

# ZnDTP および MoDTC 添加剤の化学反応ダイナミクス： ニューラルネットワークポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション

Reaction dynamics of ZnDTP and MoDTC additives:

Molecular dynamics simulations 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, \*\*ENEOS Corporation

## 1. はじめに

自動車や建設機械のしゅう動部において金属の摩擦・摩耗を制御する目的で潤滑油が使用されている。特に高温・高圧下では極圧添加剤を潤滑油に添加することで摩耗・焼付きを防ぐ。これまで、著者らの研究室ではリン系<sup>1)</sup>および硫黄系<sup>2)</sup>極圧添加剤の化学吸着機構および会合体拡散機構<sup>3)</sup>の解明を進めてきた。他にも、代表的な極圧添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)やモリブデンジチオカーバメート(MoDTC)が挙げられる。これらはエンジンオイルなどの潤滑油添加剤として幅広く使用されており、金属表面に吸着し、トライボフィルムを形成することで優れた摩擦や摩耗低減効果を発揮することが知られている。しかし、しゅう動面における添加剤分子の化学反応など作用機構が未解明な部分も多く、産業用途にてトライボロジー性能を向上させる上での障壁となっている。

これまで実験アプローチにより、ZnDTP および MoDTC の挙動やトライボフィルムの性状などの解明が進められている<sup>4)</sup>。これら2つの添加剤を組み合わせた場合に摩擦低減効果が大きく変化すると報告もある<sup>5)</sup>。一方、シミュレーションによる研究では第一原理計算を用いたアプローチが多く、計算時間や系の大きさなどの制約から分子構造の経時変化・化学反応・電子授受の解析に取り組んだ研究はほとんどない。著者らは、主に分子動力学(MD)法を用いて、電子授受の観点から ZnDTP の新生面および酸化面での化学反応を解析してきた<sup>6)</sup>。引き続き本報では、MoDTC の反応ダイナミクス、基油中に ZnDTP と共存させた場合のトライボケミカル反応ダイナミクスを報告する。

## 2. 計算手法

MD シミュレーションでは元素数が多くなるほど組合せの数が飛躍的に増え、原子間ポテンシャルの準備が困難になる。ZnDTP や MoDTC は構成元素が多い(亜鉛・モリブデン・硫黄・リン・酸素・窒素・炭素・水素)ことから、原子間ポテンシャルの準備が極めて難しい分子と言える。そこで、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一百万倍以上も高速であることに加え、72 種類の元素およびその任意の組合せに対して適用可能であり、界面の電荷移動や化学反応を扱うことができる。全ての MD シミュレーションには、NNP を実装した「Matlantis<sup>TM</sup>」<sup>8)</sup>を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 MoDTC の化学反応ダイナミクス

はじめに、前報<sup>6)</sup>の ZnDTP と同様に、MoDTC 単一での化学反応ダイナミクスを解析した。鉄の新生面または酸化面をそれぞれ2枚重ねとし、その間に1分子の MoDTC を配置した。2枚の基板のうち1枚を固定し、他方に1GPaの面圧を与えた。温度300 K、刻み時間1 fs の条件で MD シミュレーションを行った。新生面の場合、分子の酸素原子が基板と接触すると同時に MoO<sub>2</sub> と MoS に分解した。その後、MoO<sub>2</sub> の酸素原子と鉄原子間で結合が形成された(Fig.1)。これに対し、酸化面では分子構造を保ったまましばらく吸着し、酸素・硫黄原子と鉄原子との結合が形成された。続いて、Mo-S 間の結合が切断される様子が観察された(Fig.2)。

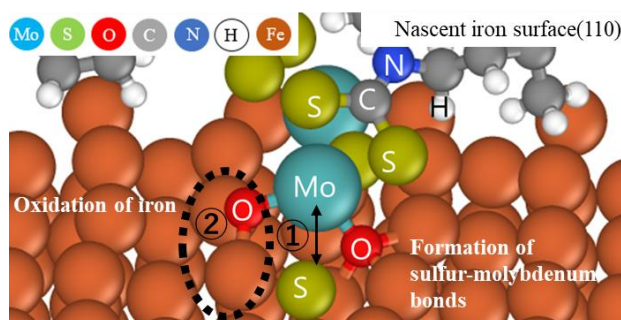


Fig.1 MoDTC adsorption structure on nascent iron surface.

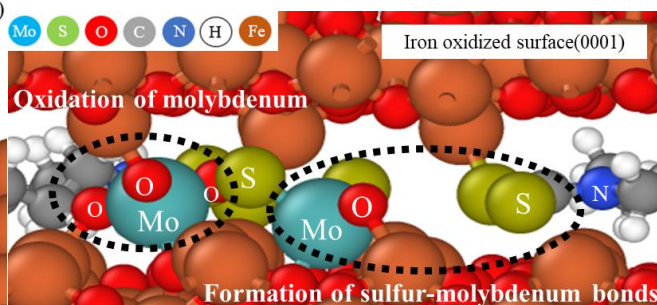


Fig.2 MoDTC adsorption structure on oxidized iron surface.

次に MoDTC と表面との電子授受を解析した。Fig.3 に示すように、新生面および酸化面における MoDTC の  $\text{Mo} \cdot \text{S} \cdot \text{O}$  原子からなる中心部位の電荷変化量を調べると、新生面の場合は分解反応が起こると同時に分子と表面間で著しい電子授受が起きた。これに対し、酸化面の場合は分子と基板間での電子授受は比較的穏やかであった。これは、新生面では電子授受による分解が生じていたのに対し、酸化面では電子授受による分解ではなく力学的な結合の破壊が生じていたことを意味する。以上より、MoDTC の分解反応に与える表面性状の影響を明らかにした。現在、生成物とトライボフィルムとの関係について詳細に検討している。

### 3.2 複雑系のトライボケミカル反応ダイナミクス

現実の潤滑油やしゅう動面においては、添加剤の周囲を基油がとりまいている。このようなリアルな状況を反映したシミュレーションは従来から求められていたものの、第一原理計算による化学反応解析は到底困難であり、単純系に置き換えるしかなかった。そこで、NNP のメリットを活かし、基油と添加剤が混在する系のトライボケミカル反応ダイナミクスのシミュレーションに挑んだ。具体的には、鉄新生面を 2 枚重ねとし、MoDTC、ZnDTP、基油を模した *n*-オクタンそれぞれ 10 分子を一定密度 ( $0.7 \text{ g/cm}^3$ ) となるようにランダム配置した。このモデルに対し、温度 300 K、刻み時間 1 fs で、面圧 0.5 GPa、すべり速度 100 m/s の条件で MD シミュレーションを行った(Fig.4)。結果、Fig.5(a)に示すように、鉄表面の近傍に存在する ZnDTP がまず吸着し、分解反応を生じた。具体的には、亜鉛原子を介した状態でチオリン酸が生じた。その後、もう 1 分子の ZnDTP が吸着し、同様に分解反応を生じた。これらの化学反応によって、チオリン酸基が 2 つの亜鉛原子にブリッジした化合物が生じた(Fig.5(b))。この化合物は様々な亜鉛組成を有するチオリン酸亜鉛の最小単位であり、実験的に知られたトライボフィルム<sup>9)</sup>の出発物質に相当すると考えられる。

Fig.4 Simulation model

### 4. まとめ

本研究では、MoDTC の化学反応ダイナミクスに対する表面性状の影響、また基油を含む複雑系のトライボケミカル反応ダイナミクスを明らかにした。今後、シミュレーション時間を延長するなどし、基油中での MoDTC、ZnDTP 両添加剤の吸着・反応ダイナミクスを検討する。これにより、ZnDTP と MoDTC の併用による相乗効果の全貌を明らかにしていく予定である。

### 文献

- 1) 本間・甲嶋・鷲津：リン酸エステル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）。
- 2) 荒木・甲嶋・石井・鷲津：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）。
- 3) 河北・石井・甲嶋・鷲津：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) C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, Th. Le Mongne, C. Esnouf, K. Inoue: MoS<sub>2</sub> single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate, *Tribol. Int.*, **31**, 12, 737-743 (1998).
- 5) 村木正芳・和田寿之:ZnDTP 共存下における有機モリブデン化合物の滑り摩擦特性，トライボロジスト, **38**, 10, 919-926 (1993).
- 6) 堀尾・名児耶・小野寺・鷲津: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 トライボロジー会議 2022 秋 福井。
- 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.
- 9) H. Spikes:The history and mechanisms of ZDDP, *Tribol Lett.*, **17**, 469-489 (2004).

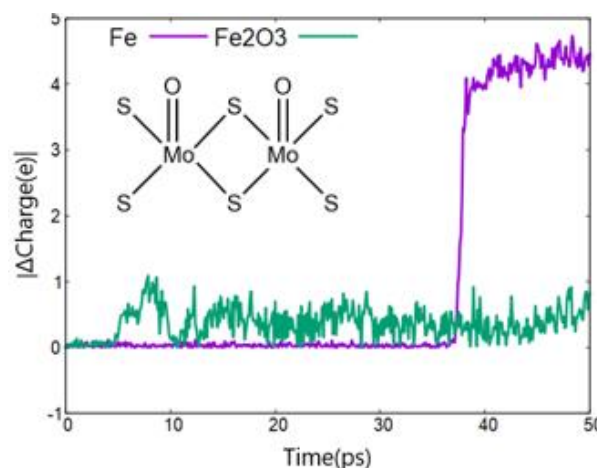


Fig.3 Charge transfer between central part of molecule and metal surface.

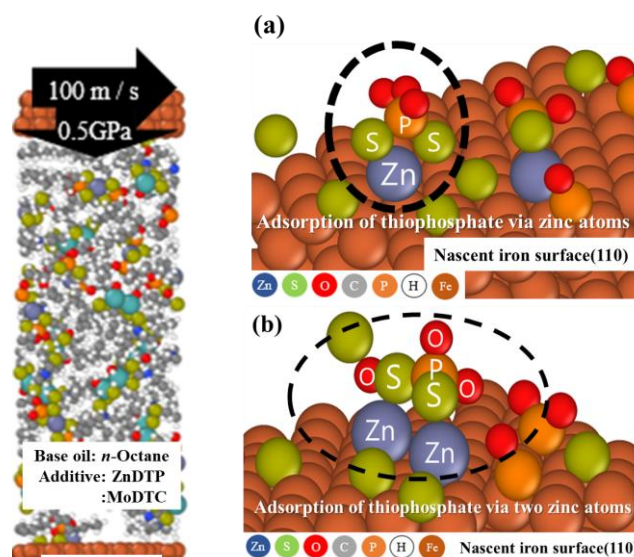


Fig.5 Snapshot of ZnDTP adsorption

(a) first and (b) second molecules  
(Carbon and hydrogen atoms are hidden)