

ハイブリッド量子分子動力学法に基づくトライボケミカル反応シミュレータの開発

Development of Tribochemical Reaction Simulator Based on Hybrid Quantum Chemical Molecular Dynamics Method

宮本 明 (Miyamoto Akira)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授



研究の概要

これまで独自に開発してきたシミュレータ群を統合化して、化学反応を含むトライボロジー現象の解明が可能で、トライボケミカル反応シミュレータ **Tribo-Colors** およびハイブリッド量子分子動力学プログラム **Hybrid-Colors** を開発し、これらを活用することで、電子レベルからのトライボロジー材料・トライボロジープロセスの理論設計を行う。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：ハイブリッド、量子分子動力学、トライボケミカル、シミュレータ

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー対策等の要請から、ナノトライボロジーに対する重要性が高まっている。ナノトライボロジー現象に関する実験研究も急速に進化し、トライボケミカル反応の電子レベルでの解明に対する要求が強くなってきた。特に、微小領域の過酷な環境下で起こるトライボケミカル反応を実験的に解明することは不可能に近く、化学反応と機械的摩擦現象の両方を扱わなければならない複雑性から、世界的に見てもトライボケミカル反応を解明可能な理論計算プログラムは皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では、申請者らが独自に開発してきた **SCF-Tight-Binding** 近似に基づく高速化量子分子動力学プログラム **Colors**、ナノトライボロジー現象解明のためのトライボロジーシミュレータ **TRIBOSIM** を統合化し、トライボケミカル反応ダイナミクスを解明可能なトライボケミカル反応シミュレータ **Tribo-Colors** を世界に先駆けて開発することを目的とする。さらに、開発したプログラムを活用することで、電子レベルからのトライボロジー材料・トライボロジープロセスの理論設計を行う。

3. 研究の方法

上記シミュレータ群の統合化により、新規なトライボケミカル反応シミュレータを開発する。

4. 研究の主な成果

トライボロジーシミュレータ **TRIBOSIM** と高速化量子分子動力学プログラム **Colors** を統合化することで、トライボケミカル反応ダイナミクスを解明可能なトライボケミカル反応シミュレータ **Tribo-Colors** の開発に成功した。さらに、化学反応に直接関与しない部分は古典分子動力学法で扱い、化学反応が起こる部分は **Colors** プログラムで扱うハイブリッド量子分子動力学プログラム **Hybrid-Colors** の開発を行った。この **Hybrid-Colors** プログラムに **TRIBOSIM** を統合化することで、ハイブリッド量子分子動力学法に基づくトライボケミカル反応シミュレータを開発することにも成功した。

本シミュレータをエンジンオイル用リン酸エステル系極圧添加剤であるリン酸トリメチルのトライボケミカル反応ダイナミクスの解明に適用した。計算モデルを図 1(a) に示す。鉄基板でリン酸トリメチルを挟み込み、上側の鉄基板を速度 100 m/s で強制移動させることにより摩擦条件を実現した。図 1(b) には、リン酸トリメチルの酸素原子と固体基板である鉄との結合次数の時間変化について、摩擦

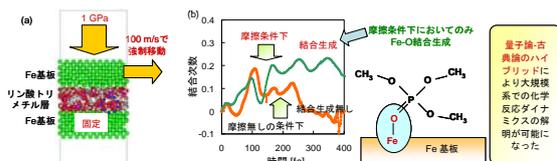


図 1 (a) シミュレーションのモデル図, (b) 摩擦なし条件下, 摩擦条件下でのリン酸トリメチルの酸素と Fe との結合次数の時間変化。

条件下と摩擦無し条件下で比較した結果を示す。図 1(b)から、摩擦条件下の場合のみ、鉄とリン酸トリメチルの酸素原子との結合が形成され、摩擦しない条件下では結合が形成しないことがわかった。これは、化学反応を扱いつつ機械的摩擦の効果をシミュレートすることに成功したことを意味する。また摩擦条件下で形成した Fe-O 結合については、性質の異なる 2 種類の結合（共有結合とイオン結合）が存在することが明らかとなった。このように、量子論により化学反応ダイナミクスを追跡し、かつ機械的摩擦が化学反応に与える効果を明らかにすることにはじめて成功した。

また、本シミュレータをエンジンオイル用摩擦調整剤であるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン(Mo-DTC)分子のエンジンオイル中での分解反応ダイナミクスの解明に適用した。エンジンオイルのモデル分子であるポリアルファオレイン(PAO)と Mo-DTC 分子よりなる計算モデルを構築し(図 2(a)), 実作動条件である 775K での分解ダイナミクスを追跡した。図 2(b)は例として Mo-S 結合および C-S 結合の解離を結合次数の時間変化から解析したものであり Mo-DTC 分子分解挙動のスナップショットも示した。この図のように Mo-DTC 分解が Mo-S 結合の解離とそれに続く SCN(CH₃)₂ 基の解離により進行することが解明された。他の結合についても解析を行い、解離した SCN(CH₃)₂ 基が酸素を攻撃し異性体を形成し、さらにこの異性体から Mo₂S₄ 分子とチオカルバミン酸に分解するダイナミクスを、量子論的にはじめて解明した。

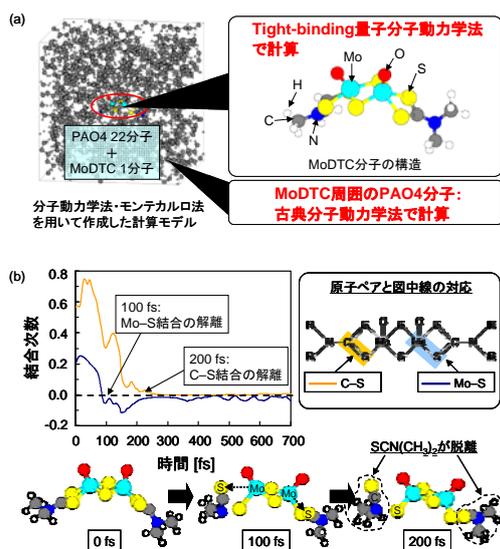


図 2 (a) シミュレーションのモデル図, (b) 773K での Mo-DTC 分子における Mo-S, C-S 結合次数の時間変化と分解反応ダイナミクスのスナップショット。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

平成 17 年度奈良で開催されたトライボロジー国際会議 Tribochem2005-Nara における研究代表者の発表において、本基盤研究で開発したシミュレータ群に関する講演を行ったところ、トライボロジー分野の実験研究では世界的に著名なリヨン工科大学・Martin 教授、ならびにトヨタ自動車の研究者に大きなインパクトを与え、これを契機に共同研究を行っている。このように、本基盤研究(S)の成果は、学問的・学術的にも大きなインパクトを与えると共に産業界にも多大なる影響を与えた。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

1. 小野寺 拓, 古山通久, 久保百司, 宮本明, 「量子分子動力学法に基づくトライボロジーシミュレータの開発とトライボケミカル反応ダイナミクスへの応用」, トライボロジスト, 52 (2007) 488-494.
2. M. Koyama, J. Hayakawa, T. Onodera, K. Ito, H. Tsuboi, A. Endou, M. Kubo, C. A. Del Carpio, and A. Miyamoto, "Tribochemical Reaction Dynamics of Phosphoric Ester Lubricant Additive by Using a Hybrid Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method", J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 17507-17511.
3. T. Masuda, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, E. Broclawik, and A. Miyamoto, "Development of Hybrid Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method and Its Application to Boron Implantation Process into Pre-Amorphized Silicon Substrate", Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) 2970-2974.
4. 久保百司, 坪井秀行, 古山通久, 宮本明, 「量子分子動力学法に基づく化学機械研磨プロセスシミュレータの開発」, 砥粒加工学会誌, 49 (2005) 366-369.
5. A. Rajendran, Y. Takahashi, M. Koyama, M. Kubo, and A. Miyamoto, "Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulation of Mechano-Chemical Reactions during Chemical Mechanical Polishing Process of SiO₂ Surface by CeO₂ Particle", Appl. Surf. Sci., 244 (2005) 34-38.

他 7 件, 招待講演 7 件, 学会発表 62 件
ホームページ等

<http://www.aki.che.tohoku.ac.jp>