

## 量子・古典ハイブリッド法を用いた自動車エンジンオイル添加剤の トライボケミカル反応シミュレーション

○小野寺 拓<sup>1</sup>、森田祐輔<sup>1</sup>、鈴木 愛<sup>2</sup>、Riadh Sahnoun<sup>1</sup>、古山通久<sup>1</sup>、坪井秀行<sup>1</sup>、畠山 望<sup>1</sup>、  
遠藤 明<sup>1</sup>、高羽洋充<sup>1</sup>、Del Carpio Carlos A.<sup>1</sup>、久保百司<sup>3</sup>、宮本 明<sup>2,1</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>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)

<sup>3</sup>東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-11-701)

**【緒言】** ジチオカルバミン酸モリブデン (MoDTC) は自動車エンジンオイル添加剤として幅広く使用される。MoDTCは摩擦界面にMoS<sub>2</sub>の境界膜を形成して低摩擦状態を実現する。MoDTCからMoS<sub>2</sub>境界膜が生じる化学反応プロセスに関して、金属新生面による触媒作用、剪断力などの分解反応を誘発する因子を含め詳細な反応メカニズムは明かではない。本研究では計算化学手法を用いてMoDTCの分解反応について検討した。

**【計算方法】** 計算には、当研究室で開発された量子・古典ハイブリッド法に基づくトライボケミカル反応シミュレータ[1]を用いた。

**【結果と考察】** 著者らの計算化学的検討[2]により、MoDTCは熱せられたエンジンオイル中において分解には至らずに結合異性体 (LI-MoDTC) の状態で存在することが明らかにされている。従って、MoDTCの分解反応は接触面において進行することが予測される。そこで、中間体としてのLI-MoDTCが金属表面に吸着し摩擦場におかれた環境での挙動を調べた。計算には、図 1(a)に示す2つのFe表面にLI-MoDTC層を配置したモデルを用い、すべり速度は 100 m/sとした。はじめにLI-MoDTCの分子構造を調べたところ、図 1(b)のように 100 fs後に2つのMo-O結合が解離した。このMo-O結合解離の理由を調べる目的で、分子の電子状態を解析したところ、反結合性分子軌道がMo、O原子近傍に局在化していること、Fe表面から分子に電子が移動したことが分かった。図 1(c)に示したMo-O結合エネルギーとMo、O原子の電荷の経時変化から、これら原子にFe表面から電子が供給されると結合エネルギーが正側に増加し、Mo-O結合が反結合性に転じたことが理解できる。以上より100 fsにおいて観察されたMo-O結合の解離は、Fe表面の触媒作用によって引き起こされたと結論づけられる。さらに摩擦が及ぼす影響を調べるためにすべり速度 0 m/sでの計算も行ったところ、100 fsまでのMo-O結合の挙動は図 1(c)と同様であった。しかし、300 fs後にはMo-O結合エネルギーがすべり速度 100 m/sの場合には 30.2 kJ/mol、0 m/sの場合には-52.1 kJ/molとなった。これより、非摩擦場では完全解離に至らなかったこと、つまり摩擦場においてのみMoS<sub>2</sub>境界膜の種:Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>分子が生成されることが理解される。本研究により、MoDTCの分解反応は金属表面の触媒作用、剪断による化学結合の引き離し作用の2つによって引き起こされることが明らかにされた。

**【参考文献】** [1] T. Onodera *et al.*, *J. Jpn. Soc. Tribol.*, **52** (2007) 488, [2] T. Onodera *et al.*, *Tribol. Online* (in press).

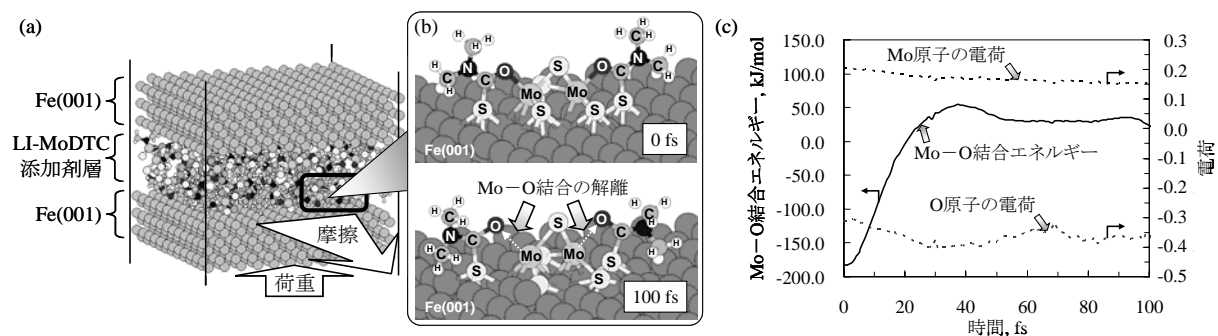


図1 (a) 計算モデル, (b) 0 fs, 100 fsにおけるモデル中のLI-MoDTC分子の構造, (c) LI-MoDTC分子中のMo-O結合エネルギーとMo, O原子の電荷の経時変化