

# Neural Network Potential を用いた極圧添加剤の表面吸着の分子動力学解析

## Analysis of the Behavior of Extreme Pressure Additives on Metal Surfaces by Molecular Dynamics Using Neural Network Potential

兵庫県・情報（院）\*堀尾 巴人 ENEOS（非）名児耶 彰洋 ENEOS（正）小野寺 拓

兵庫県・情報（正）鷲津 仁志

Tomohito Horio\*, Akihiro Nagoya\*\*, Tasuku Onodera\*\*, Hitoshi Washizu\*

\*University of Hyogo, \*\*Central Technical Research Laboratory, ENEOS Corporation

### 1. はじめに

気候変動の抑制がグローバル課題になる中、より一層の省エネルギー化を実現するため革新的なトライボロジー材料が求められている。基本的なトライボロジー材料である極圧添加剤は、金属の接触面の摩擦および摩耗を減らし、また焼き付きを防ぐための潤滑油添加剤である。広く使用されている添加剤としてリン系や硫黄系の極圧添加剤があるが、環境保護の観点からリンや硫黄を含まない添加剤の開発が求められている。そのため添加剤の金属表面への分子吸着やトライボケミカル反応のメカニズムの解明は重要な研究ターゲットになる。当研究グループでは分子シミュレーションによって、リン酸極圧添加剤において吸着機構<sup>1)</sup>、化学吸着機構<sup>2)</sup>、ベースオイル中の会合体拡散機構<sup>3)</sup>の解析に取り組み、硫黄系極圧添加剤においても金属基板への吸着機構<sup>4)</sup>を解き明かしつつある。

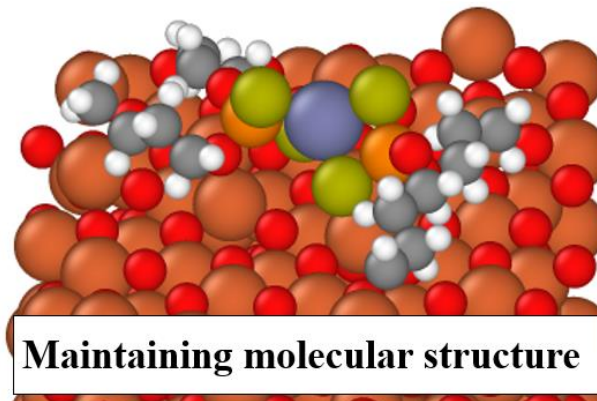
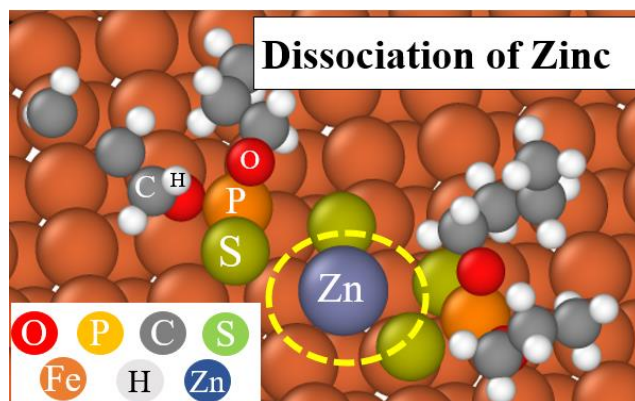
そこで我々は亜鉛やリン、硫黄など多数の元素から構成され、エンジンオイルなどの工業用潤滑油に広く使用される極圧添加剤「ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）」に注目した。ZDDP の金属基板上でのトライボフィルムの形成など、実験による解析<sup>5)</sup>は多数報告されている。分子シミュレーションによる解析は第一原理計算や古典分子動力学(MD)を用いた研究<sup>6)</sup>が多く、ZDDP の時間経過に伴った構造変化や化学反応、電荷変化の解析に取り組んだ例は少ない。本研究では Neural Network Potential を用いた分子シミュレーションによって、ZDDP の金属基板への吸着および金属基板上で生じる化学反応の初期段階について検討した。

### 2. 計算手法

鉄基板または酸化鉄表面に吸着した ZDDP を計算対象とした。ZDDP は亜鉛、硫黄、リン、酸素、炭素、水素から構成される分子で、構成する元素の数が多く、例えば古典 MD シミュレーションで用いるパラメータの準備が難しい系である。そこで原子間ポテンシャルとして、第一原理計算で得た膨大な数のエネルギーと力を教師データとし、機械学習によって構築された Neural Network Potential (NNP)<sup>7)</sup>を用いた。NNP は、第一原理計算に比べ超高速であることに加え、55 種類の元素およびその任意の組み合わせに対して適用可能なポテンシャルで、界面の電荷移動や化学反応をも扱うことができる。全ての MD シミュレーションには、NNP を実装した Matlantis<sup>TM 8)</sup>を用いた。

### 3. 結果と考察

まず、分子および基板の初期構造を作成し、それぞれ構造最適化計算を行った。次に、基板を 2 枚重ねとし、その間に 1 分子の ZDDP ( $R=C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ) を配置した。2 枚の基板のうち 1 枚を固定し、もう一枚に大気圧をかけ、温度 300 K、刻み時間 1 fs、タイムステップ 30,000 の条件で MD シミュレーションを行い、基板上で起こる表面吸着の解析を行った。MD シミュレーションの結果、 $\alpha$ -鉄(110)基板の場合には、ZDDP が基板表面に吸着した後に亜鉛原子が解離して鉄表面と結合したことに加え、DDP が基板表面に吸着した (Fig. 2)。一方、酸化鉄(0001)基板においては、ZDDP は分子構造を維持したまま表面吸着し、明確な化学反応を呈さないことが分かった (Fig. 3)。



次に分子と金属基板の電荷変化について解析を行った。鉄基板と分子の全電荷の変化および分子の平均二乗変位 (MSD) を Fig. 4 に、酸化鉄基板の場合を Fig. 5 に示す。

分子および基板の電荷変化、分子の MSD を調べると時間経過に伴って絶対値が増加する傾向が確認できる。これは分子が基板に対して物理吸着していることを示す。MSD が一定になるにしたがって、分子および基板の電荷変化も一定に近づくことがわかる。これは分子が物理吸着から化学吸着へ移行していることを示している。その後、電荷変化量が一定値へと漸近することから、完全に化学吸着へ移行したと考えられる。

電荷移動の方向は、鉄基板の場合に基板から分子へ、酸化鉄基板の場合は逆方向に移動していることが分かる。これはリン系極圧添加剤<sup>2)</sup>および硫黄系極圧添加剤<sup>4)</sup>と同じ傾向を示し、鉄基板の場合は鉄基板が酸化し、酸化鉄基板の場合は分子が酸化したことがわかる。

分子と基板の電荷変化量を解析すると、酸化鉄基板は鉄基板の10分の1以下の変化量であった。これは、酸化鉄基板では化学吸着がほとんど行われなことを示唆する。ZDDP の硫黄原子と酸化鉄の酸素原子が互いに負の電荷を持ち、静電的反発することが影響していると考えられる。

また、詳細なデータは当日報告するが、ZDDP 分子の局所構造毎に電荷変化量を調べると、鉄基板の場合にチオリン酸基が大きな変化を示した。これは鉄基板の場合、前述のように DDP- が解離したことによって、直接的にその化学吸着に関与するチオリン酸基と、基板との電子授受が顕著になったことに対応する。

#### 4. 今後の展望

本研究により基板上の ZDDP の分子吸着反応が基板によって異なることが分かった。ZDDP と鉄基板および酸化鉄基板の電荷変化を調べると、基板によって電荷の向きが異なることが明らかになった。今後、現実系に近い条件として、ベースオイルを含めた ZDDP 分子の挙動解析や鉄および酸化鉄の混合基板上での分子吸着反応、さらにはトライボケミカル反応を検討する予定である。

#### 文献

- 1) S. Takata, M. Konishi, H. Akiyama, E. Tomiyama, H. Washizu: Molecular Dynamics Simulation of Adsorption /Behavior of Organophosphate Additives in Ester Oil onto Metal Surface, *International Tribology Conference Sendai 2019*, Sendai, Japan, 21-G-10 (2019. 09. 19).
- 2) 本間睦己・甲嶋宏明・鷺津仁志: リン酸エステルの酸化鉄表面への化学吸着過程の分子動力学シミュレーション, トライボロジー会議 2020 秋 別府 (オンライン).
- 3) 河北恭佑・石井良樹・甲嶋宏明・鷺津仁志: 分子動力学シミュレーションによるリン酸エステル会合体形成に関する基礎検討, トライボロジー会議 2021 春 東京 (オンライン).
- 4) 荒木陸・甲嶋宏明・石井良樹・鷺津仁志: 分子動力学法を用いた硫黄系極圧添加剤の表面吸着解析, トライボロジー会議 2022 春 東京 (オンライン).
- 5) K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, K. Kato: Formation Mechanism of a Low Friction ZDDP Tribofilm on Iron Oxide, *Tribol. Trans.*, **50**:2, 211-216 (2007).
- 6) T. Onodera, J. M. Martin, C. Minfray, F. Dassenoy, A. Miyamoto: Antiwear Chemistry of ZDDP: Coupling Classical MD And Tight-Binding Quantum Chemical MD Methods (TB-QCMD) *Tribol. Lett.*, **50**, 31-39 (2013).
- 7) S. Takamoto, et al.: Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements *Nat. Commun.*, **13**, 2991 (2022).
- 8) Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.

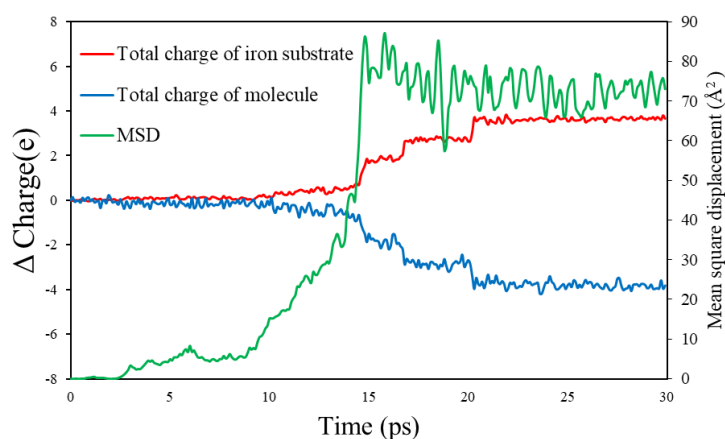


Fig.4 Change in total charge of iron substrate and molecule, Mean square displacement of molecule in z-direction

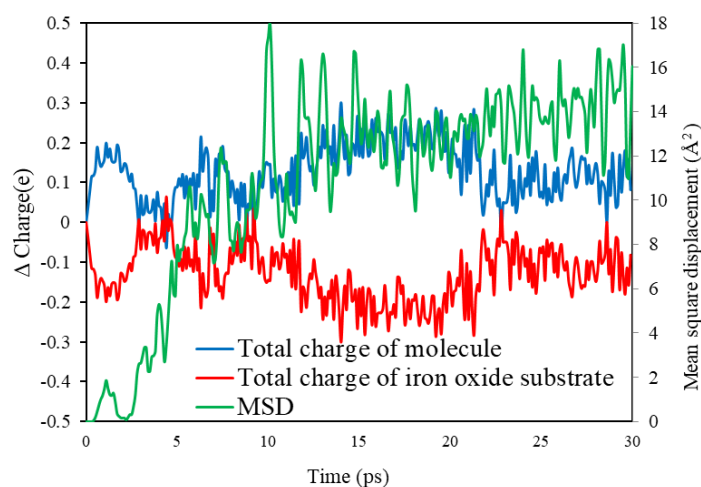


Fig.5 Change in total charge of iron oxide substrate and molecule, Mean square displacement of molecule in z-direction.