

# ニューラルネットワーク分子動力学法に基づいた MoDTC 由来の非晶質膜からの MoS<sub>2</sub> 潤滑膜形成メカニズム解析

## Neural Network Molecular Dynamics Simulation Analysis of Molybdenum Disulfide Layer Formation Mechanism from Molybdenum Dithiocarbamate Derived Amorphous

東北大・金研（学）\*鈴木 千尋    東北大・金研（学）原 幸日    東北大・金研（学）細野 賢人  
 東北大・金研（学）東澤 卓弥    東北大・金研（学）横井 瑞穂    東北大・金研（学）川浦 正之  
 東北大・NICHe（非）蘇 怡心    東北大・金研（非）福島 省吾    東北大・金研（正）大谷 優介  
 東北大・NICHe（正）尾澤 伸樹    東北大・金研（正）久保 百司

Chihiro Suzuki\*, Yukihi Hara\*, Kento Hosono\*, Takuya Tozawa\*, Mizuho Yokoi\*, Masayuki Kawaura\*, Yixin Su\*\*,  
 Shogo Fukushima\*, Yusuke Ootani\*, Nobuki Ozawa\*\*, Momoji Kubo\*,\*\*

\*Institute for Materials Research, Tohoku University,

\*\*New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

### 1. 緒言

モリブデンジチオカーバメート(MoDTC)は潤滑油添加剤として古くから自動車エンジンなどの摺動部で使用されており、エネルギー損失の低減や摩耗減少による部品の長寿命化に貢献している。この摩擦低減メカニズムは MoDTC のトライボケミカル反応により形成される二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)膜に起因している<sup>1)</sup>。MoS<sub>2</sub> 膜は層間が弱いファンデルワールス力で結びついているため、層が容易にすべりやすく潤滑作用が発揮される。より優れた潤滑油添加剤の開発をするためには MoS<sub>2</sub> 膜形成メカニズムの解明が重要であるが、摩擦や化学反応が複雑に絡み合っているため実験によって直接観察を行うことが困難である。そのため、分子動力学法(MD)に基づいた原子スケールの摩擦シミュレーションによる解析が注目されている。

分子動力学法はポテンシャルエネルギーの計算手法によって分類することができ、密度汎関数理論に基づいた電子状態計算を行う第一原理分子動力学法(AIMD)と経験的ポテンシャルを活用する古典分子動力学法が存在する。AIMD は量子力学に基づいており電子状態まで計算を行うため精度は非常に高いが、計算コストも高いため数百程度の原子数と数十 ps 程度の時間スケールに制限されており、大規模な計算を行うことができない。一方、経験的ポテンシャルを用いる古典分子動力学法では大規模かつ長時間のシミュレーションが可能であるが、高精度な多元素間のパラメータ調整が困難である。近年、Neural Network Potential(NNP)と呼ばれる機械学習を用いて予測したポテンシャルエネルギーを基に MD シミュレーションを行う手法が注目を集めている。NNP を用いた MD シミュレーションでは AIMD に匹敵する精度を保ちながら AIMD よりも大規模なモデルを取り扱うことができる。

NNP を用いた我々の先行研究において、MoDTC を摺動することで MoS<sub>2</sub> 非晶質に近い構造が形成されることを報告している<sup>2)</sup>。そこで本研究では、ニューラルネットワーク分子動力学(NNMD)法を用いて、鉄の摩擦界面において MoS<sub>2</sub> 非晶質が MoS<sub>2</sub> 潤滑膜を形成する過程のトライボ化学反応プロセスの解析を行った。

### 2. 計算手法およびモデル

初めに、NNMD 法によって MoS<sub>2</sub> 非晶質を作成するために、MoS<sub>2</sub> 結晶の溶融および急冷の AIMD シミュレーションを行い、NNP を構築するための学習データを作成した。様々な条件下のデータセットを作成するために 3000–7600 K の範囲において溶融を行った。また、冷却過程は 300 K で行った。

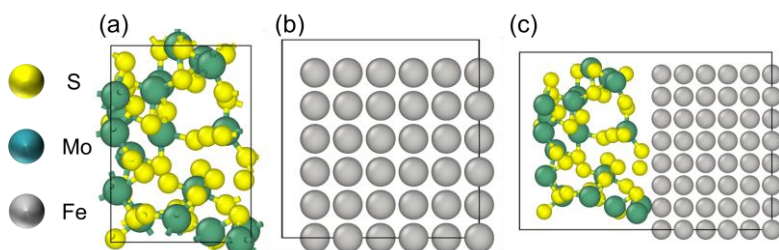


Fig. 1 AIMD simulation models. (a) Molybdenum disulfide amorphous, (b) bulk structure of alpha iron, and (c) (110) surface of alpha iron and molybdenum disulfide amorphous.

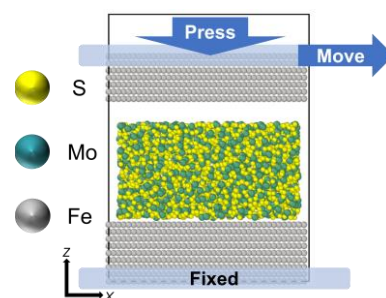


Fig. 2 Sliding simulation model of Fe/Fe interface with MoS<sub>2</sub> amorphous.

その後、AIMD で得られた構造、ポテンシャルエネルギー、及び原子間力を用いて学習させ NNP の構築を行った。機械学習モデルには局所的な構造からエネルギーの計算が可能な Allegro<sup>3)</sup>を用いた。NNMD による非晶質作成手順は Stefans らの報告を参考にして、結晶 MoS<sub>2</sub>を 5500 K で 100 ps 溶解させた後、溶解後の最終モデルを 300 K で 15 ps 冷却した<sup>4)</sup>。続いて、セル内に急冷後の非晶質を配置した構造(Fig. 1(a)),  $\alpha$ 鉄のバルクの構造(Fig. 1(b)),  $\alpha$ 鉄の(110)表面の構造に非晶質を配置した構造(Fig. 1(c))を用いて AIMD を行い摩擦シミュレーションを行うための学習データを作成した。本研究で用いた摩擦シミュレーションモデルを Fig. 2 に示す。(110)面を持つ $\alpha$ 鉄基板に挟まれた空間に MoS<sub>2</sub>非晶質を詰めた。セルサイズは 57.3 Å×56.8 Å×59.4 Å である。温度 300, 600 K において鉄基板に-z 方向に 1 GPa の圧力を加えながら 100 m/s の速度で x 方向へ摺動させることで摩擦シミュレーションを行った。シミュレーションには当研究室で開発した NNMD プログラム Laich+を用いた。

### 3. 結果および考察

NNP を用いて摩擦シミュレーションを行った。Figure 3 にそれぞれ温度 300 K, 600 K において 1 GPa の荷重を与え 500 ps の摺動を行った後のスナップショットを示す。その結果、どちらの温度においても MoS<sub>2</sub> 膜の形成が確認された。300 K では上部に MoS<sub>2</sub> 膜が 1 層形成され、下部と分離した構造が確認されたのに対して、600 K では 3 層に別れた MoS<sub>2</sub> 膜の形成が確認された。これは、温度が上昇したことで非晶質が結晶に変わるためのエネルギー障壁を超えやすくなり、MoS<sub>2</sub> 膜の形成が促進されたためであると考えられる。また、Fig. 4 は 300 K および 600 K における摺動時間と MoS<sub>2</sub> 膜を構成する Mo の数との関係を示した図である。ここで、MoS<sub>2</sub> 膜を構成する Mo とは 6 つの S と結合した Mo 原子、かつその S 原子が 3 つの Mo と結合しているものとして定義した。図より、600 K の方がより多くの MoS<sub>2</sub> 膜が形成されていることが明らかになった。

Figure 5 は各温度における摺動時間と摩擦力の関係を示した図である。図より、摺動するとともに摩擦力が小さくなっており、MoS<sub>2</sub> 膜形成によって鉄表面が低摩擦になったと考えられる。また、400 ps から 500 ps までの摺動時間における摩擦力の平均をとると 600 K の方が小さくなっていた。

以上のことから、MoS<sub>2</sub> 非晶質を摺動することで MoS<sub>2</sub> 膜が形成され、摩擦力の減少が確認された。また、600 K においては 3 層に別れた MoS<sub>2</sub> 膜の形成が確認された。

### 4. 結言

MoDTC 由来の非晶質膜から MoS<sub>2</sub> 潤滑膜が形成されるメカニズムを解明するために、NNP を用いた分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行った。その結果、非晶質を摺動することで MoS<sub>2</sub> 膜が形成されることが明らかになった。また、600 K においては 3 層に別れた MoS<sub>2</sub> 膜の形成が確認された。講演では温度以外の条件を変えて行った摩擦シミュレーションの結果および MoS<sub>2</sub> 膜形成メカニズムの解析結果についても報告する。

### 文献

- 1) J. M. Martin, C. Donnet, Th. Le Mogne, Th. Epicier: Superlubricity of molybdenum disulphide, Phys. Rev. B, **48** (1993) 10583-10586.
- 2) 細野ら, MoDTC 摩擦低減剤の添加による鉄界面における摩擦低減メカニズムのニューラルネットワーク分子動力学シミュレーション解析, トライボロジー会議 2024 春, E21
- 3) A. Musaelian, S. Bätzner, A. Johansson, L. Sun, C. J. Owen, M. Kornbluth & B. Kozinsky: Learning local equivariant representations for large-scale atomistic dynamics, Nat. Commun., **14** (2023) 579-593.
- 4) S. Peeters, G. Losi, P. Restuccia, M.C. Righi: Unraveling the mechanism to form MoS<sub>2</sub> lubricant layers from MoDTC by ab initio simulations, Appl. Surf. Sci., **12** (2022) 154880.

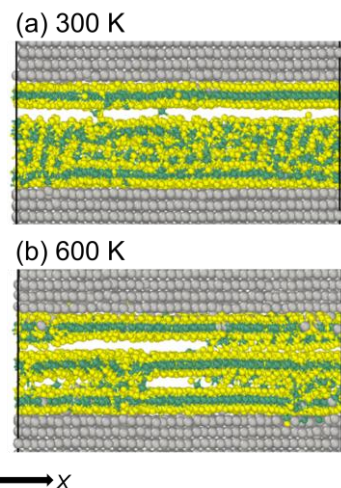


Fig. 3 Snapshots of the Fe/MoS<sub>2</sub>/Fe sliding simulation at 500 ps. (a)  $T = 300$  K, (b)  $T = 600$  K

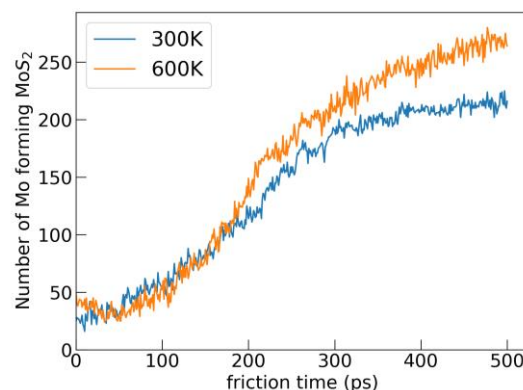


Fig. 4 Time variations of number of Mo atoms forming MoS<sub>2</sub> film forming.

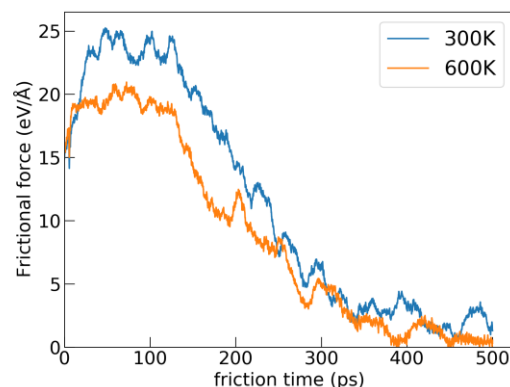


Fig. 5 Time variations of frictional force obtained from Fe/MoS<sub>2</sub>/Fe sliding simulation.