

## ハイブリッド量子／古典分子動力学法による金属酸化物粒子の

## 剪断場化学反応ダイナミクス

○小野寺 拓<sup>1</sup>、森田祐輔<sup>1</sup>、坪井秀行<sup>1</sup>、古山通久<sup>1</sup>、畠山 望<sup>1</sup>、遠藤 明<sup>1</sup>、高羽洋充<sup>1</sup>、久保百司<sup>1</sup>、  
Del Carpio Carlos A.<sup>1</sup>、Minfray Clotilde<sup>2</sup>、Martin Jean-Michel<sup>2</sup>、宮本 明<sup>1,3</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>Ecole Centrale de Lyon (36 avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex, France)

<sup>3</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】**自動車用エンジンオイルの添加剤として幅広く用いられているジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) は、鉄基板表面上にリン酸亜鉛のトライボケミカル反応膜を形成することで、境界潤滑下での摩擦を抑制する。この ZDDP 境界潤滑被膜による耐摩擦作用の本質は、基板表面に介在する硬い摩擦粉によるアブレシブ摩擦を抑制することにある[1]。しかし、これを構成する硫黄およびリンは自動車環境触媒を被毒するとして、ZDDP に替わる無硫黄、無リン添加剤の開発が強く望まれている。この課題達成のためには ZDDP 境界潤滑被膜の化学的性質・摩擦特性・摩擦抑制機構等に関する電子・原子レベルでの知見が必要である。本研究では、ZDDP 境界潤滑被膜によるアブレシブ摩擦の抑制機構に着目し、計算化学手法を用いた解析を行った。

**【計算方法】**計算には、当研究室で開発した古典分子動力学計算プログラム NEW-RYUDO を用いた。さらに、古典分子動力学計算の結果に基づき、大規模複雑系のトライボケミカル反応ダイナミクスを解明可能なハイブリッド量子／古典分子動力学計算プログラム Hybrid-Colors を用いて、量子論的に解析を行った。

**【結果と考察】**ZDDP境界潤滑被膜によるアブレシブ摩擦の抑制機構を解明するため、図 1(a)に示す計算モデルを作成した。ここで、潤滑被膜の中央内部には、摩擦粉を模擬した金属酸化物粒子( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配置した。まず、古典分子動力学法を用いて 353 K 下での金属酸化物粒子の挙動を解析した。図 1(b)に観察された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の挙動を示す。図より、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は時間の経過とともに剪断方向に伸びるように変形し、さらに粒子の一部が  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 層へ溶け込むダイナミクスが観察された。次に、金属酸化物粒子と  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 層間のトライボケミカル反応を量子論的に解析するため、粒子が変形した構造を用いてハイブリッド量子／古典分子動力学計算を行った。図 2 に Fe 原子と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子中の O 原子 ( $\text{O}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ) および  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  層中の O 原子 ( $\text{O}_{\text{Zn}(\text{PO}_3)_2}$ ) 間の結合次数の変化を示す。図より、計算開始時から Fe— $\text{O}_{\text{Zn}(\text{PO}_3)_2}$  間に新たな化学結合が形成され、約 0.9 ps において Fe— $\text{O}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  間の結合が解離したことが理解される。この結果は、Fe 原子が  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  層へ溶け込んだ後にリン酸鉄が形成されたことを示唆している。さらに部分状態密度の解析により、リン酸鉄の形成は Fe 3d 軌道と  $\text{O}_{\text{Zn}(\text{PO}_3)_2}$  2p 軌道の相互作用に基づくことが理解された。同様の解析により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  層中に溶け込まず、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  層との明確なトライボケミカル反応は観察されなかった。以上の結果から、ZDDP 境界潤滑被膜は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子をリン酸鉄として『消化』することでアブレシブ摩擦を抑制し、消化が起きない  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の場合にはアブレシブ摩擦が起こることが解明された。

**【参考文献】** [1] J. M. Martin, *Tribol. Lett.*, **6** (1999) 1-8.

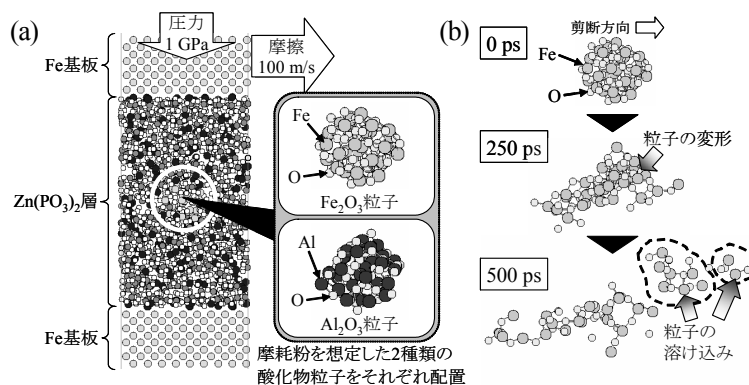


図 1(a) 計算モデル, (b)  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 層中での  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の挙動

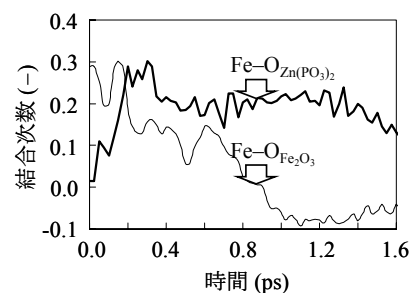


図 2 Fe— $\text{O}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  および Fe— $\text{O}_{\text{Zn}(\text{PO}_3)_2}$  間の結合次数の変化