

# せん断力によって誘起される MoS<sub>2</sub> の結晶化プロセスの ニューラルネットワーク分子動力学シミュレーション

## Neural Network Molecular Dynamics Simulation of MoS<sub>2</sub> Crystallization Process Induced by Shear Force

東北大・金研（学）\*鈴木 千尋 東北大・金研（学）原 幸日

東北大・金研（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\*, 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

自動車のエンジン部における摩擦によって生じるエネルギー損失は、投入エネルギーの 5~10% を占める<sup>1)</sup>。こうした摩擦損失を低減するためエンジン部にはモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) (Fig. 1) 潤滑油添加剤が使用されている。MoDTC はエンジン部において摩擦や熱によるトライボ化学反応により二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) 結晶を形成する。MoS<sub>2</sub> 結晶は層状構造を持ち、層間が緩い結合で結びついているため互いに滑りやすく、エンジン部の摩擦損失低減に寄与している。しかし、MoDTC がどのようなプロセスを経て MoS<sub>2</sub> 結晶を生成しているかは未解明であり、多くの研究がなされている。Khaemba らはラマン分光法による解析から次のような説を提唱している<sup>2)</sup>。初めに、MoDTC の C-S 結合がせん断応力により切断され、MoS<sub>x</sub> 非晶質を形成する。その後、MoS<sub>x</sub> 非晶質に対してさらにせん断応力が加わることで MoS<sub>2</sub> 結晶に変化する。しかし、実験による解析では MoS<sub>x</sub> 非晶質から MoS<sub>2</sub> 結晶へ変化する形成過程の原子スケールの解析は困難である。これは、トライボ化学反応が摩擦や化学反応が絡み合った複雑な反応であることが影響している。そのため、分子動力学法 (MD) を用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有効である。

我々はこれまでにニューラルネットワーク分子動力学 (NNMD) 法を用い、Fe の摩擦界面において MoDTC の C-S 結合が摺動により切断され、Mo、S、O を含む非晶質を形成することを報告した<sup>3)</sup>。この結果は先述した MoS<sub>2</sub> 結晶形成過程の一説とも一致している。しかし、この報告では MoS<sub>2</sub> 結晶の形成までは確認することができなかった。そこで、本研究では MoS<sub>2</sub> 結晶形成過程の中間体と考えられる Mo、S、O を含む非晶質に着目し、NNMD 法を用いて MoDTC 由来の非晶質から MoS<sub>2</sub> 結晶が形成される過程の解析を行った。

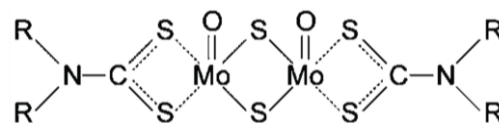


Fig. 1 Molecular structure of MoDTC.

### 2. 計算手法およびモデル

NNMD 法を使用した摩擦シミュレーションを行うために、AIMD シミュレーションによって学習データを収集した。具体的には、MoDTC 由来の 2 つの非晶質 (MoS<sub>2</sub>, MoSO) に対し、バルク構造 (Fig. 2(a), 2(b)) と、 $\alpha$  鉄の (110) 面上に配置した構造 (Fig. 2(c), 2(d)) を使って、AIMD シミュレーションを行った。これらの学習データを用いて NNP を構築した。NNMD 法による非晶質の作成手順は Stefans らの報告を参考にし、結晶 MoS<sub>2</sub> を 5500 K で 100 ps 溶解させた後、溶解後の最終構造を 300 K で 15 ps 冷却した<sup>4)</sup>。また、同様の手順を踏み Mo、S、O を含む非晶質を作成した。Figure. 3 は本研究で用いた摩擦シミュレーションモデルである。(110)面を持つ $\alpha$ 鉄基板に挟まれた空間に MoS<sub>2</sub> 非晶質 (Fig. 3(a)) と MoSO 非晶質 (Fig. 3(b)) を配置した。非晶質の組成比はそれぞれ Mo:S = 1:2, Mo:S:O = 1:1:1 とした。摩擦シミュレーションの条件は、温度 300 K、圧力 1 GPa、摺動速度 100 m/s とした。また、総原子数は 12032 個である。NNP モデルには Allegro<sup>5)</sup> を使用した。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。

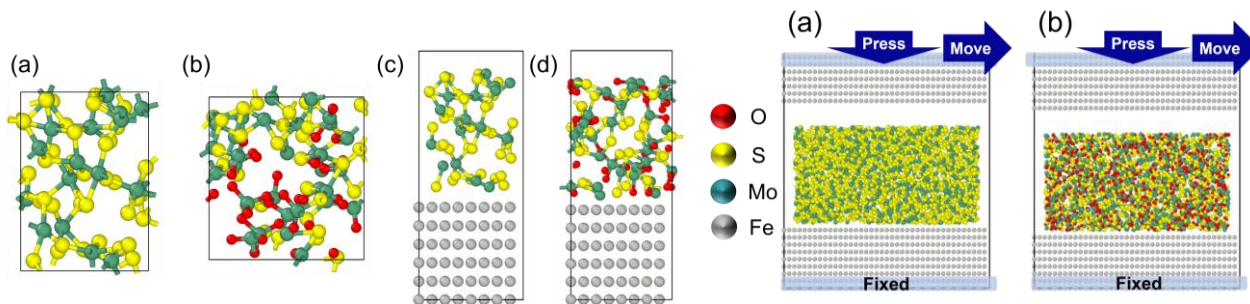


Fig. 2 AIMD simulation models. (a) MoS<sub>2</sub> and (b) MoSO amorphous, Fig. 3 Sliding simulation models of Fe/Fe interface with and (c) MoS<sub>2</sub> and (d) MoSO amorphous on (110) surface of  $\alpha$  iron. MoDTC derived (a) MoS<sub>2</sub> and (b) MoSO amorphous.

### 3. 結果および考察

初めに, NNMD 法を用いて MoS<sub>2</sub> 非晶質に対して摩擦シミュレーションを行った結果を記す. Figure. 4 は 300 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である. その結果, 摺動により MoS<sub>2</sub> 非晶質から複数の MoS<sub>2</sub> 結晶が形成される様子が確認された. Figure. 5 は摺動時間に対する MoS<sub>2</sub> 結晶を構成する Mo 原子の数, および S 原子の Fe 基板への吸着量(Fe-S 結合数)の変化を示す. ここで, MoS<sub>2</sub> 結晶を構成する Mo 原子は, 「6 つの S と結合した Mo 原子, かつその S 原子が 3 つの Mo 原子と結合しているもの」として定義した. Figure. 5 より, MoS<sub>2</sub> 結晶を構成する Mo 原子の数は S 原子の Fe 基板への吸着が完了した, 50 ps 以降に増加することが明らかになった.

続いて, MoSO 非晶質に対して摩擦シミュレーションを行った結果を記す. Figure. 6 は 300 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である. その結果, 摺動により MoSO 非晶質から MoS<sub>2</sub> 結晶が形成される様子は確認されなかった. Figure. 7(a)は摺動時間と Mo-O, Mo-S 結合の数の関係を示す. Figure. 7(a)より, 摺動とともに Mo-O 結合の数が増加しつつ, Mo-S 結合が減少しており, Mo 原子は S 原子よりも O 原子との結合を形成しやすいことが示された. 一方で, Fig. 7(b)は摺動時間と Fe-O, Fe-S 結合の数の関係を示す. Figure. 7(b)より, 摺動とともに O 原子は Fe 基板から解離し, S 原子は Fe 基板への吸着が進むことが明らかになった. これらの結果から, MoSO 非晶質の摩擦シミュレーションでは摺動が進むにつれて, S 原子の Fe 基板への吸着および O 原子の Mo 原子への結合が優先的に進行するため Mo-S 結合数が減少し, MoS<sub>2</sub> 結晶の形成が妨げられたと考えられる.

以上より, MoS<sub>2</sub> 非晶質においてはせん断応力による MoS<sub>2</sub> 結晶の形成が確認されたが, MoSO 非晶質では O 原子が優先的に Mo 原子と結合したため Mo-S 結合の形成が抑制されることが確認された.

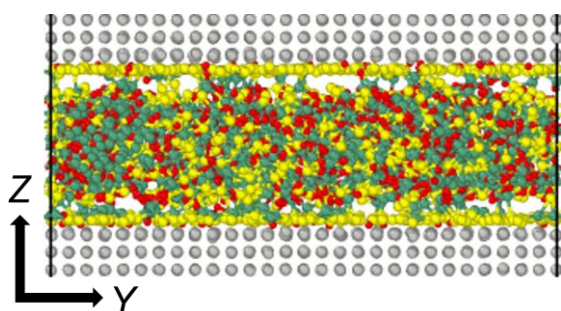


Fig. 6 Snapshot of the Fe/MoSO/Fe sliding simulation at 500 ps.

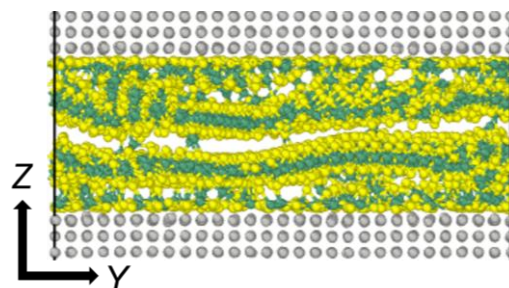


Fig. 4 Snapshot of the Fe/MoS<sub>2</sub>/Fe sliding simulation at 500 ps.

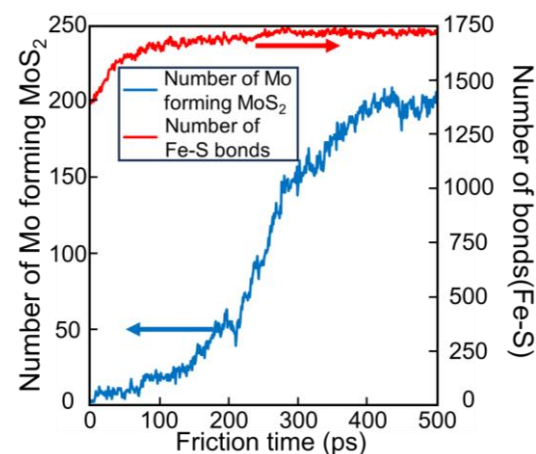


Fig. 5 Time variations of number of Mo atoms forming MoS<sub>2</sub> film and number of Fe-S bonds.

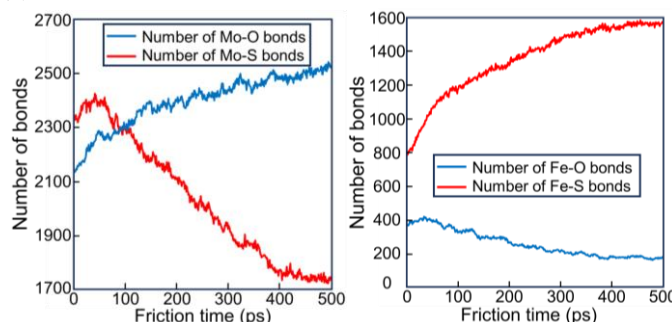


Fig. 7 Time variations of number of (a) Mo-O and Mo-S bonds, (b) Fe-O and Fe-S bonds.

### 4. 結言

NNMD 法を用いて MoDTC 由来非晶質の摩擦シミュレーションを行うことで MoS<sub>2</sub> 結晶形成メカニズムの解析を行った. その結果, MoS<sub>2</sub> 非晶質を摺動することで複数の MoS<sub>2</sub> 結晶の形成が確認された. 一方で, MoSO 非晶質の摺動シミュレーションにおいては S 原子の Fe 基板への吸着および O 原子の Mo 原子への結合が優先され, Mo-S 結合の形成が抑制されることが明らかになった.

### 文献

- 1) 小池: 進化するエンジントライボロジー, 公益社団法人自動車技術会, 6, 3, (2016) 3.
- 2) D. N. Khaemba, A. Neville, A. Morina: New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkylthioCarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study, RSC Adv., 6 (2016) 38637.
- 3) 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
- 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., 606 (2022) 154880.
- 5) A. Musaelian, S. Batzner, 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.