

## 統合化計算化学手法を用いたトライボケミカル反応ダイナミクスの解析

○小野寺 拓<sup>1</sup>, 奈良紗綾香<sup>1</sup>, 高橋周子<sup>1</sup>, 坪井秀行<sup>1</sup>, 古山通久<sup>1</sup>, 遠藤 明<sup>1</sup>, 久保百司<sup>1,2</sup>,  
Carlos A. Del Carpio<sup>1</sup>, Clotilde Minfray<sup>3</sup>, Martin Jean-Michel<sup>3</sup>, 宮本 明<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

<sup>2</sup> 科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

<sup>3</sup> Ecole Centrale de Lyon (36 avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex, France)

<sup>4</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

**【緒言】** 近年、ナノトライボロジー分野への計算化学手法の応用が数多く行われている。特に、境界潤滑下で起こるトライボケミカル反応機構の解明は実験的手法では困難であり、計算化学手法の適用が有効である。トライボケミカル反応の一例として、潤滑油添加剤の関与する反応が挙げられる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) は、自動車エンジンオイルの耐摩耗添加剤として広く用いられている。ZDDP は境界潤滑下でポリリン酸亜鉛を生じ、自然酸化鉄表面とトライボケミカル反応することで、鉄と亜鉛が混在する耐摩耗反応膜を形成する。しかし、ZDDP 基本骨格中の硫黄およびリンは自動車環境触媒を被毒する要因となる。従って、ZDDP に替わる無硫黄・無リン添加剤の開発が必要であり、その分子設計のためにはZDDPの関与するトライボケミカル反応機構を原子レベルで解明することが非常に重要である。本研究では、計算化学手法を用いて、リン酸亜鉛と自然酸化鉄表面のトライボケミカル反応ダイナミクスの解明を目的とした。

**【計算方法】** 計算には、当研究室で開発した分子動力学計算プログラムNEW-RYUDOを用いた。温度は353 K、積分時間は0.5 fsとし、原子間ポテンシャル関数にはイオン性結晶で汎用されるBMH型を用いた。

**【結果および考察】** 境界潤滑下で酸化鉄表面上にポリリン酸亜鉛が形成された状態を模擬するため、図1(a)に示す計算モデルを作成した。このモデルに対し、1,000,000 ステップの分子動力学計算を行った。このとき、下側鉄基板を固定、上側鉄基板を垂直下方向に1 GPaで加圧、水平方向に100 m/sで摺動させることにより、境界潤滑環境を再現した。

図1(b)に $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 界面近傍のFe, Zn, P原子の最大変位および500 ps経過後の垂直方向分布を示す。界面近傍のFe原子は、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 層へ顕著に拡散し、Zn原子についても $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層への拡散が観測された。図2のように、500 ps経過後にはFe原子が大きく上方へ拡散している様子が確認できる。またP原子はP-O-P鎖状構造を保持するため、わずかな変位となった。このFe, Zn原子の互いの層への拡散によって、広範囲にわたる分布ピークの重なりが生じた。これは境界潤滑下においてFeとZnの混在するリン酸塩;耐摩耗反応膜の生成を示唆しており、さらにX線光電子分光分析装置を用いた実験結果と一致した。本研究により、境界潤滑下でのポリリン酸亜鉛と酸化鉄表面とのトライボケミカル反応ダイナミクスの解明に成功し、実験では困難な原子レベルでの知見を得た。

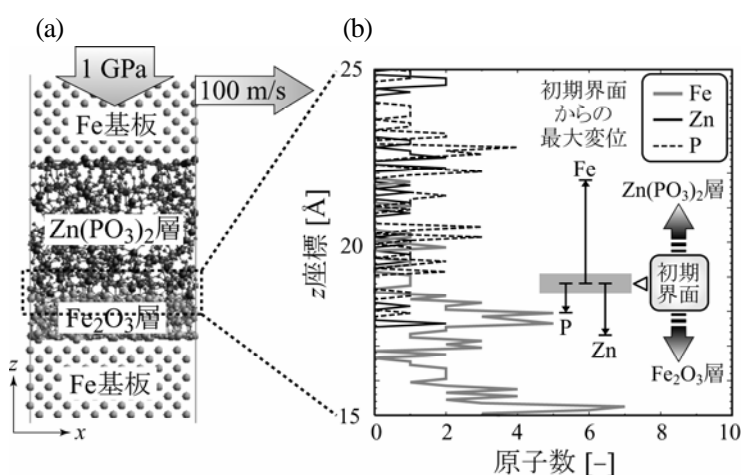


図1 (a)計算モデル, (b)500 ps後のFe, Zn, P原子の垂直分布

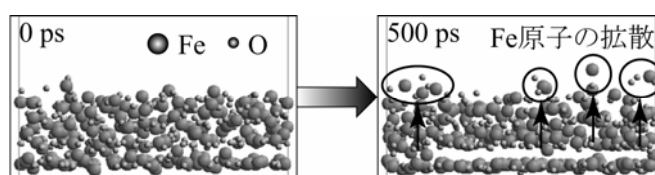


図2 0 ps および 500 ps における酸化鉄層のスナップショット