

# 汎用原子レベルシミュレータと粉末 XRD 実測データの連成による ウレア系グリース増ちょう剤の分子結晶構造推定

Molecular Crystal Structure Estimation of Urea Grease Thickener  
by Combining the Versatile Atomic-Level Simulator and Powder XRD

ENEOS HD (正) \*田中 悠太 ENEOS HD (正) 堀尾 巴人 ENEOS HD (非) 佐野 孝 ENEOS HD (非) 川見 洋一郎

ENEOS (正) 緒方 壘 ENEOS (正) 酒井 一泉

Yuta Tanaka\*, Tomohito Horio\*, Takashi Sano\*, Kawami Yoichiro\*, Rui Ogata\*\*, Kazumi Sakai\*\*

\*ENEOS Holdings, Inc., \*\*ENEOS Corporation

## 1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、自動車の電動化や風力発電機の普及が進められている。これらの機械の一部はグリース潤滑されており、グリースの性能を高めることによる省エネルギー化や長寿命化、更には普及促進が期待される。グリースは網目状に絡まった増ちょう剤繊維に基油が保持されており、性能向上には繊維の網目構造、並びに、それを構成する増ちょう剤繊維の力学特性を理解することが重要である。増ちょう剤繊維やその分子結晶構造に関する研究例<sup>1)</sup>はあるが未解明な点も多く、また、計算による微視的特性の解析は検討の余地が残されている。

分子結晶構造は化合物の性質と強い相関があり、その推定方法の開発は実験・計算両面で精力的に行われてきた。しかし、分子結晶構造の自由度の高さを一つの理由に、計算による安定構造予測手法<sup>2,3)</sup>を適用した場合でも、粉末 X 線回折 (PXRD) スペクトルによる構造解析手法を適用した場合でも、構造同定の成功率は高くない。さらに、増ちょう剤のような結晶性の低い材料は、ブロードな PXRD スペクトルしか得られないことが多く、構造推定の難易度は非常に高い。近年、本課題の解決策としてデータ同化技術<sup>4)</sup>が注目されている。本技術は、シミュレーションと実験データを組み合わせることで、結晶構造推定の効率化を可能にする。今までに無機結晶に対する本技術の有用性<sup>5)</sup>が報告されてきたが、報告者らの知る限り分子結晶への適用報告はまだない。このような背景のもと本研究では、続く力学計算<sup>6)</sup>の構造モデリングを一つの目的に、データ同化技術をベースとした分子結晶構造推定手法を開発し、増ちょう剤の結晶構造推定を行った。

## 2. 手法

### 2.1 計算対象と分析データ

本研究では、高い耐熱性や耐せん断性を有するジウレア系グリースの構造推定を試みた。具体的には、Fig. 1 に記すシクロヘキシルアミン (CHA) ジウレアとオクタデシルアミン (ODA) ジウレアの二種である。構造推定効率化のために用いた実験 PXRD を Fig. 2 に載せる。なお、これらの PXRD はヘキサン洗浄後のグリースを乾燥させたサンプルを分析することで取得した。

今回、分子シミュレーションには、汎用原子レベルシミュレータ Matlantis<sup>TM</sup> <sup>7)</sup>を用いた。本ソフトで利用可能な Preferred Potential (PFP) <sup>8)</sup>と呼ばれるニューラルネットワークポテンシャルを使うことで、高速性と高精度を両立した計算が可能となる。

### 2.2 データ同化をベースとした分子構造推定の流れ

開発した結晶構造推定手法の概略図を Fig. 3 に示す。この図の通り、本手法は 3step で構成される。1<sup>st</sup> step では、構造同定がなされている類似分子の分子結晶構造をもとに初期構造を作成する (Fig. 3 (a))。この step を経る事で探索の自由度を大きく減らすことができる。2<sup>nd</sup> step では、候補構造のスクリーニングを行う (Fig. 3(b))。ここでは最初に、1<sup>st</sup> step で作成した構造をベースに格子定数と角度を変え、200 以上の類似構造を生成する。続いて、それぞれの構造から NPT アンサンブルで分子動力学 (MD) 計算を  $3 \times 10^9$  秒行い、実験 PXRD (Fig. 2) に近い構造を抽出する。最後に 3<sup>rd</sup> step では、データ同化技術を用いて構造安定性と実験整合性を両立する分子結晶構造の探索を実施する (Fig. 3(c))。データ同化計算では MD の各時間ステップで原子を動かす際、従来の原子にかかる力に加え、実験 PXRD との一致度に比例する大きさの力を追加することで、実験と整合する安定な構造が得られる。

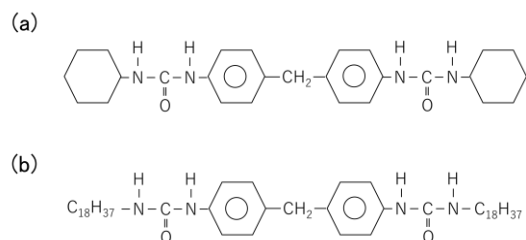


Fig.1 Target molecules for crystal structure predictions  
(a) CHA-Di-Urea and (b) ODA-Di-Urea.

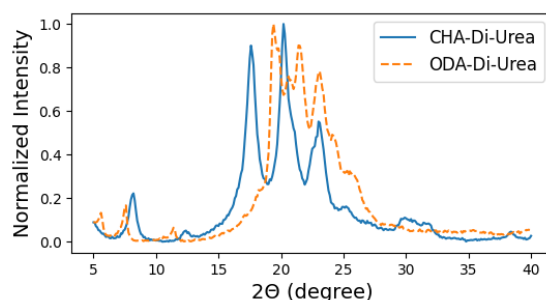


Fig. 2 Powder XRD pattern for urea greases.

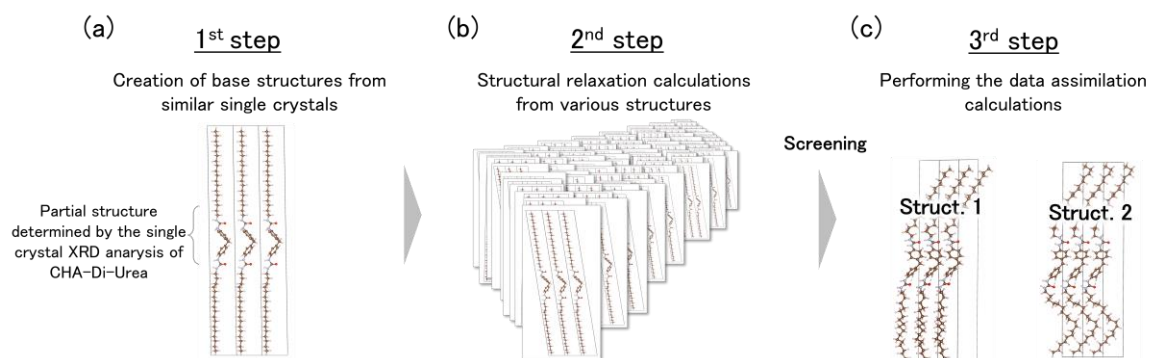


Fig. 3 Flow of the structure prediction using data assimilation technique.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 CHA ジウレアの結晶構造推定

開発したデータ同化手法により推定した CHA ジウレア分子結晶の PXRD と実験の PXRD を比較した結果を Fig.4 に載せる. 図より, 実験 PXRD と整合する構造が得られたことがわかる. また, 今回得られた構造は単結晶構造分析から推定された構造と類似の分子パッキングを有していることが確認できた. これらの結果は, 単結晶構造の CHA ジウレアとベンゼン洗浄後の乾燥した多結晶構造の CHA ジウレアが類似の構造である事を示している. この事は, CHA 単結晶分子構造で従来議論されてきた内容を, グリース中の増ちょう剤構造に適用する妥当性を向上させる結果である.

#### 3.2 ODA ジウレアの結晶構造推定

同じく Fig.3 の流れで推定した ODA ジウレア分子結晶の PXRD と実験 PXRD の比較結果を Fig.5 に示す. ここで, 推定構造は分子パッキングの違いから 2 つ確認されたため, (b)Struct1 と (c)Struct2 にそれぞれ示した. 図より, 両計算構造の PXRD 強度比は実験 PXRD の強度比と定性的に一致している事が確認できた. さらに, これらの PXRD ピーク位置は低角を含めて実験 PXRD 位置に整合している. また, これら 2 つの推定構造のエネルギー差はわずか 18.3kJ/mol であり, 大きな違いは確認されなかった. これらの結果に基づき, 今回計算に用いた PXRD のサンプルでは, Struct1 と Struct2 が共存していると考察した. 当日は, PXRD の各ピークと部分構造の対応関係についても議論する予定である.

### 4. まとめ

今回, データ同化技術をベースとした分子結晶構造推定手法を開発し, 実験 PXRD と整合する CHA ジウレアと ODA ジウレアの分子結晶構造推定に適用した. その結果, ベンゼン洗浄後の乾燥した多結晶構造の CHA ジウレアは単結晶 CHA ジウレアの構造に近いことが確認された. さらに, 実験 PXRD と整合する ODA ジウレア分子結晶構造を複数発見した.

このように実験と整合する分子結晶構造を本取り組みで獲得でき, 確度の高い増ちょう剤の力学計算が実施可能となった. グリースの性能まで議論を発展させるための力学計算の結果は堀尾ら<sup>6)</sup>の講演で報告する.

### 謝辞

CHA ジウレアの分子結晶構造同定にあたり, 単結晶合成とその解析を実施いただいた帝京科学大学 高谷光教授に深く感謝を申し上げます.

### 文献

- 1) 遠藤・木村・森内・八瀬・岡田: ウレア系グリース増ちょう剤 OUDM の構造解析, トライボロジスト, 35, 5 (1990) 343.
- 2) H. Goto, S. Obata, N. Nakayama & K. Ohta: CONFLEX. Conflex, Tokyo, Japan. <https://www.conflex.net>.
- 3) Hunnisset *et al.*: The Seventh Blind Test of Crystal Structure Prediction: Structure Generation Methods, J. Acta. Cryst. B80 (2024) 517.
- 4) N. Tsujimoto *et al.*: Crystal structure prediction supported by incomplete experimental data, Phys. Rev. Mater., 2 (2024) 053801.
- 5) 佐藤・常行: XRD 回折パターンを利用した水素データ同化分子動力学計算, 日本結晶学会誌, 64 (2022) 170.
- 6) 堀尾・入口・田中・佐野・緒方・酒井: ウレア系グリース増ちょう剤の応力ひずみ解析〜軽量機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション, トライボロジー会議 2025 秋・函館, 予稿集.
- 7) Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.
- 8) S. Takamoto *et al.*: Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements, Nat. Commun., 13 (2022) 2991.

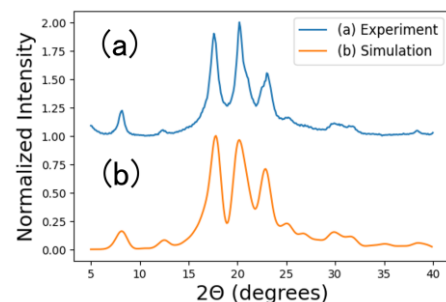


Fig. 4 PXRD comparison between (a) experiment and (b) simulation for CHA-Di-Urea.

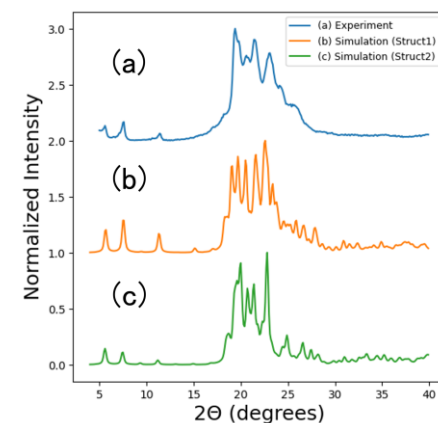


Fig. 5 PXRD comparison between (a) experiment and (b), (c) simulation for ODA-Di-Urea.