

MoDTC のトライボケミカル反応における共存分子の影響： 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

The influence of coexisting molecules on tribochemical reactions of MoDTC:
Neural network molecular dynamics simulation analysis

東北大・金研（学）*関田 将真 東北大・金研（学）沼田 拓樹 東北大・金研（学）鈴木 千尋
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

Shoma Sekita, Hiroki Numata, Chihiro Suzuki*, 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)(Fig. 1)は潤滑油添加剤として自動車エンジンなどの摺動部で使用されており、摩擦の低減に寄与している。このメカニズムはトライボケミカル反応による MoDTC から二硫化モリブデン(MoS_2)膜の形成に起因する¹⁾。より優れた潤滑油添加剤の開発にはこの化学反応プロセスの詳細な解析が求められているが、摩擦や化学反応が複雑に絡み合っているため、実験による直接的な観察は困難である。そのため、分子動力学法に基づく原子スケールの摩擦シミュレーションが必要とされている。

分子動力学法は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く電子状態計算を用いる第一原理分子動力学法(AIMD)と経験的ポテンシャルを用いる古典分子動力学法がある。AIMD は非常に高い精度で計算が可能であるが、計算コストが高いため扱える原子数は数百程度、時間スケールも数十 ps 程度に限定され、大規模なシミュレーションには不向きである。一方、古典分子動力学法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、多元素間のパラメータを高精度で調整することが難しいという課題がある。近年、ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)と呼ばれる機械学習を用いてポテンシャルエネルギーを予測し、それを基に分子動力学シミュレーションを行う手法が注目を集めている。NNP を用いたシミュレーションは、AIMD に匹敵する精度を維持しながら、AIMD よりも大規模なモデルを扱えるという利点がある。

NNP を用いた我々の先行研究では、MoDTC を摺動することにより MoDTC の硫黄原子と鉄原子が吸着し、MoDTC の C-S 結合が解離することによって $\text{Mo}_2\text{S}_6\text{O}_2$ が形成されることを報告している²⁾。しかし、実際の摩擦系では、MoDTC 以外にも水分子などが共存している。水分子は潤滑油添加剤の性能に影響を及ぼすことが知られており、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の場合、トライボフィルム形成を阻害することで摩擦耗量が増加することが報告されている³⁾。そこで、本研究では、ニューラルネットワーク分子動力学法(NNMD)を用いて MoDTC のトライボケミカル反応に対して水分子が与える影響を原子スケールで解析した。

2. 計算手法

NNP のモデルには Allegro⁴⁾を使用した。NNP に学習させるためのデータセットを作成するため、VASP⁵⁾により MoDTC(Fig. 2(a)), α 鉄のバルク構造(Fig. 2(b)), MoDTC と鉄表面が接触する摩擦界面(Fig. 2(c))の AIMD シミュレーションを行った。また、反応過程において摩擦界面で生じると考えられる分子についてもデータセットを作成した。

今回行った Fe/MoDTC+H₂O/Fe の摩擦シミュレーションモデルを Fig. 3 に示す。セルの大きさは $34 \text{ \AA} \times 89 \text{ \AA} \times 184$

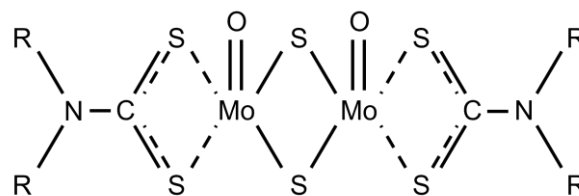


Fig. 1 Molecular structure of MoDTC.

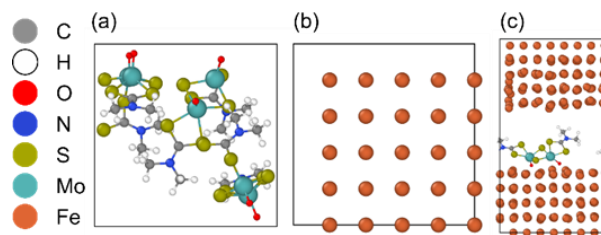


Fig. 2 Snapshots of training data. (a) MoDTC, (b) bulk structure of alpha iron, and (c) iron and MoDTC.

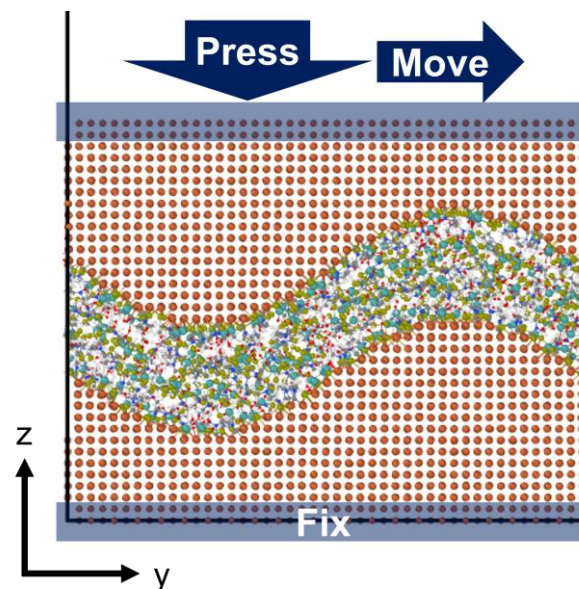


Fig. 3 Sliding simulation model of Fe/Fe interface with MoDTC and H₂O.

Å である。実際の摩擦における鉄基板の表面同士が接触する状況を考慮し、表面が正弦波状に加工された基板を上下に配置した。鉄基板間に 120 個の MoDTC と 240 個の水分子を配置し、温度は 300 K とした。また、水分子を含まない系についても同様にモデルを作成した。それぞれのモデルに対して、0.25 fs のタイムステップで $-z$ 方向に 1 GPa の圧力を加えながら、 y 方向に 100 m/s の速度で移動させ、摩擦シミュレーションを 375 ps 行った。

3. 結果および考察

作成した NNP を用いて摩擦シミュレーションを行い、反応による結合数の変化を調べた。摩擦前後において結合数の変化が大きかった原子ペアを Fig. 4 に示す。水分子を添加していない系と添加した系のどちらにおいても、摩擦による S-Fe 結合の増加と C-S 結合の減少が確認され、MoDTC が分解されて鉄基板に吸着することが確かめられた。また、水を添加した系では、水を添加していない系と比較して Mo-O 結合の数が増加しており、摩擦による Mo-O 結合のネットワーク形成が確認された (Fig. 5)。

Figure 6 に Mo-O 結合の生成プロセスを示す。鉄基板に吸着した $\text{Mo}_2\text{S}_6\text{O}_2$ 中の Mo 原子に水分子が近づき (Fig. 6(a)), Mo 原子と水分子が結合する (Fig. 6(b))。その後、水分子の水素原子が脱離することにより、Mo-O 結合が形成された。また、この際に脱離した水素原子は他の水分子と結合し、オキソニウムイオンを形成することが確認された (Fig. 6(c))。このように形成された Mo-O 結合中の酸素原子が摺動により他の Mo 原子と結合を作ることによって Fig. 5 に示すような Mo-O 結合のネットワークが形成された。この結果は MoO_3 の生成メカニズムの初期段階を示すものであると考えられるが、実験において、 MoO_3 はその硬さゆえに摩擦の原因と考えられている⁶⁾。したがって、MoDTC の摩擦系における水分子の添加は、 MoO_3 の形成を促進し、摩擦を助長させると示唆された。

4. 結言

MoDTC 由来の MoS_2 膜形成機構における水分子が与える影響を解析するために、NNMD に基づく摩擦シミュレーションを行った。その結果、摩擦過程において Mo 原子が水分子由来の酸素原子と Mo-O 結合を形成することが分かった。さらに、それらが摩擦によって合体することで Mo-O 結合のネットワークが形成されることが確認された。この一連の過程は MoO_3 の生成メカニズムの初期段階を説明するものであると考える。講演では Mo-O 結合のネットワーク形成量の定量評価についても議論する。

文献

- 1) J. M. Martin, C. Donnet, Th. Le Mogne, Th. Epicier: Superlubricity of molybdenum disulphide, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 10583.
- 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) Z. Ma, G. Zhang, L. Chen, Z. Geng, F. Wang: Tribological properties of diamond-like carbon films lubricated with water-emulsified engine oil, *Diamond Relat. Mater.*, 148 (2024) 11516.
- 4) 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) 579-593.
- 5) G. Kresse & J. Furthmüller: Efficient iterative schemes for ab initio totally-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169
- 6) 佐美佑馬, 本田知己, 葛西杜継, 三宅浩二, 自動車技術会論文集, 50, 5 (2019) 1242-1248

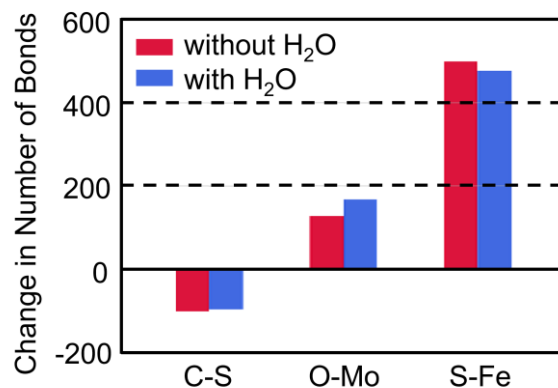


Fig. 4 Changes in the number of bonds.

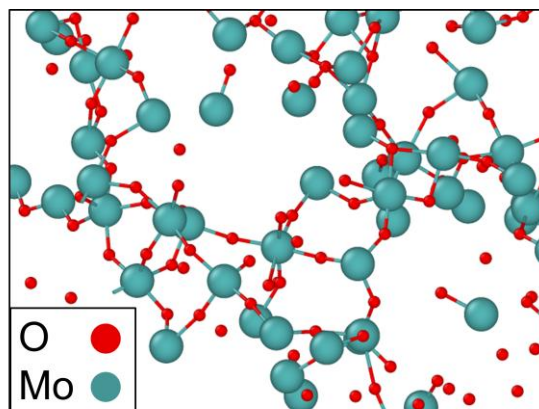


Fig. 5 Snapshot of the Mo-O bond network in Fe/MoDTC+H₂O/Fe model. Atoms except for O and Mo are not shown.

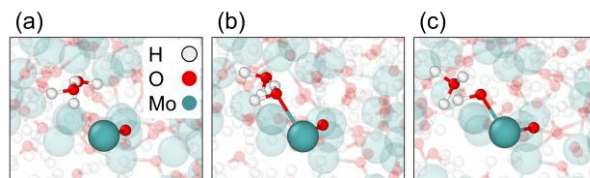


Fig. 6 Snapshots of Mo-O bond forming process. (a) Approach of H₂O molecules to Mo-O bond, (b) bonding between H₂O molecules and Mo atoms, and (c) dissociation of H atoms. Atoms except for H, O and Mo are not shown.