秒级别<sup>[102-104]</sup>。然而, MLFF 方法目前在摩擦润滑领域的应用几乎完全缺乏, 本文相关介绍和测试计算有望激发未来更多的相关模拟研究。

## 6 结论和展望

固体润滑材料的润滑机制和材料动态演变过程总是埋藏在滑动界面当中, 且存在与环境因子的实时微观相互作用, 传统的试验方法很难实时且原位地捕捉这些信息, 计算模拟在揭示相关机制时扮演不可替代的作用。本文从基本的摩擦分析模型出发, 总结了经典 MD、静态 DFT 势能面以及 AIMD 模拟方法, 并详细介绍了这些方法在研究摩擦问题时的实际应用。考虑到 AIMD 在处理复杂动态电子相互

作用过程时的重要性,作者提出了一种基于 AIMD 模拟的“慢生长”方法来精确并定量地在量子力学尺度模拟摩擦滑动过程。并且基于 AIMD 数据的机器学习力场还可以使 AIMD 模拟在更长时间和更大空间尺度下研究摩擦问题及相关现象。

PT 等经典分析模型是理解材料摩擦行为的基础。尽管这些模型忽略了材料的许多实际因素,但它们可以清晰地反映摩擦基本物理图像,如特殊的粘滑及连续低耗散滑动行为。在分析模型的基础上,经典 MD 模拟被进一步开发和应用,它可以更好地考虑原子细节,从而深入研究材料的摩擦、粘附、磨损和润滑等行为。经典 MD 的精度取决于预设的力场,模拟结果通常基于材料结构和形貌,如褶皱效应和界面质量的演变。

然而,由于实际环境的复杂性,摩擦过程也往往涉及许多经典 MD 无法处理的电子相互作用机制,如基底、润滑膜、环境物质之间的复杂耦合行为。而 DFT 计算则非常适用于揭示这些电子级作用原理,它可以通过求解电子波函数来提供材料的所有基态性质。在摩擦研究中,DFT 可以模拟滑动界面的 PES,反映滑动的难易程度,并可以揭示 PES 起伏的电子级起源。还可以深入探索各种环境物质、材料基面和缺陷位点之间的复杂相互作用,以及环境物质吸附、聚集和扩散等行为对涂层长期稳定性的影响。

需要注意的是,尽管静态 DFT 计算可以精确揭示电子尺度的相互作用机制,但它们不能考虑摩擦所涉及的动态演化过程,如环境水分子的动态扰动和界面滑动产生的内应力。而 AIMD 模拟则是一种既考虑电子相互作用又考虑摩擦动态演化过程的理想方法。在回顾现有 AIMD 模拟模型的同时,作者新引入了一种“慢生长”AIMD 模拟方法,并在具有代表性的 MoS<sub>2</sub> 体系中进行系统的验证计算,揭示“慢生长”方法研究材料摩擦行为的有效性和准确性。在未来,该方法的应用可以更多考虑更加复杂的实际环境因素。

但是,与经典 MD 相比,AIMD 模拟存在尺度小、速度慢的问题,严重限制了其应用。随着人工智能技术的发展,通过机器学习方法,依据 AIMD 计算数据训练 MD 力场,为未来计算模拟全面探索宏观工程问题打开了大门。基于此,本文介绍了一种“实时学习”的机器学习方法,该方法可以在 AIMD 计算过程中不断训练和完善力场,在大幅提升计算速度的同时,一定程度上保证计算的精确性。可以预期,随着计算方法的不断发展以及机器学习

模型的引入,研究者将能更加深入地探索各类材料的摩擦起源和失效原理,从而使润滑材料的设计形成从底层原理到工程应用的有机链条。

## 参 考 文 献

- [1] HOLMBERG K, ERDEMIR A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions[J]. *Friction*, 2017, 5: 263-284.
- [2] HOLMBERG K, ERDEMIR A. The impact of tribology on energy use and CO<sub>2</sub> emission globally and in combustion engine and electric cars[J]. *Tribology International*, 2019, 135: 389-396.
- [3] 付景国, 徐长旗, 朱新河, 等. 表面微织构复合固体润滑材料的摩擦学性能研究进展[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(2): 15-28.  
FU Jingguo, XU Changqi, ZHU Xinhe, et al. Research progress of surface micro-texture combined with solid lubricants on tribological properties[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(2): 15-28. (in Chinese)
- [4] 肖金涛, 鞠鹏飞, 臧旭升, 等. 铝合金表面润滑耐蚀复合镀层的制备及性能分析[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(4): 38-45.  
XIAO Jintao, JU Pengfei, ZANG Xusheng, et al. Preparation and performance analysis of lubricating and corrosion-resistant composite coating on aluminum alloy surface[J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(4): 38-45. (in Chinese)
- [5] 鞠鹏飞, 张达威, 吉利, 等. 苛刻环境下材料表面防护技术的研究进展[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(4): 1-16.  
JU Pengfei, ZHANG Dawei, JI Li, et al. Progress in research of surface protection technology of materials in harsh environment[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(4): 1-16. (in Chinese)
- [6] ZHANG S, MA T B, ERDEMIR A, et al. Tribology of two-dimensional materials: from mechanisms to modulating strategies[J]. *Materials Today*, 2019, 26: 67-86.
- [7] ZHANG X L, REN T H, LI Z P. Recent advances of two-dimensional lubricating materials: from tunable tribological properties to applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 9239-9269.
- [8] 孙繁新, 史彦斌, 蒲吉斌, 等. 苛刻空间环境下固体润滑涂层在谐波齿轮减速器表面的服役性能评价[J]. *中国表面工程*, 2023, 36(5): 76-87.  
SUN Fanxin, SHI Yanbin, PU Jibin, et al. Service performance evaluation of solid-lubrication coating on

- harmonic gear reducer surface in harsh space environment[J]. *China Surface Engineering*, 2023, 36(5): 76-87. (in Chinese)
- [9] 宋福磊, 蒲吉斌. 宽温域低摩擦涂层研究现状[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(3): 1-15.
- SONG Fulei, PU Jibin. Research status of low-friction coatings in wide temperature range[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(3): 1-15. (in Chinese)
- [10] ZHAO X Y, ZHANG G G, WANG L P, et al. The tribological mechanism of MoS<sub>2</sub> film under different humidity[J]. *Tribology Letters*, 2017, 65: 1-8.
- [11] SERPINI E, ROTA A, BALLESTRAZZI A, et al. The role of humidity and oxygen on MoS<sub>2</sub> thin films deposited by RF PVD magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 319: 345-352.
- [12] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Graphene: a new emerging lubricant[J]. *Materials Today*, 2014, 17: 31-42.
- [13] VAKIS A I, YASTREBOV V A, SCHEIBERT J, et al. Modeling and simulation in tribology across scales: An overview[J]. *Tribology International*, 2018, 125: 169-199.
- [14] TA H T T, TRAN N V, TIEU A K, et al. Computational tribochemistry: a review from classical and quantum mechanics studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125: 16875-16891.
- [15] HUANG L F, SCULLY J R, RONDINELLI J M. Modeling corrosion with first-principles electrochemical phase diagrams[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2019, 49: 53-77.
- [16] HAO Y, SUN T Y, HUANG L F. Electrochemical catalysis and corrosion of defective MoS<sub>2</sub>: microscopic behaviors and density-functional-theory calculations[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 34: 101008.
- [17] SU N Q, XU X. Development of new density functional approximations[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2017, 68: 155-182.
- [18] VANOSSI A, MANINI N, URBACH M, et al. Colloquium: modeling friction: from nanoscale to mesoscale[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2013, 85: 529-552.
- [19] MANCUSO J L, MROZ A M, LE K N, et al. Electronic structure modeling of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120: 8641-8715.
- [20] ZHU C G, GAO D Q, DING J, et al. TMD-based highly efficient electrocatalysts developed by combined computational and experimental approaches[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 4332-4356.
- [21] SHUAI Z G, WANG D, PENG Q, et al. Computational evaluation of optoelectronic properties for organic / carbon materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47: 3301-3309.
- [22] KRYLOV S Y, FRENKEN J W M. The physics of atomic-scale friction: basic considerations and open questions[J]. *Physica Status Solidi B*, 2014, 251: 711-736.
- [23] LUAN B Q, ROBBINS M O. The breakdown of continuum models for mechanical contacts[J]. *Nature*, 2005, 435: 929-932.
- [24] HOD O, MEYER E, ZHENG Q S, et al. Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales[J]. *Nature*, 2018, 563: 485-492.
- [25] DERINGER V L, CARO M A, CSANYI G. Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1902765.
- [26] PRANDTL L. Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper[J]. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1928, 8: 85-106.
- [27] TOMLINSON G A. A molecular theory of friction[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1929, 7: 905-939.
- [28] STRUNZ T. Sliding dynamics of the Frenkel-Kontorova model[J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1995, 50: 1108-1112.
- [29] WEISS M, ELMER F J. Dry friction in the Frenkel-Kontorova-Tomlinson model: static properties[J]. *Physical Review B*, 1996, 53: 7539-7549.
- [30] MEDYANIK S N, LIU W K, SUNG I H, et al. Predictions and observations of multiple slip modes in atomic-scale friction[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 136106.
- [31] SOCOLIUC A, BENNEWITZ R, GNECCO E, et al. Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: entering a new regime of ultralow friction[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 134301.
- [32] DIENWIEBEL M, PRADEEP N, VERHOEVEN G S, et al. Model experiments of superlubricity of graphite[J]. *Surface Science*, 2005, 576: 197-211.
- [33] LI P P, JU P F, JI L, et al. Toward robust macroscale superlubricity on engineering steel substrate[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2002039.
- [34] DONG Y L, LI Q Y, WU J J, et al. Friction, slip and structural inhomogeneity of the buried interface[J].

- Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2011, 19: 065003.
- [35] YE Z J, TANG C, DONG Y L, et al. Role of wrinkle height in friction variation with number of graphene layers[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112: 116102.
- [36] LI S Z, LI Q Y, CARPICK R W, et al. The evolving quality of frictional contact with graphene[J]. Nature, 2016, 539: 541-545.
- [37] TERSOFF J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems[J]. Physical Review B, 1988, 37: 6991-7000.
- [38] BRENNER D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films[J]. Physical Review B, 1990, 42: 9458-9471.
- [39] STUART S J, TUTEIN A B, HARRISON J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112: 6472-6486.
- [40] DUIN A C T V, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105: 9396-9409.
- [41] SENTFLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions[J]. npj Computational Materials, 2016, 2: 15011.
- [42] MARTINI A, EDER S J, DORR N. Tribochemistry: a review of reactive molecular dynamics simulations[J]. Lubricants, 2020, 8(4): 44.
- [43] QI Y Z, LIU J, DONG Y L, et al. Impacts of environments on nanoscale wear behavior of graphene: edge passivation vs. substrate pinning[J]. Carbon, 2018, 139: 59-66.
- [44] MANDELLI D, OUYANG W G, HOD O, et al. Negative friction coefficients in superlubric graphite-hexagonal boron nitride heterojunctions[J]. Physical Review Letters, 2019, 122: 076102.
- [45] ONODERA T, MORITA Y, NAGUMO R, et al. A computational chemistry study on friction of h-MoS<sub>2</sub>. Part II. friction anisotropy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114: 15832.
- [46] LEE C, LI Q, KALB W, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets[J]. Science, 2010, 328: 76-80.
- [47] MARTIN J M, DONNET C, LE MOGNE T, et al. Superlubricity of MoS<sub>2</sub>: crystal orientation mechanisms[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68: 427-432.
- [48] SUN J, ZHANG X, DU S, et al. Charge density evolution governing interfacial friction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145: 5536-5544.
- [49] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964, 136: 864-871.
- [50] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140: 1133-1138.
- [51] MARDIROSSIAN N, HEAD-GORDON M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals[J]. Molecular Physics, 2017, 115: 2315-2372.
- [52] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61: 689-746.
- [53] JONES R O. Density functional theory: its origins, rise to prominence, and future[J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87: 897-923.
- [54] PERDEW J P, SCHMIDT K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy[J]. AIP Conference Proceedings, 2001, 577: 1-20.
- [55] PERDEW J P. Climbing the ladder of density functional approximations[J]. MRS Bulletin, 2013, 38: 743-750.
- [56] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. Physical Review Letters, 1980, 45: 566-569.
- [57] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77: 3865-3868.
- [58] TAO J, PERDEW J P, STAROVEROV V N, et al. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids[J]. Physical Review Letters, 2003, 91: 146401.
- [59] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry[J]. Physical Review Letters, 2009, 103: 026403.
- [60] PAIER J, MARSMAN M, HUMMER K, et al. Screened hybrid density functionals applied to solids[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 124: 154709.
- [61] VYDROV O A, HEYD J, KRUKAU A V, et al. Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 125: 074106.
- [62] ESHUIS H, BATES J E, FURCHE F. Electron correlation

- methods based on the random phase approximation[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2012, 131: 1084.
- [63] REN X G, RINKE P, JOAS C, et al. Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 7447-7471.
- [64] MARTIN R M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
- [65] GAO L, CHEN X C, MA Y, et al. Origin of the moire superlattice scale lateral force modulation of graphene on a transition metal substrate[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 10576-10583.
- [66] HUANG L F, NI M Y, ZHENG X H, et al. Ab initio simulations of the kinetic properties of the hydrogen monomer on graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 22636-22643.
- [67] ZHONG W, TOMÁNEK D. First-principles theory of atomic-scale friction[J]. *Physical Review Letters*, 1990, 64: 3054-3057.
- [68] HUANG L F, GONG P L, ZENG Z. Correlation between structure, phonon spectra, thermal expansion, and thermomechanics of single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 045409.
- [69] WOLLOCH M, LEVITA G, RESTUCCIA P, et al. Interfacial charge density and its connection to adhesion and frictional forces[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121: 026804.
- [70] ZHANG X, SUN J H, DU S Y, et al. Electronic interpretation of interlayer energy landscape in layered materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2301402.
- [71] WANG L F, ZHOU X, MA T B, Superlubricity of a graphene / MoS<sub>2</sub> heterostructure: a combined experimental and DFT study[J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 10846-10853.
- [72] WANG L F, MA T B, HU Y Z, et al. Atomic-scale friction in graphene oxide: an interfacial interaction perspective from first-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2012, 86: 125436.
- [73] LEVITA G, CAVALEIRO A, MOLINARI E, et al. Sliding properties of MoS<sub>2</sub> layers: load and interlayer orientation effects[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 13809-13816.
- [74] WANG C Q, LI H S, ZHANG Y S, et al. Effect of strain on atomic-scale friction in layered MoS<sub>2</sub>[J]. *Tribology International*, 2014, 77: 211-217.
- [75] LIANG T, SAWYER W G, PERRY S S, et al. First-principles determination of static potential energy surfaces for atomic friction in MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>[J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 104105.
- [76] CAHANGIROV S, CIRACI S, OZCELIK V O. Superlubricity through graphene multilayers between Ni(111) surfaces[J]. *Physical Review B*, 2013, 87: 205428.
- [77] WANG C Q, CHEN W G, ZHANG Y S, et al. Effects of vdW interaction and electric field on friction in MoS<sub>2</sub>[J]. *Tribology Letters*, 2015, 59: 1-8.
- [78] SONG A S, SHI R Y, LU H L, et al. Fluctuation of interfacial electronic properties induces friction tuning under an electric field[J]. *Nano Letters*, 2022, 22: 1889-1896.
- [79] CARKNER C J, MOSEY N J. Slip mechanisms of hydroxylated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) / (0001) interfaces: a first-principles molecular dynamics study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 17709-17719.
- [80] LEVITA G, RIGHI M C. Effects of water intercalation and tribochemistry on MoS<sub>2</sub> lubricity: an ab initio molecular dynamics investigation[J]. *Chemphyschem*, 2017, 18: 1475-1480.
- [81] CARKNER C J, HAW S M, MOSEY N J. Effect of adhesive interactions on static friction at the atomic scale[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 056102.
- [82] HAW S M, MOSEY N J. Tribochemistry of aldehydes sheared between (0001) surfaces of  $\alpha$ -alumina from first-principles molecular dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 2132-2145.
- [83] GIANNOZZI P, ANDREUSSI O, BRUMME T, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, 29: 465901.
- [84] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55: 2471-2474.
- [85] ZILIBOTTI G, CORNI S, RIGHI M C. Load-induced confinement activates diamond lubrication by water[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111: 146101.
- [86] KAJITA S, RIGHI M C. A fundamental mechanism for carbon-film lubricity identified by means of ab initio molecular dynamics[J]. *Carbon*, 2016, 103: 193-199.
- [87] HAO Y, SUN T Y, YE J T, et al. Accurate simulation for two-dimensional lubricating materials in realistic

- environments: from classical to quantum mechanical methods[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2312429.
- [88] WOO T K, MARGL P M, BLOCHL P E, et al. A combined Car-Parrinello QM / MM implementation for ab initio molecular dynamics simulations of extended systems: application to transition metal catalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101: 7877-7880.
- [89] ZHAO X H, LIU Y Y. Origin of selective production of hydrogen peroxide by electrochemical oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143: 9423.
- [90] RYCKAERT J P, CICCOTTI G, BERENDSEN H J C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23: 327-341.
- [91] NOSE S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 511-519.
- [92] SINGER I L, BOLSTER R N, WEGAND J, et al. Hertzian stress contribution to low friction behavior of thin MoS<sub>2</sub> coatings[J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 57: 995-997.
- [93] OVIEDO J P, KC S, LU N, et al. In situ TEM characterization of shear-stress-induced interlayer sliding in the cross section view of molybdenum disulfide[J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 1543.
- [94] MARTIN J M, DONNET C, LE MOGNE T, et al. Superlubricity of molybdenum disulphide[J]. *Physical Review B*, 1993, 48: 10583-10586.
- [95] LI H, WANG J H, GAO S, et al. Superlubricity between MoS<sub>2</sub> monolayers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1701474.
- [96] DONNET C, MARTIN J M, MOGNE T L, et al. Super-low friction of MoS<sub>2</sub> coatings in various environments[J]. *Tribology International*, 1996, 29: 123-128.
- [97] BOES J R, GROENENBOOM M C, KEITH J A, et al. Neural network and ReaxFF comparison for Au properties[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2016, 116: 979-987.
- [98] JINNOUCHI R, KARSAI F, KRESSE G. On-the-fly machine learning force field generation: application to melting points[J]. *Physical Review B*, 2019, 100: 014105.
- [99] JINNOUCHI R, LAHNSTEINER J, KARSAI F, et al. Phase transitions of hybrid perovskites simulated by machine-learning force fields trained on the fly with Bayesian inference[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122: 225701.
- [100] FIEDLER L, MODINE N A, SCHMERLER S, et al. Predicting electronic structures at any length scale with machine learning[J]. *npj Computational Materials*, 2023, 9: 115.
- [101] ZHAO J L, BYGGMASTAR J, HE H, et al. Complex Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs explored by accurate and general-purpose machine-learning interatomic potentials[J]. *npj Computational Materials*, 2023, 9: 159.
- [102] ZHANG Y Z, WANG H D, CHEN W J, et al. DP-GEN: a concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models[J]. *Computer Physics Communications*, 2020, 253: 107206.
- [103] CHEN B W J, XU L, MAVRIKAKIS M. Computational methods in heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121: 1007-1048.
- [104] ZHOU Y P, OUYANG Y X, ZHANG Y H, et al. Machine learning assisted simulations of electrochemical interfaces: recent progress and challenges[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14: 2308-2316.

---

作者简介: 郝宇, 男, 1992 年出生, 博士, 助理研究员。主要研究方向为润滑涂层理论模拟。

E-mail: haoyu@nimte.ac.cn

黄良锋 (通信作者), 男, 1984 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。主要研究方向为合金和涂层材料的理论计算与设计。

E-mail: huangliangfeng@nimte.ac.cn

王立平 (通信作者), 男, 1980 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。主要研究方向为苛刻环境下材料的损伤与防护。

E-mail: wangliping@nimte.ac.cn