

修士論文

ZnDTP 由来トライボフィルムのための
原子間ポテンシャル開発

2021 年 2 月 8 日提出

指導教員 泉 聡志 教授

37-196209 小林 森

目次

1	序論	9
1.1	研究の背景	10
1.2	先行研究	11
1.2.1	酸化鉄ポテンシャル.....	11
1.2.2	ZnDTP 由来トライボフィルム.....	11
1.3	研究の目的および手法.....	13
1.4	本論文の構成.....	14
2	研究で用いた計算手法.....	15
2.1	第一原理計算.....	16
2.2	分子動力学計算.....	18
2.3	原子間ポテンシャル.....	19
2.3.1	Lennard-Jones ポテンシャル	19
2.3.2	EAM ポテンシャル.....	19
2.3.3	Tersoff ポテンシャル	20
2.3.4	ReaxFF ポテンシャル.....	21
2.3.5	高本-熊谷ポテンシャル	21
3	Fe-O 系原子間ポテンシャル開発	24
3.1	緒言	25
3.2	原子間ポテンシャルの作成手法.....	26
3.3	ポテンシャルフィッティング	27
3.4	フィッティング結果.....	31
3.4.1	力とエネルギー.....	31
3.4.2	鉄単元系および酸化鉄の各種物性値について	33
3.5	得られたポテンシャルの特徴.....	35
3.6	鉄の酸化シミュレーション	40
3.7	本章の結論	44
4	O-P-Zn 系原子間ポテンシャル開発	45
4.1	緒言	46
4.2	ポテンシャルフィッティング	47
4.3	フィッティング結果.....	49
4.3.1	力とエネルギー.....	49
4.3.2	O-P-Zn 系の物性値	51
4.4	得られたポテンシャルの特徴.....	52
4.5	メタリン酸亜鉛のモデリング	55
4.6	メタリン酸亜鉛せん断解析.....	60

4.7	本章の結論	64
5	結論と今後の課題.....	65
5.1	結論	66
5.2	今後の課題	67
6	Appendix.....	69
6.1	得られたポテンシャルパラメータ(Fe-O).....	70
6.2	得られたポテンシャルパラメータ(O-P-Zn).....	73
6.3	Fe-O 系ポテンシャルの角度依存性.....	79
6.4	O-P-Zn 系ポテンシャルの配位数依存性.....	81
	謝辞	89
	参考文献	90

図目次

Fig. 1-1. Stribeck curve.....	10
Fig. 1-2. Schematic illustration of ideal metaphosphate structure.	12
Fig. 3-1. Snapshots of the bulk structures used for potential fitting.	28
Fig. 3-2. Snapshots of the surface structures used for potential fitting.....	28
Fig. 3-3. Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.....	32
Fig. 3-4. Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.	33
Fig. 3-5. Various structure's ΔE from cohesive energy of bcc iron in MD and DFT.	35
Fig. 3-6. Schematic illustration of $i-j-k$ Angle and r_{ij} , r_{ik}	36
Fig. 3-7. Angle dependence of bond-order on O-O-O angle with $r_{ij}=1.4 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	36
Fig. 3-8. Dependence of bond-order on O-O-Fe angle with $r_{ij}=1.4 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	37
Fig. 3-9. Dependence of bond-order on O-Fe-O angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	37
Fig. 3-10. Schematic illustration of O ₂ molecule bonding with iron surface.....	38
Fig. 3-11. Energy curve of O-O bond with bond-order 0.73	38
Fig. 3-12. Schematic illustration of O-O-Fe bond.	39
Fig. 3-13. Energy curve of O-O bond with bond-order=0.92.	39
Fig. 3-14. Snapshots of (a) initial simulation box (b) final oxidation film.	40
Fig. 3-15. Dependence of atomic ratio of iron on the distance from the surface.	41
Fig. 3-16. Dependence of charge in the oxide film on the distance from the surface.	41
Fig. 3-17. Dependence of density on the distance from the surface.	42
Fig. 3-18. Dependence of bond-order on Fe-O-O angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	43
Fig. 4-1. Snapshots of the structures used for O-P-Zn potential fitting.	48
Fig. 4-2: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.....	50
Fig. 4-3: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.	50
Fig. 4-4. Dependence of bond-order on O-P-P angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	52
Fig. 4-5. Dependence of bond-order on P-O-O angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	52
Fig. 4-6. Dependence of bond-order on O-Zn-P angle with $r_{ij}=2.1 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	53
Fig. 4-7. Charge comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.....	54
Fig. 4-8: Calculated model for bulk zinc metaphosphate.....	55
Fig. 4-9: Enlarged model for bulk zinc metaphosphate and O-P/O-Zn bond.	55
Fig. 4-10. Calculated partial RDF for amorphous Zn(PO ₃) ₂	57
Fig. 4-11. Calculated bond length distribution for Bridging Oxygen Phosphorus bond.....	57
Fig. 4-12. The O-P-O bond angle distribution function for amorphous Zn(PO ₃) ₂ .Dashed line: RMC[37] data.	58
Fig. 4-13. The P-O-P bond angle distribution function for amorphous Zn(PO ₃) ₂ .Dashed line: RMC[37] data.	58

Fig. 4-14. O-M-O bond angle distribution function for amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	58
Fig. 4-15: Calculated model for $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ shear analysis.	60
Fig. 4-16. Snapshots of the shear deforming simulation.....	62
Fig. 4-17. Dependence of BO/NBO on Sheared distance.	62
Fig. 4-18. Change in P-P bond coordination distribution with shearing simulation.	63
Fig. 6-1. Dependence of bond-order on O-Fe-Fe angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	79
Fig. 6-2. Dependence of bond-order on Fe-Fe-O angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	79
Fig. 6-3. Dependence of bond-order on Fe-O-Fe angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	80
Fig. 6-4. Dependence of bond-order on O-O-P angle with $r_{ij}=1.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	81
Fig. 6-5. Dependence of bond-order on O-P-O angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	81
Fig. 6-6. Dependence of bond-order on P-P-O angle with $r_{ij}=3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	82
Fig. 6-7. Dependence of bond-order on P-O-P angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	82
Fig. 6-8. Dependence of bond-order on O-O-Zn angle with $r_{ij}=1.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	83
Fig. 6-9. Dependence of bond-order on O-Zn-O angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	83
Fig. 6-10. Dependence of bond-order on O-Zn-Zn angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	84
Fig. 6-11. Dependence of bond-order on Zn-Zn-O angle with $r_{ij}=3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	84
Fig. 6-12. Dependence of bond-order on Zn-O-Zn angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	85
Fig. 6-13. Dependence of bond-order on Zn-O-O angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	85
Fig. 6-14. Dependence of bond-order on O-P-Zn angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	86
Fig. 6-15. Dependence of bond-order on P-O-Zn angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	86
Fig. 6-16. Dependence of bond-order on P-Zn-O angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	87
Fig. 6-17. Dependence of bond-order on Zn-O-P angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	87
Fig. 6-18. Dependence of bond-order on Zn-P -O angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	88

表目次

Table 2-1: Scale comparison of the methods of MD.....	18
Table 3-1. Experimental and DFT values for the properties of various iron crystal and iron oxides, compared with values predicted by proposed potential and Aryanpour's ReaxFF potential.	34
Table 4-1. Experimental and DFT values for the properties of various molecules, compared with values predicted by this proposed potential.	51
Table 4-2. Experimental values for the properties of $Zn(PO_3)_2$, compared with values predicted by proposed potential.	56
Table 6-1. Fe-O interatomic potential: Parameters for one element.	70
Table 6-2. Fe-O interatomic potential: Parameters for two elements.....	71
Table 6-3. Fe-O interatomic potential: Parameters for three elements.....	72
Table 6-4. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for one element.	73
Table 6-5. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for two elements(part1).....	74
Table 6-6. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for two elements(part2).....	75
Table 6-7. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for three elements(part1).....	76
Table 6-8. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for three elements(part2).....	77
Table 6-9. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for three elements(part3).....	78

1 序論

1.1 研究の背景

現代社会を支えるガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの内燃機関は、気筒内で燃料を燃焼させ熱エネルギーを運動エネルギーに変換する熱機関である。小型かつ高出力であることから自動車に搭載されているが、近年の環境問題から熱効率の向上や潤滑油の環境負荷低減が進められている。

内燃機関の摩擦が生じる摺動部においては一般に潤滑油が用いられる。油膜や摺動条件と摩擦係数の関係は一般に Stribeck 線図[1]として知られている。一般に、負荷が低く摺動速度の速いような系では摩擦面間に十分な厚さの油膜が存在し流体潤滑と呼ばれる。流体潤滑条件下では摩擦は潤滑油粘度に依存するため、低粘度化が進んでいる。

一方で、潤滑油粘度が低い場合や負荷や摺動速度が高い場合には Stribeck 線図の左側、混合潤滑ないし境界潤滑となる。この条件においては摩擦面間の固体接触が発生し、比較的高い摩擦係数となるほか、摩耗が発生する。しかし、潤滑油添加剤により摩擦面に形成されたトライボフィルムによって摩擦を低減可能であることが知られている。

摩擦および環境負荷の低減を実現するには、より低摩擦なトライボフィルムを形成する環境負荷の低い潤滑油添加剤が求められており、そのためにトライボフィルムによる摩擦低減のメカニズム解明が求められている。

また、摩擦面の *in situ* 分析が困難であるため、数値解析、特に原子の挙動を再現できる分子動力学法を用いた原理解明が求められている。

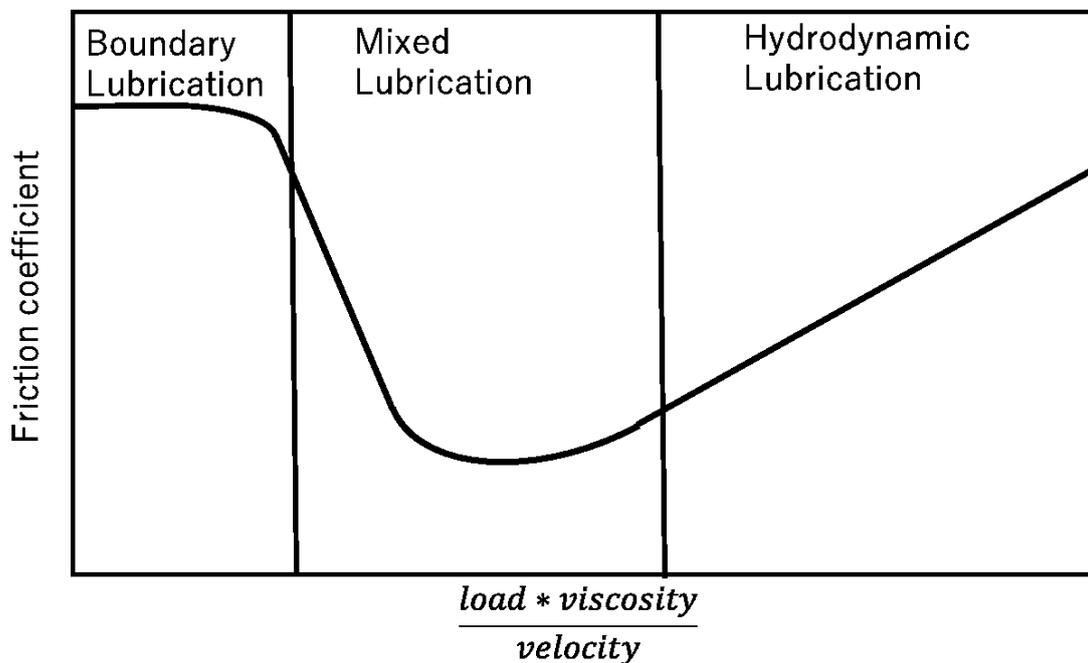


Fig. 1-1. Stribeck curve.

1.2 先行研究

まず、本研究においては摩擦面を再現するポテンシャルとして酸化鉄を再現するポテンシャルを作成した。この酸化鉄ポテンシャルに関してこれまでに行われてきた研究を酸化鉄ポテンシャルに示す。次に、これまでに行われてきた ZnDTP 由来トライボフィルムに関する研究について 1.2.2 に示す。

1.2.1 酸化鉄ポテンシャル

本節では分子動力学法を用いて酸化鉄のモデリングを行うために原子間ポテンシャルを作成した事例をいくつか挙げる。

これまでが開発された鉄及び酸素の原子間ポテンシャルとして、Byggmastar のポテンシャル[2]や Aryanpour のポテンシャル[3]がある。Byggmastar のポテンシャルは電荷を含まない bond-order 型ポテンシャルで、主に FeO (wüstite)の解析のために開発されており Fe₂O₃ (hematite)や Fe₃O₄ (magnetite)の解析には適さないとされている。

一方で、Aryanpour のポテンシャルは ReaxFF 関数型を用いており、水酸化鉄と水の反応解析のために開発された。ただし鉄酸化物の格子定数やエネルギーは合わせこまれており、表面酸化の解析にも用いられている[4]。この解析では bcc 鉄の酸化における外部電荷や面方位、酸化温度の影響について検討が行われた。

これまでの FeO 系ポテンシャルにおいては多様な酸化鉄の物性の再現性が乏しく、摩擦面としての酸化鉄表面を再現するポテンシャルが必要であると考えられる。

1.2.2 ZnDTP 由来トライボフィルム

本節では ZnDTP 由来トライボフィルムについてこれまで研究されてきた事例をいくつか挙げる。

まず、Ito らによる実験[5], [6]で、ZnDTP を含む潤滑油を用いて鉄や酸化鉄表面の摺動前後での TEM 画像や元素分析を行ったものがある。この実験により、ZnDTP によって形成されるトライボフィルムが 3 層からなることが報告された。最表面の 1 層は摺動の有無によらず形成される付着物からなる層であるのに対し下部 2 層は摺動によって形成され、特に最下層はリン酸鎖や亜鉛、鉄などの金属イオンからなるリン酸化合物であることが報告された。

次に、Ueda らの実験[7]により、摺動部の温度が比較的高い条件において長時間摺動するにつれ、基材付近の微細結晶部がより表面付近の部分へ広がり、アモルファス状だった構造が結晶化することが報告された。この結晶化はせん断応力及び熱によって促進され、この際に比較的長いリン酸鎖がせん断応力や熱によりちぎれて短い鎖に変化すると考えられている。このリン酸鎖の長さを示す指標として、BO/NBO が用いられる。BO とは Bridging Oxygen のことで、2 つの結合がそれぞれ別のリンとの結合でありリン酸鎖をつなぐような酸素のこ

とを言う。NBO とは Non Bridging Oxygen のことで、BO ではない酸素、すなわち1つのリンに対してのみ結合していたり、リンと亜鉛に結合したりしているような酸素のことを言う。リン酸鎖が無限につながった1本の鎖となったとき、Fig. 1-2 に示したような構造となる。リン酸1つについて見るとBOが1原子、NBOが2原子存在しBO/NBOは0.5である。一方で、すべてバラバラなリン酸イオンとなったときBOは存在しないので0となる。Uedaらの実験により、このBO/NBOが長時間の摺動で低下、結晶構造が生成されることが判明している。

一方で、このBO/NBOが摺動とともに大きくなるという報告もなされている。その一つとして、Dorghamらの実験[8]によると初期に0.2程度であったBO/NBOが長時間の摺動によって0.3程度へ上昇したという結果が報告されている。また、この実験においてはBO/NBOの変化に対してせん断応力が主たる要因ではない可能性について言及されており、酸化鉄表面の状況や水の存在などせん断応力や熱以外の要因により大きく左右される可能性を指摘している。

以上の研究においては摺動前後の元素分析や表面分析などによって摺動に伴うトライボフィルムの変化や反応などが検討されているが、実際の現象を観測できておらず実際に起きる現象や要因を特定しきれていないため、反応を再現可能な解析による原理解明が必要である。

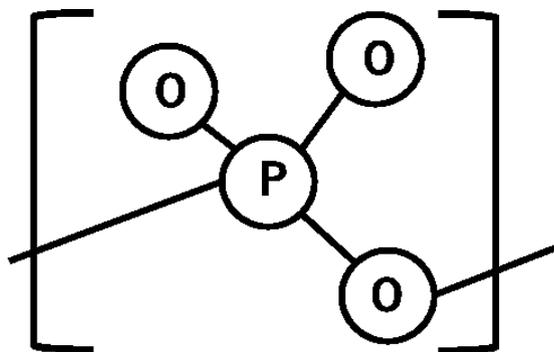


Fig. 1-2. Schematic illustration of ideal metaphosphate structure.

1.3 研究の目的および手法

本研究では、ZnDTP 由来トライボフィルムを分子動力学シミュレーションで再現する原子間ポテンシャルの開発を目的とする。

潤滑油添加剤としての ZnDTP は摺動面にトライボフィルムを形成し、摺動に伴う熱やせん断によって摺動面およびトライボフィルム内部で化学反応を起こし低摩擦、低摩耗となるとされる。本研究においては、ZnDTP 由来トライボフィルムのおおよその組成として $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を用いた。

これまでに、Sourial ら[9]や Minfray[10]ら、Tischendorf ら[11]によって固定電荷と角度項などからなる簡易なポテンシャルを用いてアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ についての解析が行われている。また、Onodera ら[12]により Tight-Binding 量子化学分子動力学法と古典分子動力学法を用いた解析も行われている。しかし、時間スケール空間スケールの限界及び化学反応の再現などを考慮すると、電荷移動型ポテンシャルによる古典分子動力学シミュレーションが必要であると考えられる。

また、トライボフィルムと接する摩擦面として酸化鉄を再現するポテンシャルも必要である。

そこで本研究では化学反応を扱うことのできる電荷移動型ポテンシャルを Fe-O 系及び O-P-Zn 系について作成し、鉄の表面酸化を模擬した解析と $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のせん断を模擬した解析を行った。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す.

第1章「序論」

本研究の背景, 従来の研究, および研究の目的を述べた.

第2章「研究で用いた計算手法」

本研究で用いた計算手法である第一原理計算と分子動力学計算について, 本研究に関する内容を説明する.

第3章「Fe-O系原子間ポテンシャル開発」

鉄及び酸素について分子動力学計算に必要な原子間ポテンシャルを開発し, 得られたポテンシャルの特徴について述べる. また, 作成したポテンシャルを用いた鉄の酸化シミュレーションを行い, 結果について考察する.

第4章「O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発」

酸素, リン, 亜鉛についてメタリン酸亜鉛の分子動力学計算に必要な原子間ポテンシャルを開発し, 得られたポテンシャルの特徴について述べる. また, 作成したポテンシャルを用いたメタリン酸亜鉛の摺動解析を行い, 結果について考察する.

第5章「結論と今後の課題」

本研究の結論と今後の課題について述べる.

2 研究で用いた計算手法

2.1 第一原理計算

密度汎関数理論に基づく第一原理計算(DFT: Density Functional Theory)とは、系におけるエネルギーや力の物性を電子密度から算出する解析手法である。

DFTにおいては、量子力学(第一原理)に基づいて静的な電子状態を求めるため、原子配置と原子種のみを与えることで物性値を得ることができる。具体的には、クーロン力により相互作用する原子核および電子に対してシュレディンガーの波動方程式を解く手法である。原子核と電子の数がそれぞれ K, N である系のハミルトニアンは以下のように表せる。

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^K \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \right) \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n<m}^K \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (2-1)$$

上の波動方程式を解くために様々な近似が用いられている。まず、原子核は電子に比べ非常に質量が大きいため、原子核には古典的な運動方程式を適用する(断熱近似)ことで電子の運動と分けて考えることができる。

次に、電子の運動について考える。水素原子以外の元素については電子が複数存在するため多体問題となり、自由度が電子の数×系の次元存在する。すなわち、電子数の3倍の次元を持った波動関数を解くことになる。このため、原子数の増加に対して計算量が発散し非常に単純な系しか解くことができない。

この問題を解決するため、各電子が相互作用するのではなく、電子すべてからなる場が存在し、各電子はその場からのみ力を受けるとする(1電子近似)。この場を $n(\mathbf{r})$ とすると、1電子のシュレディンガー方程式は以下の通りである。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2-2)$$

左辺のそれぞれの項は原子核の運動エネルギー、電子1個と全原子核とのポテンシャルエネルギー、電子1つと場とのポテンシャルエネルギー、交換相関ポテンシャル $V_{XC}[n(\mathbf{r})]$ である。これを Kohn-Sham 方程式という。この式から、電荷密度 $n(\mathbf{r})$ は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2-3)$$

となる。以上の式を電荷密度 $n(\mathbf{r})$ について収束計算する。このような計算を自己無撞着(セルフコンシステント)な計算法と呼ぶ。この計算によって電荷密度が得られるので物性値を得ることができる。この計算においては、電子数×3次元(×スピン次元)の波動方程式ではな

く, 3次元の電荷密度 $n(\mathbf{r})$ を解けば良いので計算量が大幅に削減され, スーパーコンピュータにおいては原子数 10^3 オーダーの系についての計算が可能である.

2.2 分子動力学計算

分子動力学法 (MD: Molecular Dynamics) とは, 系の原子に対してニュートンの運動方程式を適用し, 原子座標の時間発展を計算することで, 様々な物性や動的な反応の過程などを算出する手法である. 本来の原子間相互作用は前節の DFT 計算のように電子状態を計算することで得られるが計算量が非常に大きい. このため, 解析関数と経験的なパラメータを用いて力場を得ることで計算量を削減している. MD 計算のアルゴリズムは以下の通りである.

1. 原子の初期配置, 境界条件などのシミュレーションの初期条件を設定する.
2. 原子間力を計算する原子対を特定する (Book-keeping 法などが用いられる).
3. 原子間ポテンシャルにより原子間に働く力を計算する.
4. 速度 Verlet 法により微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を計算し, 原子位置を更新する.
5. 種々の物性値を計算し, 温度や圧力の制御などの制御を行う.
- 6.2. へ戻る.

DFT 計算と MD 計算の違いについては検証が行われており [13], 以下の表のとおりである.

Table 2-1: Scale comparison of the methods of MD.

Mechanics	Method	Number		
		of atoms	Time (ps)	Scalability
Quantum	Ab initio	10^3	10	$O(N) - O(N^3)$
Classic	Pair potentials (Lennard-Jones)	10^8	10^4	$O(N)$
Classic	Cluster functionals (Tersoff)	10^8	10^4	$O(N)$

2.3 原子間ポテンシャル

MD 計算を行う際に必要になるのが原子間ポテンシャルである。MD では原子間に発生するエネルギーを解析関数に近似することで原子に働く力を算出し、原子の運動を計算する。現在に至るまで多くのポテンシャル関数形が提案されてきた。しかし、どの元素についても、一元素の挙動をあらゆる条件下で再現するポテンシャルは作成されておらず、MD 計算を行う際は計算を行う系について重要な物性が合わせこまれたポテンシャルを再現する必要がある。

様々なポテンシャル関数形があるが、ここでは、代表的な二体間ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャル、多体ポテンシャルである EAM (Embedded Atom Method) ポテンシャル、 Tersoff ポテンシャルについて記す。また、本研究で用いる高本-熊谷ポテンシャルについて説明する。

2.3.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは、各原子間の距離のみに依存するポテンシャルであり、アルゴンやキセノンなどの希ガスのような最外殻が閉殻であるような元素のファンデルワールス力を良く表現する。また、高分子系ポテンシャルの要素としてもしばしば用いられる。一般的に用いられる(6,12)LJ 関数の形は、 i - j 原子間の距離を r_{ij} とし以下で与えられる。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \varphi(r^{\alpha\beta}) \quad (2-4)$$

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2-5)$$

ここで、 ϵ 、 σ はそれぞれ原子により変化するパラメータである。2 原子間の距離が近いときには反発、遠いときは吸着し十分離れているときは力が働かない。

Lennard-Jones ポテンシャルのような 2 原子間の距離のみからなるポテンシャルを、総称して 2 体ポテンシャルと呼ぶ。2 体ポテンシャルは計算負荷が少ないが、弾性定数などの物性値が正しく表現できない。これは 2 体ポテンシャルに角度依存性や配位数依存性などが含まれていないために起こる問題である。

2.3.2 EAM ポテンシャル

Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャルは、Daw と Baskes[14] によって提案された密度汎関数法に基づく原子間相互作用の表現手法であり、金属結合によく用いられる多体ポテンシャルの 1 つである。EAM ポテンシャルは計算量が二体間ポテンシャルと比べ、あまり変わらないのにも関わらず、金属の多対効果が考慮されており、2 体間の項に加えて、背景の電子密度による金属結合を表現する項が追加されている。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta (\neq \alpha)} V(r^{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha} F(\rho^{\alpha}) \quad (2-6)$$

$$\rho^{\alpha} = \sum_{\beta (\neq \alpha)} f(r^{\alpha\beta}) \quad (2-7)$$

ρ^{α} は背景電子密度とよばれ、周囲に存在する原子の距離から決定される電子密度の和となる。この項が配位数によるエネルギーの変化を表現している。表現式に含まれる格子定数や凝集エネルギーなどのパラメータは、実験値によって決定されるため半経験的手法と呼ばれている。

EAM ポテンシャルではV, F, fの3種類の関数の形状によって、例えば Finnis Sinclair ポテンシャルや MEAM ポテンシャルなどの様々な EAM 系ポテンシャルが提案されている。

2.3.3 Tersoff ポテンシャル

シリコンや炭素のような共有結合系は周囲の環境に応じて sp² 混成軌道や sp³ 混成軌道により結合状態が変化する。また配位数によって結合角が変化する。二体ポテンシャルではこの物性を再現することは難しく、よって Si 単元系および Si-C 系ポテンシャルでは様々な多体ポテンシャルが提案されている。そのうちの 하나가 Tersoff ポテンシャルである。Tersoff ポテンシャルは、ボンドオーダーに角度依存性の考え方を取り込み、Si や C についての多くの物性値に対してポテンシャルをあわせ込んでいる[15]。このような配位数や角度等の周囲の環境によって結合力が変化するポテンシャルは経験的ボンドオーダーポテンシャル (EBOP: Empirical Bond-order Potential) と呼ばれる。以下に Tersoff ポテンシャルの関数形を示す。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \phi^{\alpha\beta} \quad (2-8)$$

$$\phi^{\alpha\beta} = f_c^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) [V_R(r^{\alpha\beta}) - b^{\alpha\beta} V_A(r^{\alpha\beta})] \quad (2-9)$$

$$V_R(r^{\alpha\beta}) = A^{\alpha\beta} \exp(-\lambda_A^{\alpha\beta} r^{\alpha\beta}) \quad (2-10)$$

$$V_A(r^{\alpha\beta}) = B^{\alpha\beta} \exp(-\lambda_B^{\alpha\beta} r^{\alpha\beta}) \quad (2-11)$$

$$b^{\alpha\beta} = (1 + (\zeta^{\alpha\beta})^{\eta})^{-\delta} \quad (2-12)$$

$$\zeta^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} f_c^{\alpha\gamma}(r^{\alpha\gamma}) g(\theta) \exp(p(r^{\alpha\beta} - r^{\alpha\gamma})^q) \quad (2-13)$$

$$g(\theta) = a \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \right) \quad (2-14)$$

$$f_c(r^{\alpha\beta}) = \begin{cases} 1 & (r^{\alpha\beta} \leq R_1^{\alpha\beta}) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(r^{\alpha\beta} - R_1^{\alpha\beta})}{R_2^{\alpha\beta} - R_1^{\alpha\beta}} \right) \right] & (R_1^{\alpha\beta} < r^{\alpha\beta} < R_2^{\alpha\beta}) \\ 0 & (R_2^{\alpha\beta} \leq r) \end{cases} \quad (2-15)$$

Tersoff ポテンシャルはボンドオーダー項 b_{ij} を通して角度依存性 $g(\theta)$ や配位数を考慮することで結合の強さを変化することで多様な構造を表現できるポテンシャルとなっている。これにより、ダイヤモンド構造やグラファイト構造などの物性値（エネルギー、格子間距離、弾性定数）が精度良く再現されている。

2.3.4 ReaxFF ポテンシャル

化学結合とは、原子間で価電子の電荷移動が生じ安定化することである。van Duin[16]は電荷移動を明示的に取り入れ、結合の生成と開裂を記述することができる ReaxFF (Reaction Force Field) ポテンシャルを開発している。ReaxFF ポテンシャルは経験的ボンドオーダーポテンシャルの一種であり、Brenner ポテンシャルにはなかった分子間力やクーロン力を全ポテンシャルエネルギーに取り入れることで、非結合から単結合、二重結合、三重結合系へのスムーズな移行を実現している。以下に ReaxFF ポテンシャルの概形を示す。

$$E = \phi_{bond} + \phi_{over} + \phi_{under} + \phi_{val} + \phi_{tor} + \phi_{vdWaal} + \phi_{Coulomb} \quad (2-25)$$

左辺はそれぞれボンドオーダー項、過結合項、 π 結合項、結合角項、ねじれ角項、分子間力項、クーロン（電荷移動）項である。ReaxFF ポテンシャルでは、原子間および分子間に働くすべての相互作用を考慮し、それぞれの相互作用力の種類ごとに項を足し合わせる形をとっている。しかし、パラメータ数が非常に多いという欠点がある。

2.3.5 高本-熊谷ポテンシャル

本研究においては、遷移金属である鉄や、分子系の構造を取るリンや酸素を同時に扱う必要がある。このため、低配位数から高配位数まで再現性が高く、イオン結合と共有結合の変化を再現できる高本-熊谷ポテンシャル[13]を用いる。以下に高本-熊谷ポテンシャルの関数形を示す。

$$E = \sum_i \phi_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) \quad (2-26)$$

$$\phi_i^{Self} = \chi q_i + \frac{1}{2} \left[J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] q_i^2 \quad (2-27)$$

$$\phi_{ij} = \phi_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) + \phi_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + \phi_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) \quad (2-28)$$

$$\phi_{ij}^{ion} = \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + Cr_{ij} + D \right] \quad (r_{ij} < R_c) \quad (2-29)$$

$$\phi_{ij}^{Rep} = f_c(r_{ij}) \sum_m^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}) \quad (2-30)$$

$$\phi_{ij}^{Cov} = -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij}' \sum_m^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}) \quad (2-31)$$

ϕ_i^{Self} , ϕ_{ij}^{Ion} , ϕ_{ij}^{Rep} , ϕ_{ij}^{Cov} はそれぞれ*i*番目の自己エネルギー, *ij*間のイオン結合, *ij*間の反発力, *ij*間の共有結合を表わしている. e, ϵ はそれぞれ電気素量と真空における誘電率であり, $\chi, J, \gamma, \alpha, R_c$ はそれぞれ電気陰性度, クーロン反発力, 短距離原子間でのクーロン力の補正項, Wolfの方法によるカットオフ距離と短距離化の強さである. 高本-熊谷ポテンシャルの基本形は Tersoff ポテンシャルであり, ボンドオーダーがベクトル化されている. これにより, 異なる配位数における各依存性の変化を再現できる. 例えば, 高本らの研究においては, このベクトル化によって炭素の graphite 構造と diamond 構造における sp^2 結合と sp^3 結合の違いを表現した.

このベクトル化されたボンドオーダー b_{ij}' は以下の形で表わせる.

$$b_{ij}' = G \left[(g_1 + \zeta_{1ij}^{n_1})^{-p} + (g_2 + \zeta_{2ij}^{n_2})^{-p} \right]^{\frac{1}{2\sigma p}} \quad (2-32)$$

$$\zeta_{xij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r^{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp \left(p \left[(r^{ij} - Re_x^{ij}) - (r^{ik} - Re_x^{ik}) \right]^q \right) \quad (2-33)$$

以上の式に用いられた $n_1, n_2, \sigma, p, g_1, g_2, c, d, h, p, q, Re$ はポテンシャルパラメータである. G はボンドオーダーの最大値が1となるような規格化定数である. また, $n_1, n_2, \sigma, g_1, g_2, p$ については*ij*と*ji*の計算に別のパラメータを用いる. 本研究においては $q=1$ とした. またカットオフ関数 f_c および電荷の偏りにより共有結合が弱まる関数 f_q は以下のようなになる.

$$f_c(r^{ij}) = \begin{cases} 1 & (r^{ij} = 0) \\ \frac{\exp[-B_c(R_{c2} - r^{ij})^{-1}]}{\exp[-B_c(R_{c2})^{-1}]} & (0 < r^{ij} < R_{c2}) \\ 0 & (R_{c2} \leq r^{ij}) \end{cases} \quad (2-34)$$

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))} \quad (2-35)$$

$$N(q_i) = N^{Neutral} - q_i \quad (2-36)$$

ここで N^0 , $N^{neutral}$ はそれぞれ最外殻に収められる電子の数と価電子の数を表わしている。今回はフィッティングパラメータとした。また、Tersoffポテンシャルにおけるカットオフ関数 f_c は、カットオフ距離において二階微分が連続でないため、物性値が体積の変化に対し滑らかでない変化をする。高本は n 階微分が連続なカットオフ関数 f_c により、この問題を解決した。

3 Fe-O 系原子間ポテンシャル開発

3.1 緒言

MD 計算のためには, 対象となる現象に関わる原子の原子間ポテンシャルを事前に選定しておく必要がある. 本研究では ZnDTP 由来トライボフィルムおよび酸化鉄による摺動現象を対象とし, その解析のために前章で紹介した高本-熊谷ポテンシャルを選択した. しかし高本-熊谷ポテンシャルではトライボフィルムに存在する各元素のパラメータが作成されていない.

そこで本章では, 高本-熊谷ポテンシャルの関数型を用い, 酸化鉄についてポテンシャルパラメータの作成を行う. パラメータの作成については, MD によって得られる多数の構造について scf 計算を行い算出される物性値を再現する原子間ポテンシャルのパラメータを探索する高本らの手法[13]を用いた. なお分子動力学計算にはオープンソースの汎用古典分子動力学アプリケーションである LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[17]を, scf 計算には密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理電子状態計算ソフトウェアである PHASE[18][19]を用いた. 計算条件は基本的に k 点数 $2 \times 2 \times 2$, 波動関数カットオフ 36 Hartree とし, 擬ポテンシャルは GGA-PBE を用いた.

3.2 原子間ポテンシャルの作成手法

原子間ポテンシャルは関数形におけるポテンシャルパラメータを決めることで得られる。ポテンシャルパラメータの決定には、高本らの手法[13]を用いる。まず事前にあわせこむ構造について有限温度で MD 計算をおこない、原子位置と原子種のスナップショットを作成する。作成したスナップショットを用いて第一原理計算を行うことで、原子の凝集エネルギーや力を算出し、これを教師データとする。そしてこの教師データとのずれを最小化するようにポテンシャルパラメータを決定する。以下にポテンシャルパラメータ決定の具体的な手順を示す。

1. 初回のポテンシャルを決定する。本研究では高本-熊谷ポテンシャルの他元素のパラメータを流用した。
2. 上記のポテンシャルを用いて、様々な構造について分子動力学計算をおこない、スナップショットを作成する。
3. スナップショットについて第一原理計算をおこない、凝集エネルギーや原子に働く力、電荷などを算出し、これを教師データとする。
4. パラメータを動かしながら分子動力学計算をおこない、凝集エネルギーや原子に働く力、電荷などの物性値を算出し、教師データとのずれを評価する。この際、教師データ単位、物性値単位で重み付けされた値を用いて評価関数とする。この評価関数が最小化されるようにポテンシャルパラメータを決定する。
5. 4. で作成したポテンシャルを用いて再び 2. から 5. までの手順を繰り返し、教師データを十分再現できるようになるまで (教師データとのずれが十分小さくなるまで) 繰り返す。
6. 5. で十分教師データを再現するポテンシャルを得られた場合、実際の分子動力学計算で用いる系の物性値を算出し第一原理計算による値や実験値と比較しつつ実際の計算を行う。現象が再現できない場合再度フィッティングに戻る。

3.3 ポテンシャルフィッティング

本ポテンシャルにおいては酸化鉄の再現を目標として教師データを選定した。

鉄単元系として、基本的な α 鉄と γ 鉄を中心に格子定数を変化させたもの、熱振動させたもの、微小変形を加えたもの、表面を出した系を教師データとした。また、熔融鉄を供しデータとして加えた。これは角度依存性や配位数依存性について結晶でない構造を用い多様な状態を教師データとすることでポテンシャルのロバスト性が上がると考えられることによる。酸素の単元系としては、酸素分子および酸素原子からなるアモルファス構造を教師データとした。酸化鉄の教師データとしては、wustite, magnetite, hematite の各構造に加え鉄と酸素の界面、各種酸化鉄同士の界面、酸素と鉄のアモルファス構造を用いた。また、距離の異なる真空中 FeO 分子も教師データとした。なお、各種結晶の格子定数、弾性乗数、構造間のエネルギー差は実験値を教師データとした。また、FeO の両方を含む系については、真空中 2 原子分子以外の構造については電荷も教師データとした。電荷については、DFT 計算の結果得られた電荷密度分布から勾配を用いて各原子に属する電荷を分割するベーター電荷[20]を用いた。

最終的にフィッティングに用いた構造は約 530 構造、物性値は約 41000 個となった。

フィッティングには主に遺伝的アルゴリズム(GA)を用いた。エネルギーや力、電荷などの物性値について第一原理計算からのズレを評価する際、大きな力が原子に加わっているような不安定な構造や特定の物性値が支配的になることのないよう適宜教師データ単位あるいは物性値単位で重みを調整した。また、フィッティングの結果教師データとポテンシャルによる計算値の相関係数が力とエネルギーの両方について高い値となるよう適宜評価関数の重みを設定した。具体的には、力とエネルギーの評価関数の値が同程度かつ弾性定数や格子定数など他の要素よりも 1 桁大きなオーダーとなるように設定した。また、電荷がフィッティングの支配要因となることのないよう力やエネルギーの 25%程度の評価関数となる重みを設定した。上記の調整はフィッティングの途中、評価関数が特定の物性値が支配的になった場合にも実施した。

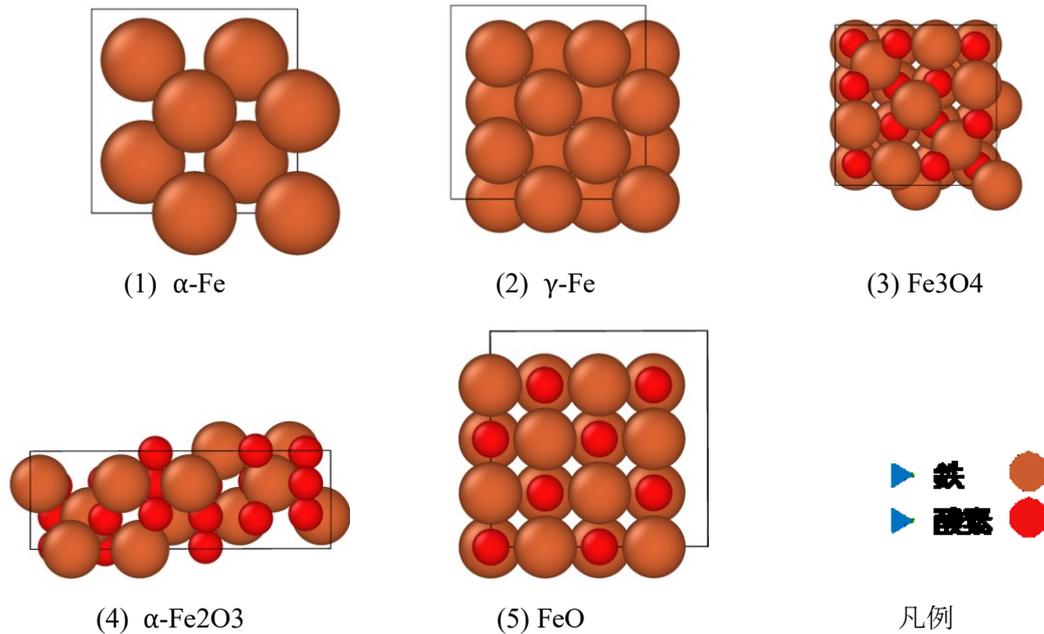


Fig. 3-1. Snapshots of the bulk structures used for potential fitting.

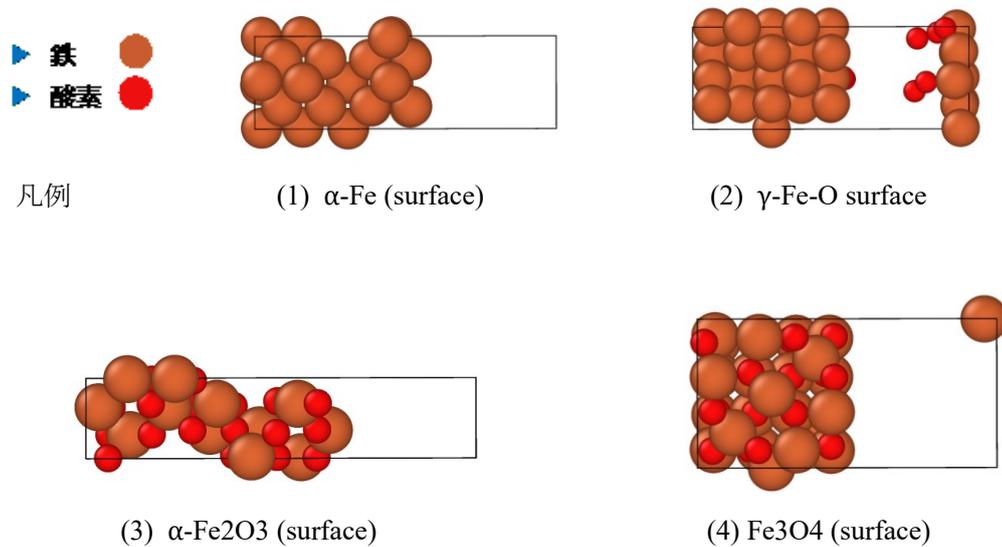


Fig. 3-2. Snapshots of the surface structures used for potential fitting.

また、以下に示す一部ポテンシャルパラメータは自由にフィッティングするのではなく、物理的な意味を考慮し値を設定した。

まず、カットオフ距離は各種結晶の第二近接が入る値を取っている。鉄においては、bcc 鉄で第三近接，fcc 鉄で第二近接が考慮されるようになっている。酸化鉄においては，hematite で第四近接，magnetite で第三近接，wüstite で第二近接を考慮する値となってい

る。次に、高本-熊谷ポテンシャルにおいてはカットオフ関数は n 階微分で連続である。このカットオフ関数はカットオフ内のどのような距離であっても 1 よりも小さい値を取る。このため、カットオフ関数の値が実際の結晶などにおける結合距離で 0.8 以上となっていることを基準として Bc を決定した。

次に、 Re は平衡原子間距離であり、この距離からの差が指数関数でその 3 体項の影響の大きさを決定するのに用いられるため非常に重要なパラメータである。Fe-Fe においては bccFe で 2.48 Å, fccFe にて 2.52 Å であることから 2.5 Å を用いた。Fe-O において平衡原子間距離は magnetite で 1.88 Å, hematite で 1.96 Å, wüstite で 2.16 Å である。このため、1.8~2.2 Å の間の値としてフィッティングパラメータとした。O-O においては、そもそも気体酸素においては考慮する必要があまりない値であること、本ポテンシャルの目的が酸化鉄の再現であることなどから、酸素分子の結合距離を参考にしつつ酸化鉄中における O-O 結合の解離する際の挙動に影響する値として、0.7~1.3 Å の間でフィッティングパラメータとした。

次に、 n_1, n_2, σ の値について、高本-熊谷ポテンシャルの基となった Tersoff ポテンシャルでは $\frac{n}{\sigma} = \frac{1}{2}$ を取るものとされており、この値により b_{ij} の配位数 Z に対する依存性が $\frac{1}{\sqrt{Z}}$ となり、1 原子あたりの結合が増えることにより電子が枯渇し結合による利得が減少することを表現している。この $\frac{n}{\sigma} = \frac{1}{2}$ は高本-熊谷ポテンシャルの記法においては $\frac{n}{\sigma} = 1$ となる。ベクトル化を無視すると、 $\frac{n_1}{\sigma} = 1, \frac{n_2}{\sigma} = 1$ である。ただし、Tersoff ポテンシャルにおいてもこの値を少しズレた値とされることがある。本ポテンシャルにおいては、それぞれ独立なパラメータとし、フィッティング後に上の $\frac{n_1}{\sigma}, \frac{n_2}{\sigma}$ が 2 を超えないことを確認した。なお、 $\frac{n_1}{\sigma}, \frac{n_2}{\sigma} \geq 2$ となると、配位数依存性が Z よりも大きくなり、配位数が増加するほど 1 結合あたりのエネルギーが増加することとなり Tersoff の考え方に矛盾すると考えられる。フィッティングの結果、 $\frac{n}{\sigma}$ は Fe-Fe においては 0.5~0.7 で 1 より小さく、Fe-O においては 1~1.2 となった。これらの値は十分に 2 より小さく、配位数依存性も Tersoff の考え方に沿う範囲であると考えられる。

また、高本-熊谷ポテンシャル特有のベクトル化に伴うパラメータ p は、これを変化させることでボンドオーダーのベクトル化による切り替えのなめらかさを決定するパラメータとなっているが、これによってフィッティングされるものは配位数依存性であり、これは各々の値によって決定されるべきものと考えられるため、2 で固定した。

最後に、電荷移動に伴う $N^0, N^{neutral}$ は各元素の価電子数と最外殻に入る電子数を表す。酸素についてはその通り 2, 8 とした。一方で、鉄においては最外殻でなく 3d 軌道から 1 電子が価電子と同様イオン化する際に放出されることがある。この 1 電子と、その 1 電子と同一スピンの 3d 軌道 5 電子分を軌道として考慮し、鉄の $N^0, N^{neutral}$ は 3, 13 とした。また、電気陰性度を示すパラメータである χ は Fe に 3.06, O に 11.5 を用いた。

このほかにも、鉄の単元系においては密な構造が安定な金属であり、bcc 構造や fcc 構造においては角度依存項による影響が小さいこと、鉄の graphite 構造など低配位数の構造は基本的に現れないことなどを考慮し、bond-order 項が角度依存性を持たないように $d_1=d_2=0$ とした。

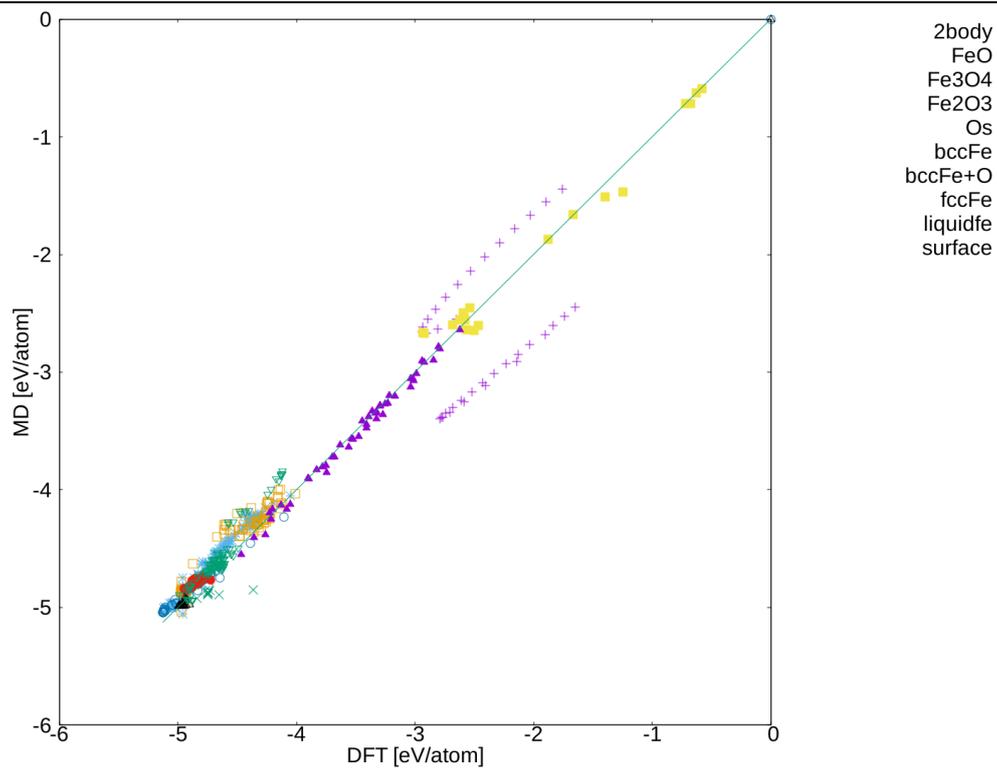
3.4 フィッティング結果

3.4.1 カとエネルギー

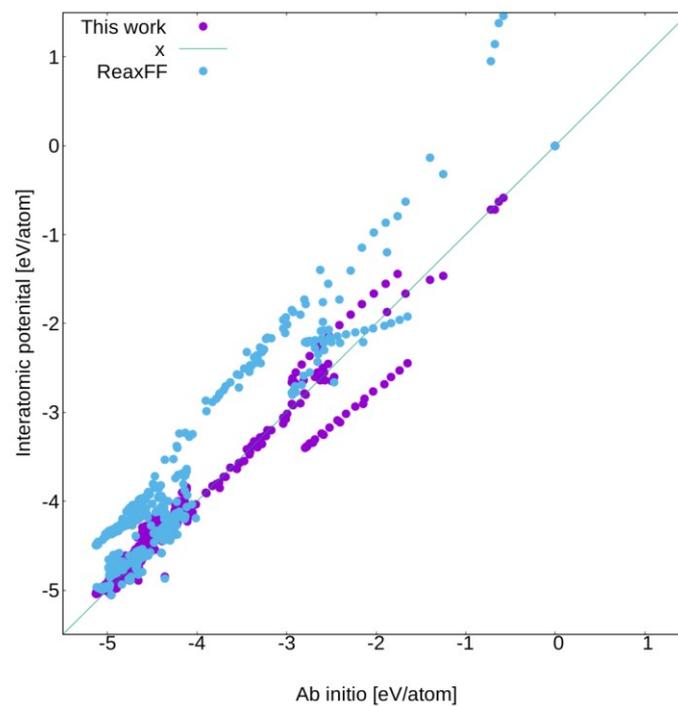
フィッティングに使用した構造について第一原理計算と作成した原子間ポテンシャルでの MD 計算の凝集エネルギーの計算結果を Fig. 3-3 に示す。また比較のため、Aryanpour の ReaxFF[3]について同様のプロットをしたものも示す。各原子に働く力についても第一原理計算と得られた原子間ポテンシャルでの計算結果を Fig. 3-4 に示す。また比較のため、ReaxFF について同様のプロットをしたものも示す。それぞれ図中に $y=x$ の直線をプロットしてあり、この線上に各点が集中しているほど第一原理計算の結果を再現するポテンシャルが得られたことを示している。

エネルギー及び力の両方について、教師データを 2 原子分子(2body)、表面系、bcc 鉄、fcc 鉄、熔融鉄、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、bcc 鉄へ酸素が侵入した系(bccFe+O)へ分類した。その結果、エネルギーは全体的に教師データの結果を再現するポテンシャルが得られたことが分かる。ただし、FeO、O₂ の各 2 原子分子はエネルギーのシフトが見られた。力はおおよそ教師データの再現性が高いが、酸素原子のアモルファス構造では少し力が出ない傾向が見られた。

また先行研究で広く用いられている ReaxFF との比較においてはエネルギー、力ともに第一原理計算と高い相関が得られていることを確認した。

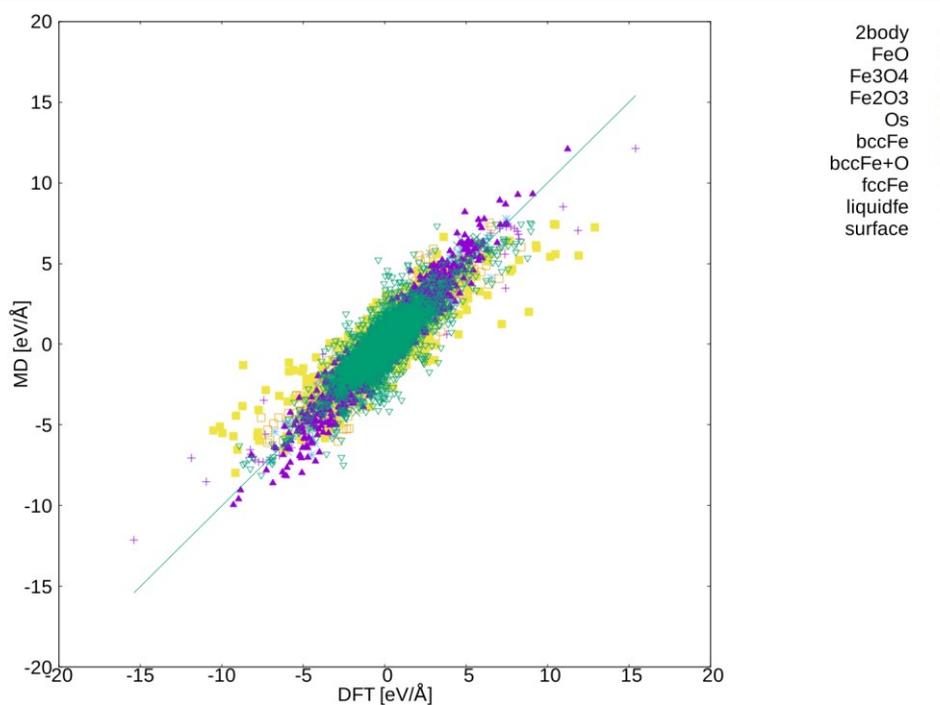


(a) Our interatomic potential.

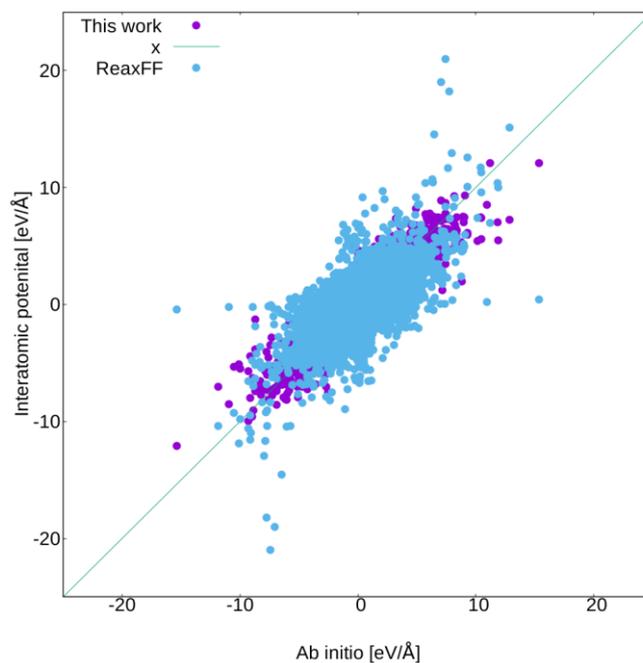


(b) Comparison with ReaxFF.

Fig. 3-3. Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.



(a) Our interatomic potential.



(b) Comparison with ReaxFF.

Fig. 3-4. Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

3.4.2 鉄単元系および酸化鉄の各種物性値について

まず各種物性について、実験値や DFT による計算値と比較したものを Table 3-1 に示した。また、表には ReaxFF による物性値も併記した。

Table 3-1. Experimental and DFT values for the properties of various iron crystal and iron oxides, compared with values predicted by proposed potential and Aryanpour's ReaxFF potential.

	DFT	Exp.	Proposed potential	Reaxff
BCC-Fe ferrite				
lattice constant a [\AA]	2.863 ^a		2.829	2.837
Cohesive energy [eV/atom]	-5.089 ^a	-4.316 ^j	-5.041	-4.485
Bulk modulus [GPa]		170.4 ^b	170.1	173.1
Melting point [K]		1812 ⁱ	1522	
Surface energy(100)[eV/ \AA^2]	0.136 ⁱ		0.148	
FCC-Fe austenite				
lattice constant a [\AA]	3.511 ^a		3.647	3.628
Cohesive energy [eV/atom]	-4.916 ^a		-4.989	-4.340
Bulk modulus [GPa]			145.9	98.46
ΔE from bccFe [eV/atom]	0.139 ^a		0.06	
FeO wüstite				
lattice constant a [\AA]		4.31 ^d	4.158	4.025
Cohesive energy [eV/atom]		-4.84	-4.920	-4.926
Bulk modulus [GPa]		175 ^d	195.2	171.3
Fe₃O₄ magnetite				
lattice constant a [\AA]		8.39 ^e	8.393	7.75
Cohesive energy [eV/atom]		-4.96	-5.054	-5.021
Bulk modulus [GPa]		183 ^e	182.9	104.2
Fe₂O₃ hematite				
lattice constant a [\AA]		5.035 ^f	5.045	4.905
lattice constant c [\AA]		13.75 ^f	13.50	12.59
Cohesive energy [eV/atom]		-4.97	-5.035	-4.933
Bulk modulus [GPa]		199 ^g ,231 ^h	197.8	161.2
O₂ molecular				
O-O Bond length [\AA]	1.214 ^a		1.189	1.244
Cohesive energy [eV/atom]	-2.939 ^a		-2.670	-2.799

^a This work.

^f Finger and Hazen [25].

^b Adams *et al* [21].

^g Wilburn *et al*[26].

^c Mao *et al* [22].

^h Sato and Akimoto[27].

^d Zhang [23].

ⁱ Mendeleev *et al* [28].

^e Wright *et al* [24].

^j Ackland *et al* [29].

3.5 得られたポテンシャルの特徴

フィッティングの結果得られた各ポテンシャルパラメータの値は Appendix に記載する。

以下に、得られたポテンシャルの配位数依存性や角度依存性、距離差依存性の一部を記載する。また、カットオフと各安定結晶構造の近接原子の関係も記載する。すべての角度依存性、距離差依存性については Appendix に記載する。

まず、鉄単体の配位数依存性について、各結晶構造のエネルギーの比較から検討する。Fig. 3-5 に dimer から fcc 構造までの各種構造について最安定の bcc 構造からのエネルギー差を構造ごとに記載する。

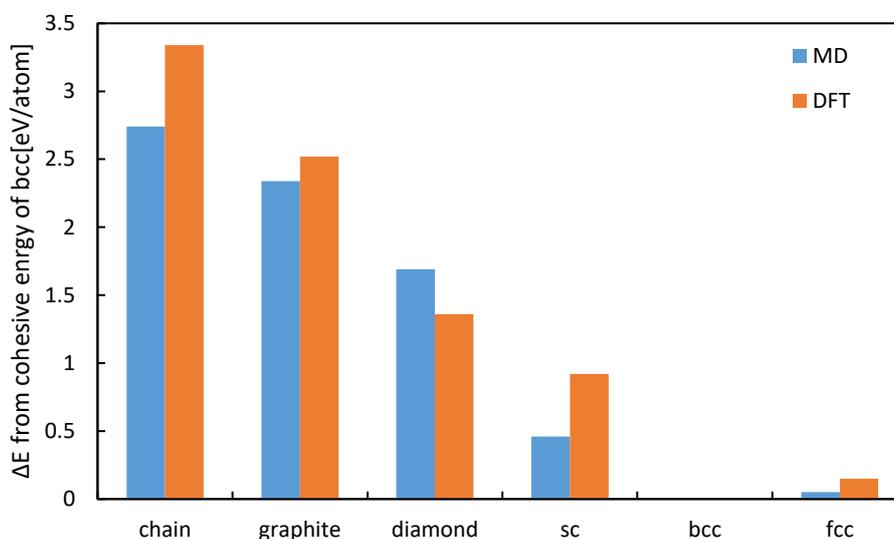


Fig. 3-5. Various structure's ΔE from cohesive energy of bcc iron in MD and DFT.

以上のように、鉄の配位数依存性については再現性が高いものとなっている。教師データとしては bcc 構造や fcc 構造が中心で後は熔融した鉄を模擬したアモルファス状の構造によりこの配位数依存性がフィッティングされており、アモルファス状の構造によりカットオフ距離内の原子数が結晶構造と異なる状態を取ることがより疎な構造での配位数依存性の再現性に貢献していると考えられる。

次に、角度依存性と距離差依存性の bond-order への影響について Fig. 3-7 以降に示す。

なお、結合距離 r_{ij} , r_{ik} には一般的な結合距離(O-O の場合 1.2~1.4 Å, Fe-O の場合 1.8~2.2 Å など)を設定した。本論文ではに示すように $\angle B-A-C$ を A-B-C と表記し、i 原子を A, j 原子を B, k 原子を C とする。

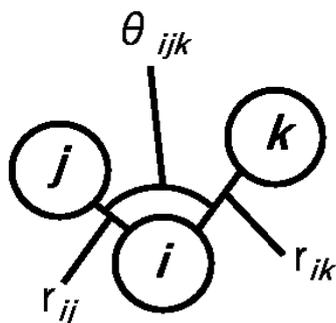


Fig. 3-6. Schematic illustration of i - j - k Angle and r_{ij} , r_{ik} .

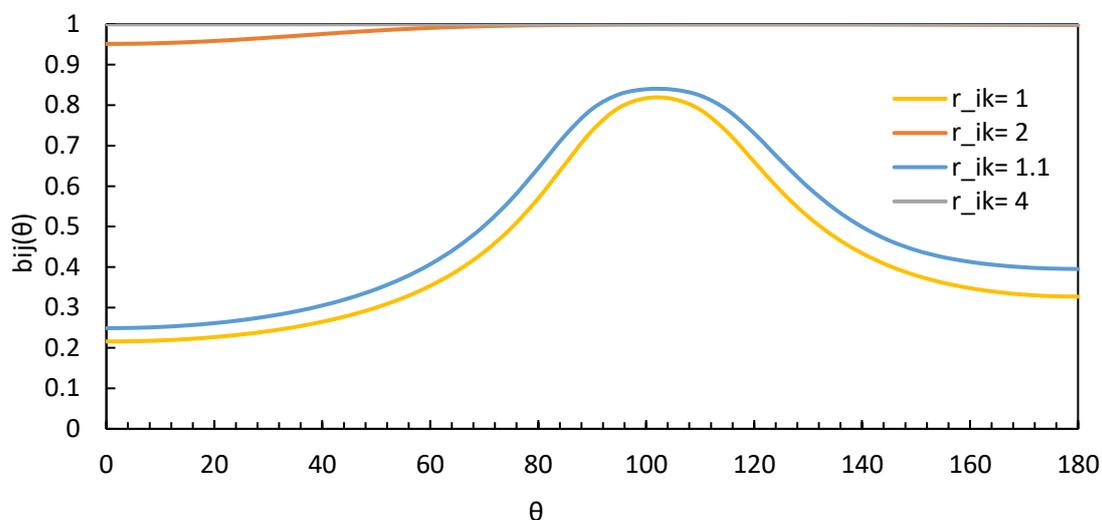


Fig. 3-7. Angle dependence of bond-order on O-O-O angle with $r_{ij}=1.4 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

Fig. 3-7 より，O-O の結合に対して 3 つ目の酸素が十分近くに存在すると，100~110 度の角度で安定となり，オゾンを形成することが分かる．また，3 つ目の酸素が結合を作れないほど遠い場合には O-O の結合に影響を及ぼさないことが分かる．表中の r_{ij} ， r_{ik} はそれぞれ r_{ij} ， r_{ik} を意味し，それぞれ O-O の結合距離として考えられる値を取っている．

同様に，酸化鉄において影響が強いと思われる 3 体項の角度依存性及びその bond-order に及ぼす影響について以下に示す．

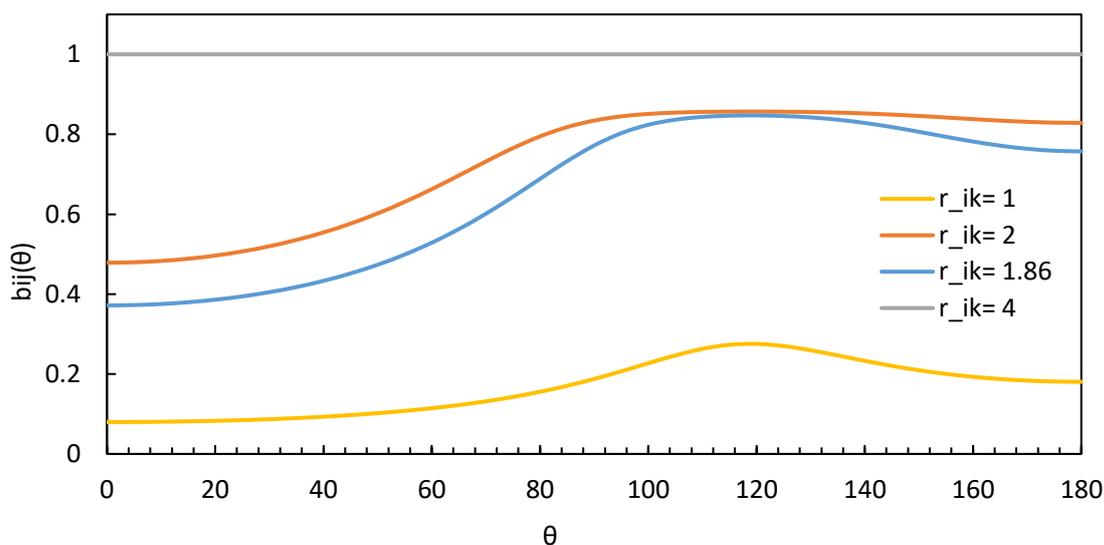


Fig. 3-8. Dependence of bond-order on O-O-Fe angle with $r_{ij}=1.4 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

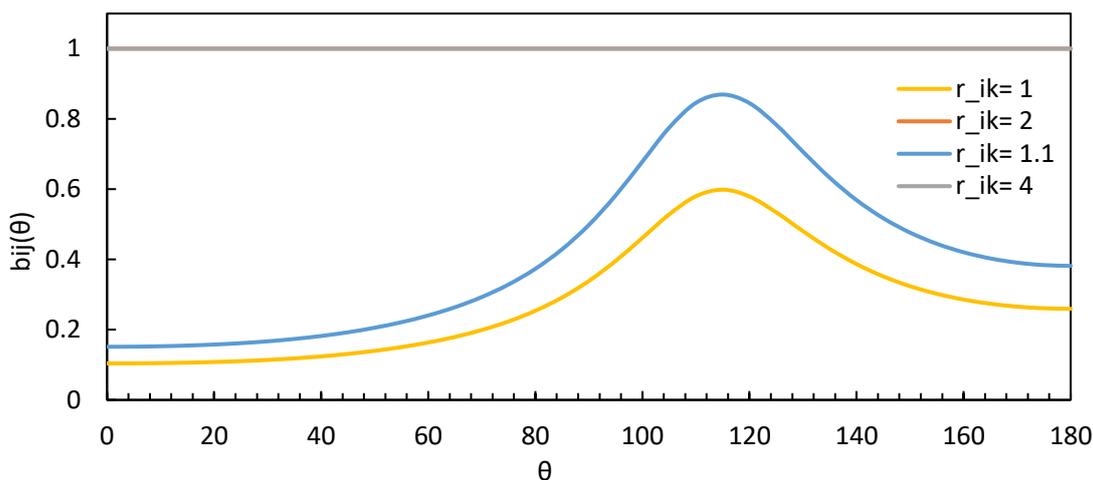


Fig. 3-9. Dependence of bond-order on O-Fe-O angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

Fig. 3-9 より、O-Fe-O の 3 体項によって酸化鉄中を酸素が移動する場合かつ酸素-酸素間
が近い場合に 120 度付近の状態を取りたがることが分かる。ただし、酸化鉄結晶中におい
ては酸素-酸素間は 2 \AA 以上離れており、O-Fe-O の 3 体項による角度依存性はないと考
えられる。

Fig. 3-8 より、酸化鉄結晶構造においては O-O の距離は十分に離れているため O-O-Fe の
3 体項は寄与しない。

O-O-Fe の 3 体項は酸素が鉄表面に近づいたときに作用する項である点や、酸化膜中で鉄
と結合した酸素分子が形成されるかという点について次ページにて検討を行った。

まず, Fig. 3-10 のように酸素分子が鉄原子ないし鉄表面に対して接近した場合を考える. まず, 鉄と酸素の間に結合がなく O_2 分子の結合のみの場合, 結合エネルギーは -5.3 eV となる. 次に, O_2 分子の結合距離が 1.4 Å, Fe-O 間が 1.86 Å とする. O-O の結合に対して 3 番目の原子 Fe が存在するので, O-O-Fe の 3 体項を考慮する. Fig. 3-8 より, O-O 結合の bond-order はおよそ 0.73 程度となり本ポテンシャルではエネルギーが Fig. 3-11 に示した通りとなり, O_2 の結合が弱められることが分かる.

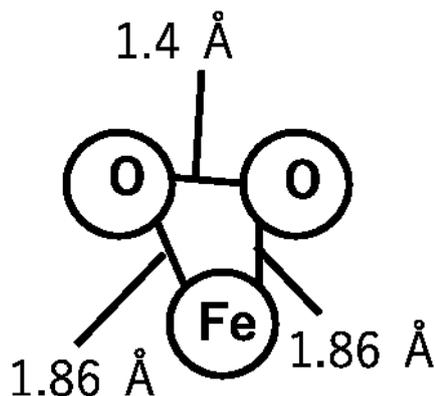


Fig. 3-10. Schematic illustration of O_2 molecule bonding with iron surface.

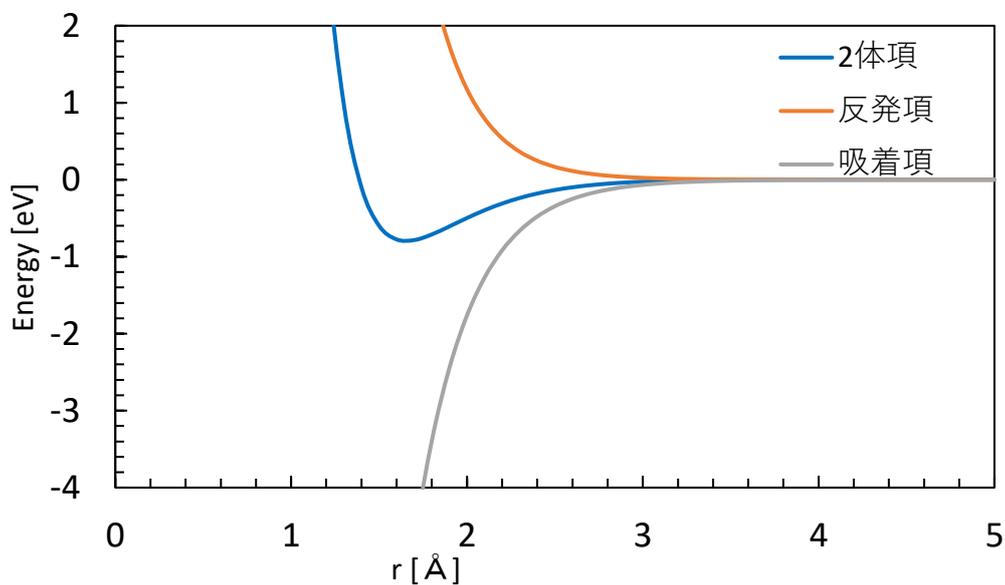


Fig. 3-11. Energy curve of O-O bond with bond-order 0.73 .

次に、Fig. 3-12 に示したように鉄原子ないし鉄表面に対して O_2 分子が接近する場合を考える。

Fe-O が 1.86 \AA 、O-O が 1.4 \AA とすると、O-O-Fe の 3 体項より、O-O の結合について Fe から遠い方の O は bond-order が 1 で、Fe に近い方の O は角度によるが $100\sim 130$ 度付近で bond-order が 0.84 程度である。このとき、この系における O-O 結合の bond-order は両 O 原子について平均した 0.92 程度である。このときのエネルギーカーブを Fig. 3-13 に示す。O-O 結合は弱まっているものの、十分存在しうることが分かる。

しかし、実際には表面酸化解析を行っても酸化膜中に O_2 分子は存在しなかった。これは酸化膜の密度が十分に高く O_2 分子を形成するのに十分な空間が存在しないことや、O と Fe に対して結合している酸素原子よりも Fe 2 原子に対して結合している酸素原子の方が安定に存在できることによるものと考えられる。

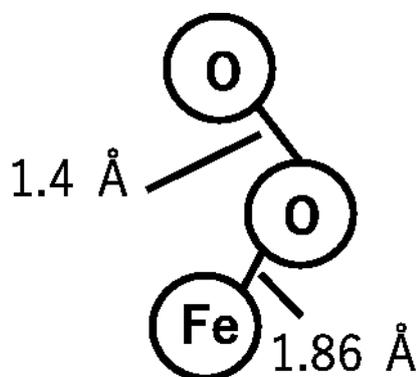


Fig. 3-12. Schematic illustration of O-O-Fe bond.

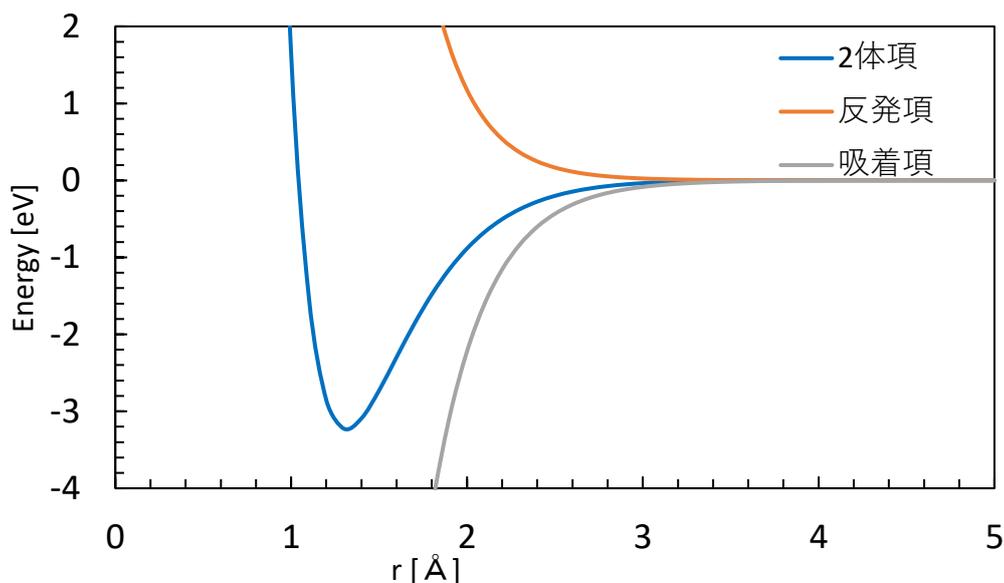


Fig. 3-13. Energy curve of O-O bond with bond-order=0.92.

3.6 鉄の酸化シミュレーション

得られたポテンシャルの妥当性を確認するため、bcc 鉄の酸化シミュレーションを行った。常温においては酸化に時間がかかり、MD の時間スケールでは十分な酸化がみられないことから 1400 K にて酸化を行った。

解析の手順は 3 段階からなる。第一に、表面系を準備し底面を固定した。この系に対して真空中に酸素原子を 1500 原子挿入し、1400 K を 400 ps 維持した。また、この段階では系全体を 120 Å から 90 Å まで縦方向に徐々に縮小し、酸化を促進した。第二に、第一段階の終状態を維持し、1400 K で 600 ps 維持した。最後に、気体酸素をほぼ取り除き、系の縦方向を 200 Å に拡大した上で、1400 K で 200 ps、400 K で 200 ps 緩和した。

解析開始時の全体図及び形成された酸化膜を Fig. 3-14 に示す。形成された酸化膜は非晶質で、厚さは約 3.5 nm あった。

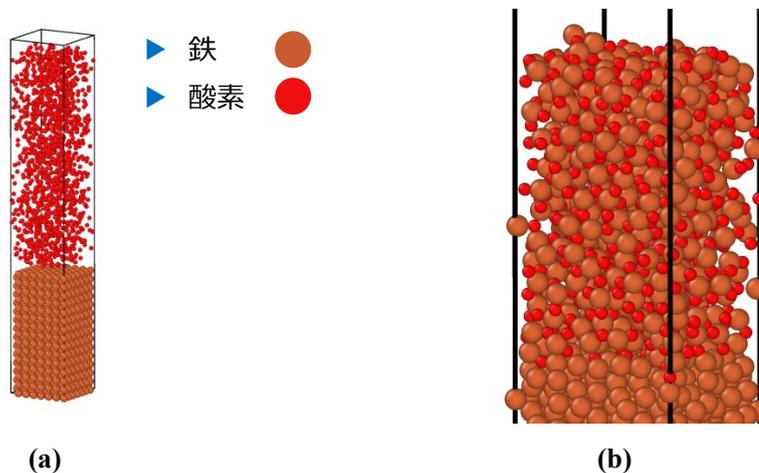


Fig. 3-14. Snapshots of (a) initial simulation box (b) final oxidation film.

以上の解析によって得られた酸化膜について、鉄と酸素の原子数比 N_{Fe}/N_O を算出した。 N_{Fe}/N_O を、酸化膜深さ方向に 10 Å の移動平均を取り 1 Å ごとにプロットしたものを Fig. 3-15 に、酸化膜中原子の電荷を元素毎に 10 Å の移動平均を取り 1 Å ごとにプロットしたものを Fig. 3-16 に示す。

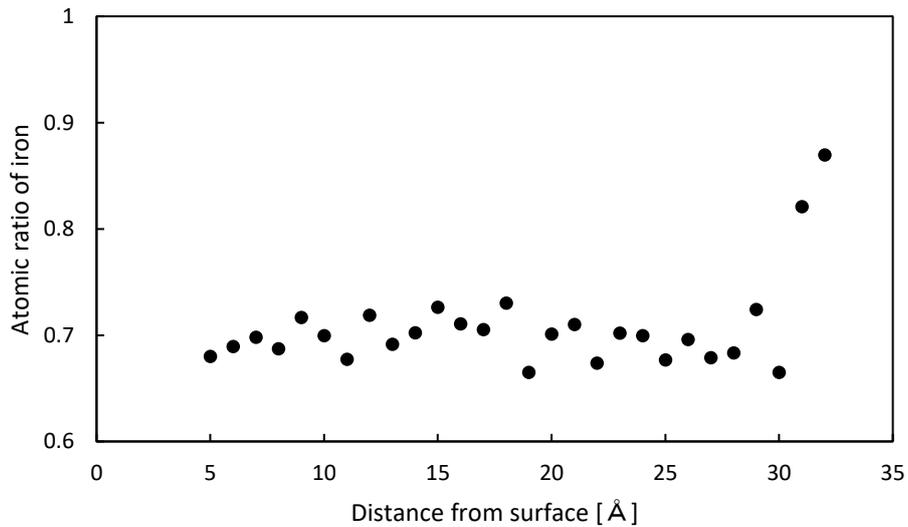


Fig. 3-15. Dependence of atomic ratio of iron on the distance from the surface.

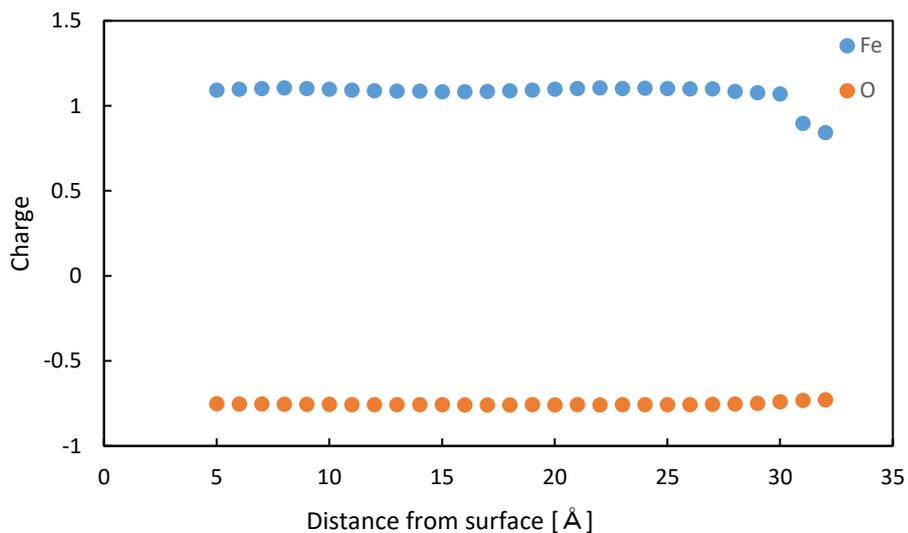


Fig. 3-16. Dependence of charge in the oxide film on the distance from the surface.

Fig. 3-15 より、膜中ではおよそ $0.66 < \frac{N_{Fe}}{N_O} < 0.7$ で、 Fe_2O_3 を中心として、一部 FeO が混じるような構造となっていると考えられる。また、Fig. 3-16 に示したように膜中の酸素は -0.7 程度の電荷を持っているのに対し、鉄は 1.05 程度でおよそ酸素の 1.5 倍の電荷を持っている。これは酸素が 2 価の陰イオンであるのに対し、鉄がおよそ 3 価の陽イオンであることを示しており、膜の組成がおよそ Fe_2O_3 であることに対応する。界面付近では wüstite のように FeO に近い組成が確認できた。

また、Fig. 3-17 に酸化膜の密度の深さ方向分布を示した。Fig. 3-15 や Fig. 3-16 同様、10 Å の移動平均を取り 1 Å ごとにプロットした。

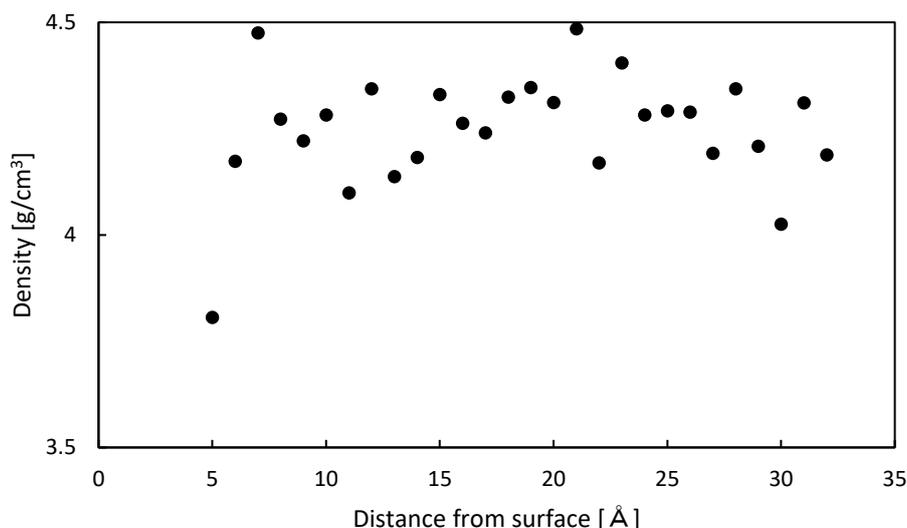


Fig. 3-17. Dependence of density on the distance from the surface.

Fig. 3-17 より，酸化膜中の密度は $4\sim 4.5\text{ g/cm}^3$ であるが，各種酸化鉄の結晶における密度がおおよそ $5\sim 5.8\text{ g/cm}^3$ であるので，酸化膜の密度は比較的疎な構造となった。これは，酸化膜が非晶質であったことに加え，高温かつ高速な酸化であったことが原因であったと考えられる。

また，本ポテンシャルでは，低温ないし低圧において酸化が進まない現象が見られた。原因は2つ考えられる。まず，MDの時間スケールが不足していることに由来することが考えられる。解析では400 ps 酸化して最表面2層の酸化にとどまった。一方で500~750 K程度での鉄の酸化実験[30]は数日から十日程度の時間で10 μm の酸化膜を得ている。また，400 K程度で酸化を行った実験[31]では120 sで5.1 nmの酸化膜を得ている。ただし，いずれの場合とも圧力，温度，時間のスケールの違いなどから解析との比較は困難である。

これまでに述べたスケール以外にも，ポテンシャルが原因で鉄や酸化鉄中で酸素の拡散が非常に遅くなっていることが考えられる。

Fig. 3-18 に hematite の結合距離における Fe-O-O の3体項を示した。O-O-Fe の項から解離して酸化鉄表面に近づくと考えられるが，この項から，既存の hematite 表面に酸素原子が近づいても，そもそも結合を作りうる鉄原子の表面に占める割合が低いこと，結合を作ったことでエネルギー的には損をする(結合が増えることを考慮しても $b_{ij} < 0.5$ であるため)と考えられることから，新たに結合することは困難であると考えられる。

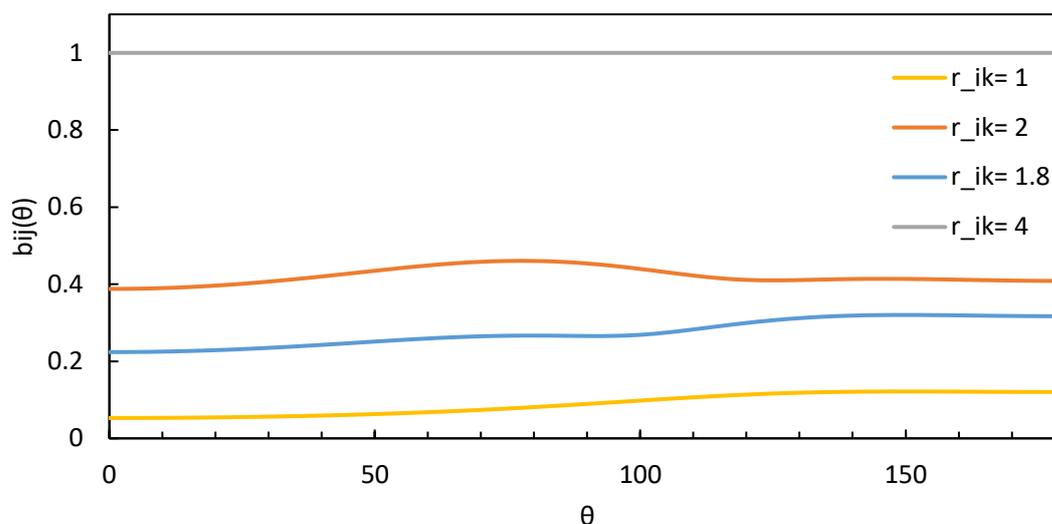


Fig. 3-18. Dependence of bond-order on Fe-O-O angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

また、bccFe の凝集エネルギーが約 5.0 eV/atom であることも酸化が進まない原因であると考えられる。これにより、鉄が酸化鉄に変化することでのエネルギー利得が減少し、反応が進みにくい状態となっていることが考えられる。これは、第一原理計算に GGA-PBE を用いたことと、真空中 1 原子をエネルギーの基準点に取ったことが原因である。まず、GGA-PBE を用いた第一原理計算では bcc 鉄の凝集エネルギーが過大に見積もられ、Table 3-1 に示したように、約 5.0 eV/atom となる。実験値においては約 4.3 eV/atom である。このエネルギーと各種酸化鉄の凝集エネルギーが約 4.8~5.0 eV/atom であることから、実験値においては純鉄よりも酸化鉄の方が安定であるのに対し、今回の教師データにおいてはほぼエネルギーが変化しないため、酸化を促進していない可能性がある。また、GGA-PBE を用いた場合にも、bccFe の凝集エネルギーを基準点とすることでこの問題は解消できると考えられる。ただし、この場合酸化鉄のエネルギーが鉄のエネルギーシフト分だけ不安定に計算されてしまう問題が発生する。

3.7 本章の結論

本章では高本のポテンシャルをベースとして Fe-O 系原子間ポテンシャルを開発した.

その結果, カエネルギーとともに第一原理計算の結果を良く再現するポテンシャルを得ることができた.

検証の結果, 鉄の単元系については基本的な各種物性を良く再現するポテンシャルであることが分かった. 酸化鉄についても, 各種結晶構造の再現性は十分であった. しかし, 酸化シミュレーションにおいては高温高压条件における酸化の再現に留まり, 低温ないし低圧においては酸化が進まないポテンシャルであった.

4 O-P-Zn 系原子間ポテンシャル開発

4.1 緒言

本研究では ZnDTP 由来トライボフィルムを再現するポテンシャルの開発を目的としている。このトライボフィルムについては先行研究でも述べたとおり 3 層からなり最下層においてはリン、亜鉛、酸素が多く含まれることから、リン酸および亜鉛からなる構造があるとされている。また、リン酸鎖の存在も示唆されている。その一方で、トライボフィルム中のリン酸鎖への硫黄含有量は 20%以下[32]であった。

以上のことから、ZnDTP 由来トライボフィルムをモデリングするためメタリン酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を対象とした。

しかし、高本-熊谷ポテンシャルにおいては P-Zn 系のパラメータは存在しない。このため、本章では O-P-Zn 系の原子間ポテンシャルを作成する。主にメタリン酸亜鉛を再現することを目的とする。

パラメータの作成については、酸化鉄と同様に高本らの手法[13]を用いた。分子動力学計算や第一原理計算に用いたソフトウェア、第一原理計算の計算条件も前章と同一である。

また、今回新たな元素を追加する際、初回のポテンシャルとして他元素のパラメータを用いた。しかし、6 周目までの教師データには非常に不安定な構造が含まれていた。このため、初期のフィッティングを終えある程度安定した構造を形成するポテンシャルが得られた 7 周目以降においては、むしろフィッティングを阻害するため初期の教師データを除外しフィッティングを行った。

4.2 ポテンシャルフィッティング

リン及び亜鉛については、リン酸鎖および亜鉛(II)イオンとしての亜鉛の再現を目的としてフィッティングを行った。

このような分子かつイオン結合性の強い系についてのフィッティングの方針を以下に示す。

まず、教師データを選定した。リンも亜鉛も単体及び酸化物は固体や固体に近い分子構造を取る。これらの構造を教師データとした。また、リン酸イオンについては、真空中の PO_x 分子 ($2 \leq x \leq 6$) 及び 3 リン酸イオン ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) を教師データとした。以上の教師データでは配位数や距離差依存性、角度依存性の各項目に対しての多様性が不十分であるため、原子をランダムに配置し高温でアニールした構造を教師データとした。この構造においては 2 元素ないし 3 元素の比率及び密度を変化させてある。また、2 原子分子以外のすべての構造で電荷を教師データとした。電荷の算出方法は前章同様ベーター電荷によるものである。

最終的にフィッティングに用いた構造は約 460 構造、物性値は約 24000 個となった。

次に、物理的な意味を持ったパラメータについて述べる。まず、カットオフ距離について、PO 間のカットオフ距離は 5 酸化 2 リン及びリン酸鎖、単体のリン酸など、周辺環境により大きく結合状態を変化させる必要があるため、リン酸鎖において隣のリン酸のリンがカットオフ内に入る距離 (3.3~3.4 Å) として、約 3.9 Å を用いた。O-Zn 間のカットオフ距離は、酸化亜鉛結晶の第二近接 (3.3 Å) を含む距離として 3.6 Å を用いた。P-Zn 間のカットオフ距離はメタリン酸亜鉛のように亜鉛とリンが酸素を介して結合した場合にカットオフ内に入るよう 4.1 Å とした。

次に、平衡原子間距離 R_e であるが、本ポテンシャルにおいては結晶よりもリン酸やメタリン酸亜鉛を重視したため、一定の基準値から 0.1~0.25 Å 幅でフィッティングパラメータとした。例えば、O-P においては PO_4 における結合距離が 1.55~1.6 ということ、1.5~1.6 Å の間でフィッティングパラメータとした。同様に、O-Zn においては ZnO 結晶の結合距離 1.98 Å から 1.8~2.0 Å の間で、P-Zn については Zn_3P_2 結晶の結合距離 2.48 Å より 2.35~2.6 Å の間でフィッティングパラメータとした。

次に、 n_1, n_2, σ の値については、 $\frac{n}{\sigma} = \frac{1}{2}$ となるように制限を加えた上でフィッティングパラメータとした。

ベクトル化のパラメータである p は前章同様 2 で固定した。また、電荷のパラメータである $N^0, N^{neutral}$ は前章で述べたように各元素の価電子数と最外殻に入る電子数を表すが、本ポテンシャルでは原則通り、O に 6, 8, P に 5, 8, Zn に 2, 8 を用いた。また、電気陰性度を示す χ は酸化鉄ポテンシャルでの値と鉄、酸素の電気陰性度から内挿外挿することで決定した。値としては、O が 11.5, P が 4.97, Zn が 2.12 を用いた。

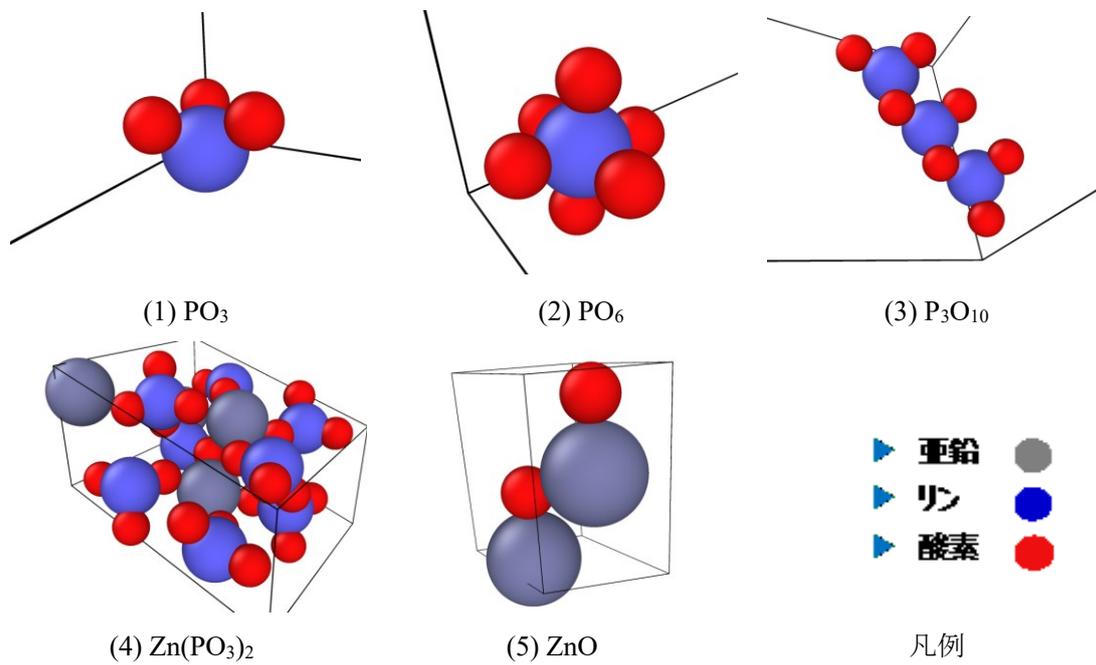


Fig. 4-1. Snapshots of the structures used for O-P-Zn potential fitting.

4.3 フィッティング結果

4.3.1 カとエネルギー

フィッティングに使用した構造について、第一原理計算と原子間ポテンシャルのエネルギーの値を比較したものを Fig. 4-2 に示す。前章同様、それぞれ図中に $y=x$ の直線をプロットしてあり、直線に点が集中しているほど第一原理計算の結果を再現するポテンシャルが得られたことになる。

また、各図の点については、2 原子分子(2body), PO_x , P_3O_{10} , $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, ZnO , 亜鉛のアモルファス構造(Zn_amorphous), 亜鉛の結晶構造(Zn_crystal), 各種元素のアモルファス構造(*_amorphous)に区分してある。Fig. 4-2 から、今回開発したポテンシャルでは Zn-O 間のエネルギーが安定に出ており Zn-P 間のエネルギーが高めに出ていることが考えられる。これは、 Zn-P 間において教師データと異なり電荷を抑えたポテンシャルとなっていることに由来すると考えられる。また、 Zn-O 間においては教師データを再現し、電荷移動するポテンシャルとなった。

各原子に働く力についても第一原理計算と得られた原子間ポテンシャルでの計算結果を Fig. 4-3 に示す。作成した原子間ポテンシャルは PO_x やリン酸鎖、メタリン酸亜鉛を精度良く再現する結果となった。一方で電荷のバランスが崩れていると考えられる $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ のような構造やそもそも電荷の教師データにばらつきがあると考えられるアモルファス構造においては力の再現性があまり高くないが、おおよその傾向を再現した。

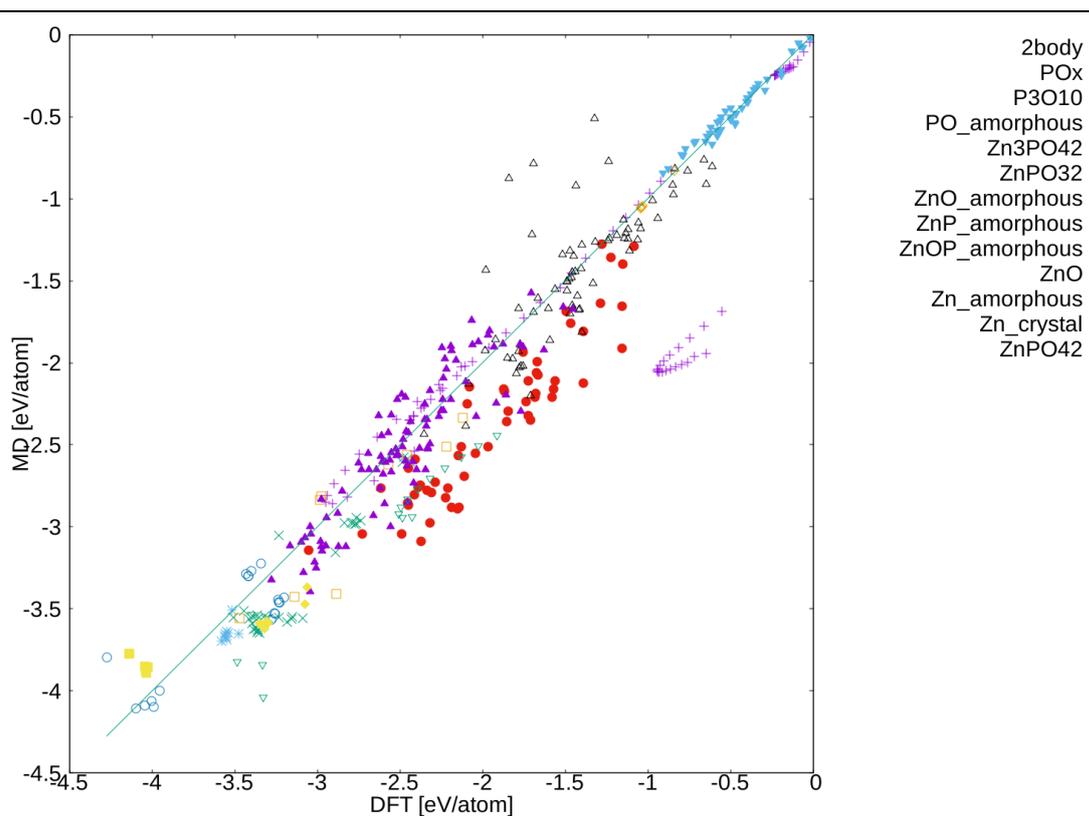


Fig. 4-2: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

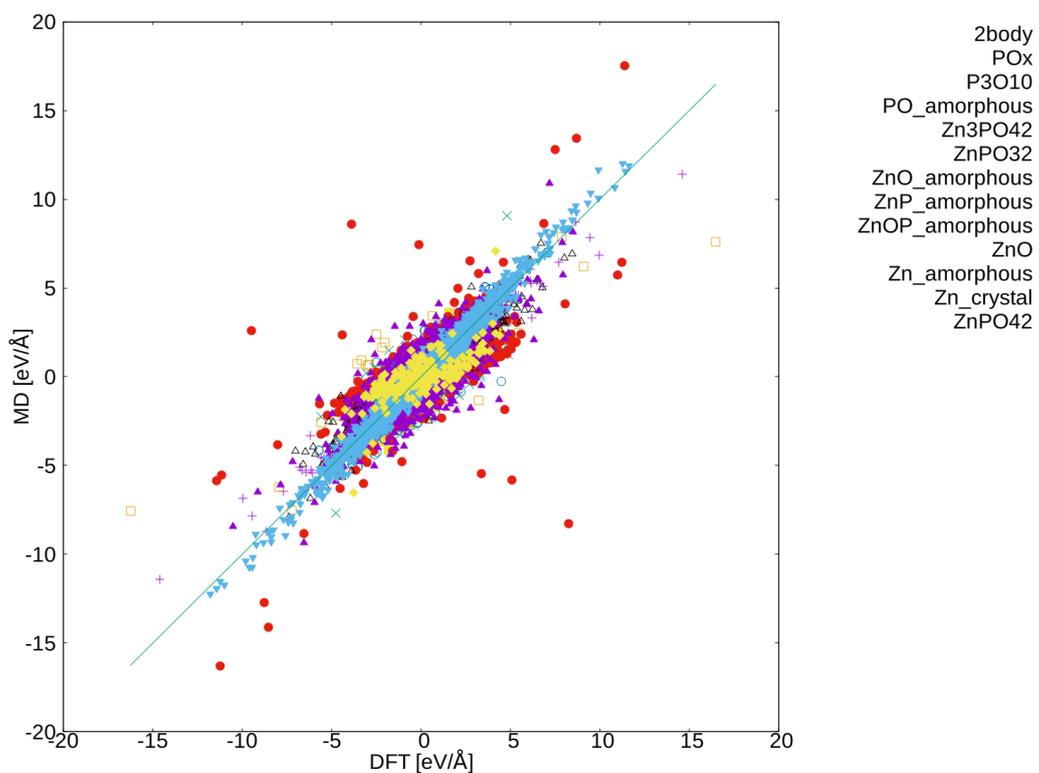


Fig. 4-3: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

4.3.2 O-P-Zn 系の物性値

O-P-Zn 系, 特に本ポテンシャルの目的であるメタリン酸亜鉛に関わる物性値について実験値と併せて以下に示した.

Table 4-1. Experimental and DFT values for the properties of various molecules, compared with values predicted by this proposed potential.

	Exp.(DFT)	Proposed potential
PO ₄		
PO bond length [Å]	(1.604) ^a	1.564
OPO bond angle [°]	(112.8) ^a	109.5
Cohesive energy [eV/atom]	(-3.09) ^a	-3.56
crystal Zn(PO ₃) ₂		
ZnO bond length [Å]	(1.88~1.89) ^a	1.90~1.92
PO bond length [Å]	(1.54~1.72) ^a	1.56~1.60
amorphous Zn(PO ₃) ₂		
Density [g/cm ³]	2.85~3.09 ^b	2.2~2.3
PO ₃		
Cohesive energy [eV/atom]	(-2.89) ^a	-3.15
PO ₂		
Cohesive energy [eV/atom]	(-3.23) ^a	-3.05
PO ₅		
Cohesive energy [eV/atom]	(-2.76) ^a	-2.94
PO ₆		
Cohesive energy [eV/atom]	(-2.48) ^a	-2.57

^a This work.

^b Bionducci *et al*[33].

Table 4-1 に示したように, リン酸イオン PO₄ は十分再現できていると考えられ, 結晶や分子構造における各種結合の結合長はおおよそ再現された. しかし, amorphous Zn(PO₃)₂ は密度が 30%程度低く計算された.

4.4 得られたポテンシャルの特徴

フィッティングの結果, 最終的に得られたポテンシャルの角度依存性, 配位数依存性について一部を以下に示す. すべての角度, 距離差依存性は Appendix に示す.

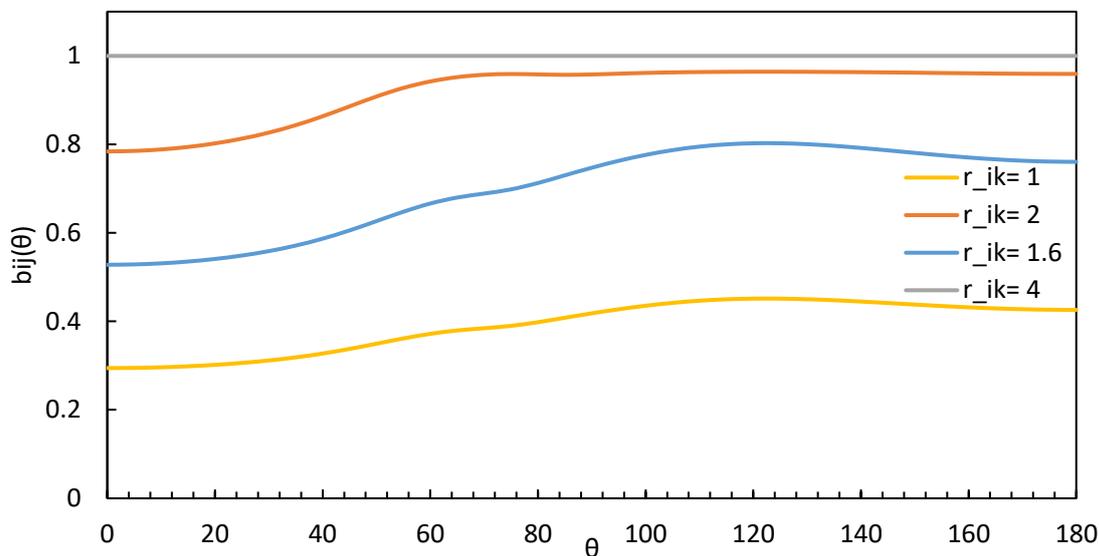


Fig. 4-4. Dependence of bond-order on O-P-P angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

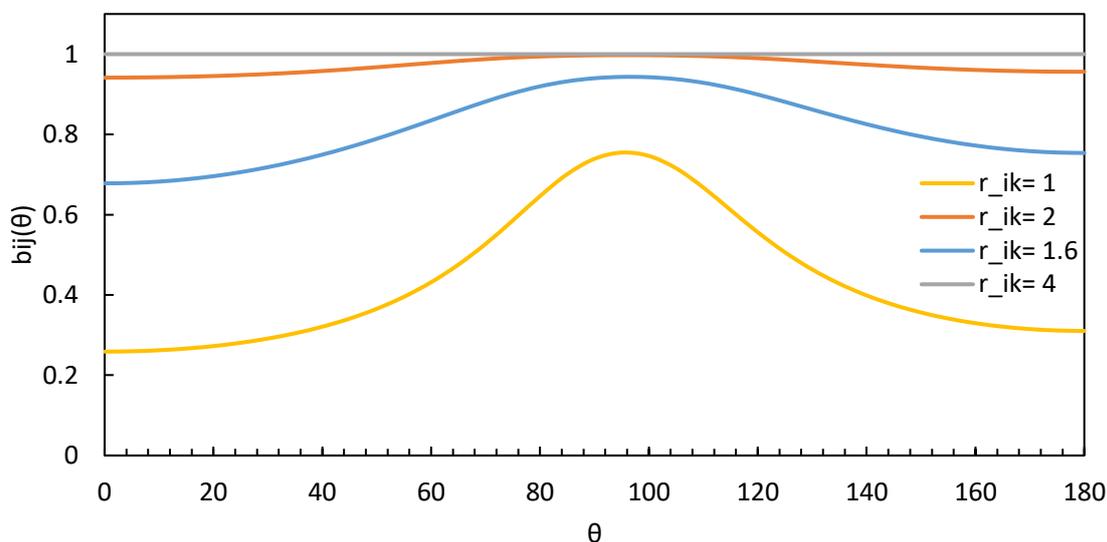


Fig. 4-5. Dependence of bond-order on P-O-O angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

まず, Fig. 4-4 より, リン酸イオン同士の結合角は 120 度付近が安定だが, 鈍角であれば大きな影響を受けない状態であると考えられる.

また, Fig. 4-5 より, PO 結合間の角度は 90~100 度が安定となる. このため, 5~6 配位が安定となる可能性がある. しかし, Table 4-1 に示した通り, 5 配位以上で配位数増加分以上に bond-order が減少し不安定化している. これは r の大きさや σ による配位数依存性によるものである.

次に, O-Zn 系の角度依存性はすべて Appendix に記載した. 角度依存性の弱いポテンシャルとなった.

最後に, O-P-Zn 系の角度依存性を以下に一部示した.

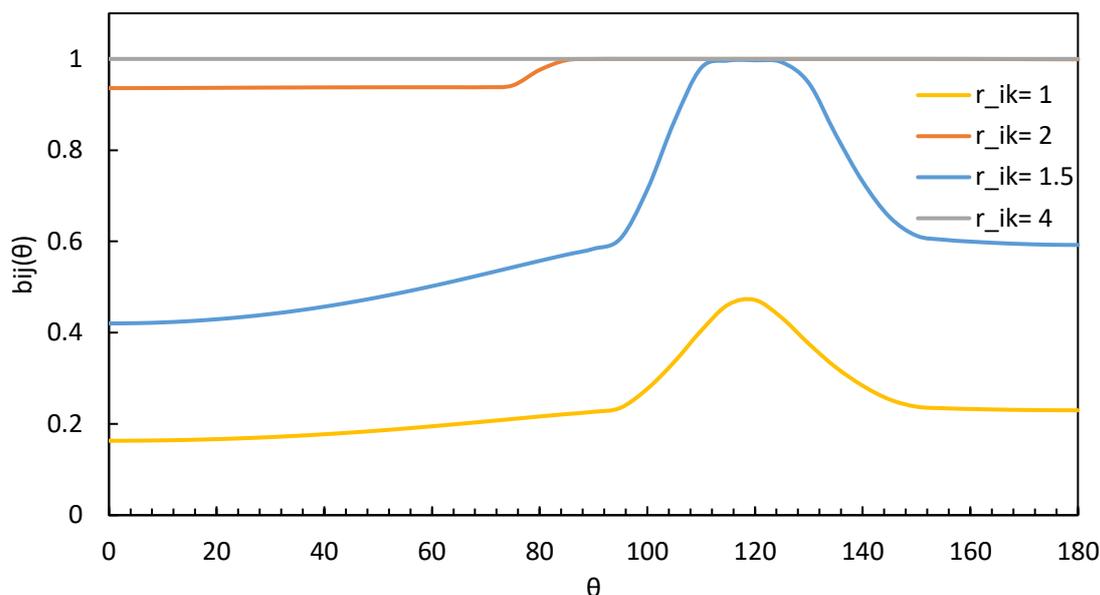


Fig. 4-6. Dependence of bond-order on O-Zn-P angle with $r_{ij}=2.1 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

Fig. 4-6 より, 亜鉛イオンとリン酸イオンの結合においてなす角は 110~130 度となる. よって, 亜鉛に対してリン酸イオンは 3 配位ないし 4 配位を取ると考えられる.

角度依存性は bond-order に対して影響するものであるため, 共有結合項にしか効かない. まず, リン酸イオンは P^{5+} に対して O^{2-} が 4 原子ついたイオンである. これをそのまま高本熊谷ポテンシャルの考え方に導入すると, 共有結合項は $f_{qi}(q)=0$ となり, 純粋なクーロン力と反発項のみで成立することとなる. すなわち, 配位数依存性も角度依存性も考慮されず電荷によってのみ結合が変化する 2 体ポテンシャル的な状態となる. この場合, 電荷の許す限り高配位数の状態を取りたがるため, 後述のせん断解析のように大きく変形する状態では P_4O_{10} のような酸化リンのクラスターを形成する.

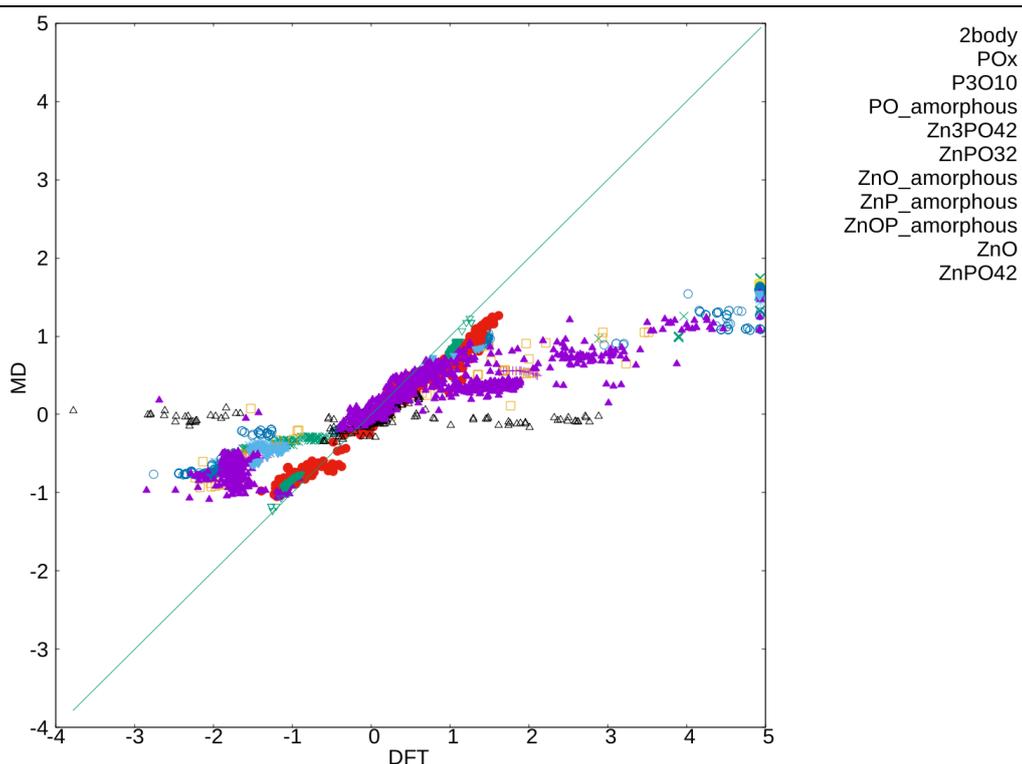


Fig. 4-7. Charge comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

イオン結合と共有結合のバランスを適正化するため、本ポテンシャルでは Fig. 4-7 に示したようにリンの電荷が DFT の結果よりも小さく計算されるポテンシャルとした。これにより、イオン結合はするものの支配的になることはなく、共有結合側の角度依存性や配位数依存性が機能する状態となっている。加えて、共有結合を弱める関数 $f_{qi}(q)$ がほとんど共有結合を弱めておらず、電荷が偏るリン酸のような構造においては電荷を考慮しない共有結合の結合力とイオン結合の結合力が単純に足し合わされた状態となっている。

また、リン-亜鉛間の結合についても電荷の影響を抑えたポテンシャルとなっている。これは前述の $f_{qi}(q)$ のパラメータによる影響が考えられる。本ポテンシャルでは原則通り、価電子数と最外殻電子数、亜鉛の場合 2 と 8 を用いたが、このとき $f_{qi}(q)$ は $q=-2$ で最大値 1.34 を取る。このため、本ポテンシャルにおける電荷のパラメータでは Zn-P 間の電気陰性度の差が小さく、Zn が陽イオンで P が陰イオンとなるよりも、P が陽イオン、Zn が陰イオンとなり $f_{qi}(q)$ の値が大きくなって共有結合をより強いものとする方が安定となってしまったものと考えられる。さらに、リンの電荷を抑えたポテンシャルとするためにリンのクーロン反発力 J が大きく、P-O 間の電荷のみならず Zn-P 間の電荷も抑えたポテンシャルとなっていることで、Fig. 4-7 に示したように Zn-P 系の電荷が教師データと異なりほとんど 0 となったものと考えられる。

また、Zn-P 系で教師データの電荷が +3 となる亜鉛イオンが散見されたが、ベーター電荷とアモルファス状の構造、3d 軌道を考慮した擬ポテンシャルの組み合わせが原因と考えられる。

4.5 メタリン酸亜鉛のモデリング

本項では得られた原子間ポテンシャルを用いて、アモルファスメタリン酸亜鉛を再現できるか検討するため、MD 計算を行った。計算モデルの概観を Fig. 4-8 に示す。また、モデルの中心部を拡大し、O-P 間、O-Zn 間の結合をそれぞれカットオフ距離 1.9 Å, 2.3 Å で示したものを Fig. 4-9 に示した。

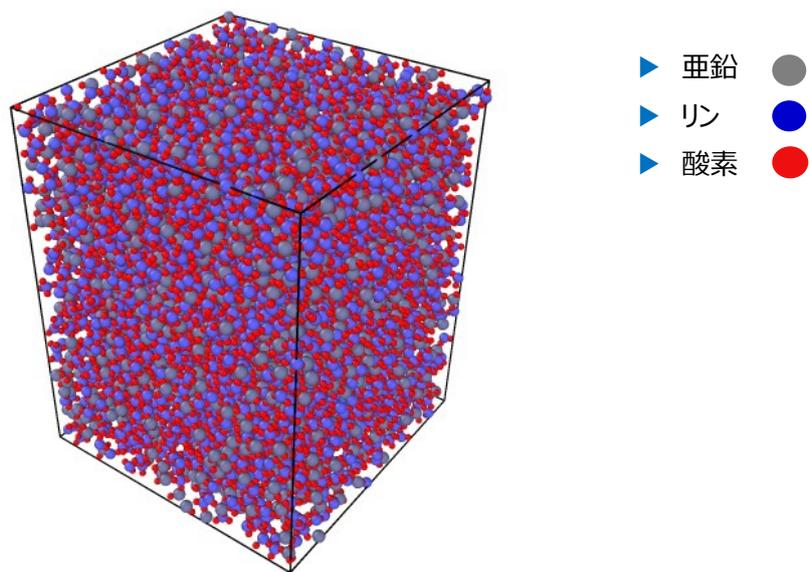


Fig. 4-8: Calculated model for bulk zinc metaphosphate.

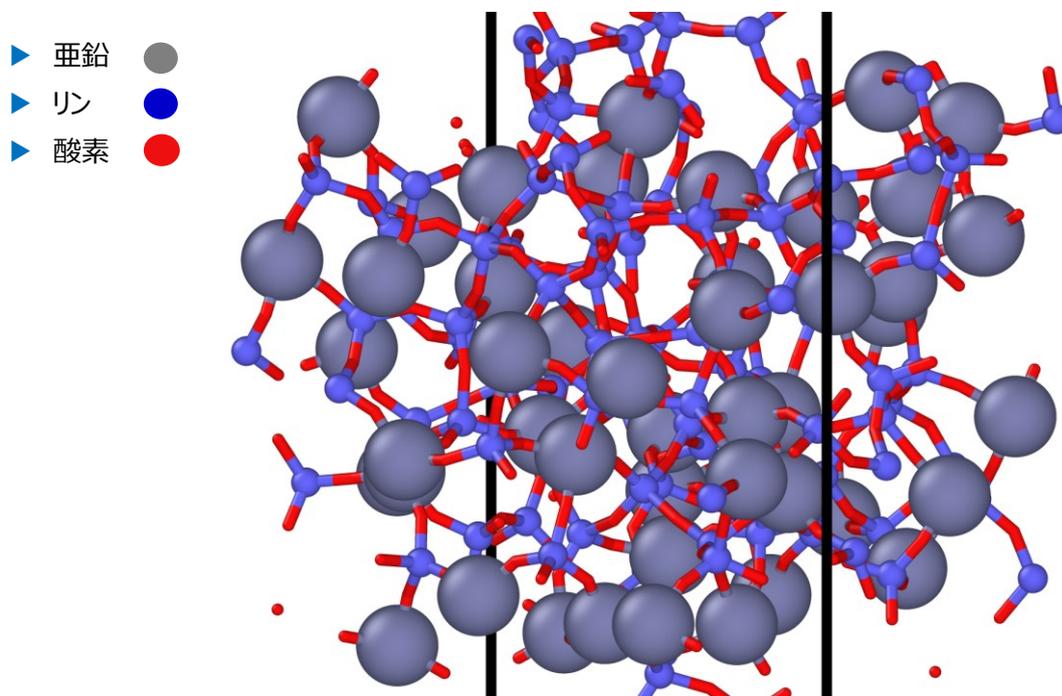


Fig. 4-9: Enlarged model for bulk zinc metaphosphate and O-P/O-Zn bond.

まず、メタリン酸亜鉛は非晶質を取り得る化合物である。最安定構造として結晶構造は存在するが本研究においては非晶質のメタリン酸亜鉛をモデリングした。

手法としては、 PO_3 分子と Zn 原子を 2:1 の比率で密度 2.92 g/cm^3 になるように系の中にランダムに配置し、NPT アンサンブルを用いて 400 K で 2 ns, 350 K で 200 ps 維持した。このような手法を用いたのは、1000 K 以上にしてメルトクエンチを行う手法では酸化亜鉛及び酸化リンへ分離する現象が見られたことによる。

得られた構造は Fig. 4-9 に示したとおり、リン酸鎖と亜鉛イオンが入り交じる構造となった。また、メタリン酸の構造を表す指標として亜鉛-酸素間の配位数、リン-リン間結合の配位数、リン-酸素間の配位数を求めた。配位数の計算においては亜鉛-酸素間のカットオフを 2.3 \AA 、リン-リン間のカットオフを 3.6 \AA 、リン-酸素間のカットオフを 1.9 \AA とした。

また、O-M-O (M は Zn, P) の角度分布や P-O-P の角度分布を求めた。

Table 4-2. Experimental values for the properties of $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, compared with values predicted by proposed potential.

	Exp. ^a	This work
Coordination number		
P-O	4.19±0.18	3.969
Zn-O	4.87±0.19	3.710
P-P	1.87±0.17	2.207
Bond length [\AA]		
P-O	1.53	1.5~1.9
Zn-O	1.96	1.7~2.2
P-P	2.98±0.2	3~3.6

^a Matsubara *et al* [34].

Table 4-2 に示したように、P-O 結合の配位数はおおよそ 4 で、ほぼすべてのリン酸がリン酸鎖となるなどして PO_4 となっていることが分かる。また、Zn-O 結合は実験値が平均して 4~5 配位程度であるのに対し、本ポテンシャルでは 3~4 配位であり実験値と比較すると低い値となっている。

次に、リン酸鎖の長さや立体構造の指標として、隣り合うリン酸鎖同士の P-P についての配位数を実験値と比較した。実験においては配位数が 2 よりも低く、一部リン酸鎖の端部や単独のリン酸などが存在することを示している。一方で、本ポテンシャルを用いて計算すると 2.207 と 2 を超えており、これはリン酸鎖の分岐や酸化リンのような立体構造を形成しているリンが存在することを示している。

Table 4-2 中の MD における結合長は、MD 計算後のモデルについて計算した Partial RDF のものを用いた。Partial RDF は Fig. 4-10 に示した。

Fig. 4-10 より、全般的に結合長が長く算出されている。P-O, Zn-O はピーク値が実験値と一致するためアモルファスゆえのばらつきによるものと考えられるが、P-P 結合は 10~20% も結合長が長い。密度がおよそ実験値の約 70~80% であるのは、この P-P の結合長の長さに由来すると考えられる。また、Fig. 4-11 に Bridging Oxygen のみについて P-O 間の RDF をしめした。P-O-P の結合を持つ BO の場合結合距離が 1.6~1.8 Å で、これは Table 4-2 に示した実験値よりも 10% 長い。また、リン酸鎖の分岐として考えられる 3 つのリン酸につながったリン酸における BO-P 間の結合距離は実験値[35]で 1.6 Å を下回ると報告されている。また、 $\text{ZnO}_{0.507} \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{0.493}$ について BO-P 間の結合距離は 1.57 Å と報告[36]されている。よって本ポテンシャルでは実験値と比較して BO-P 間の結合距離を 10% ほど過大評価しており、上記の P-P 間結合長の過大評価も BO-P 間結合長の過大評価に由来すると考えられる。

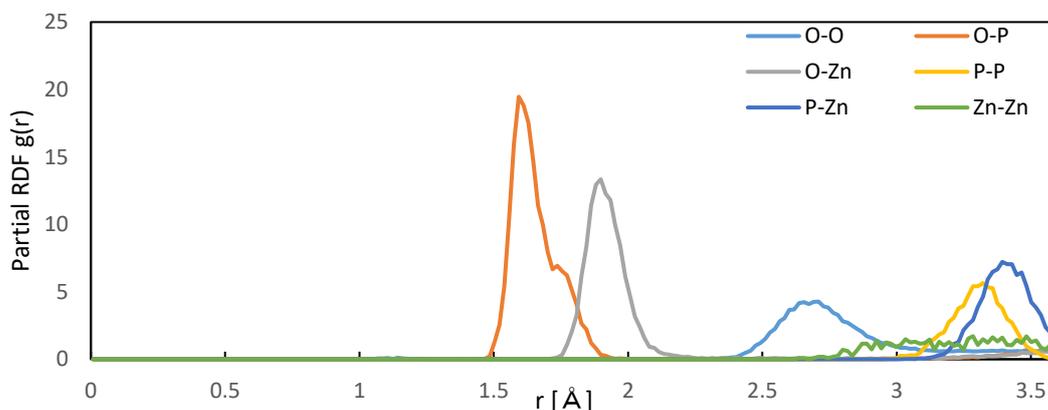


Fig. 4-10. Calculated partial RDF for amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

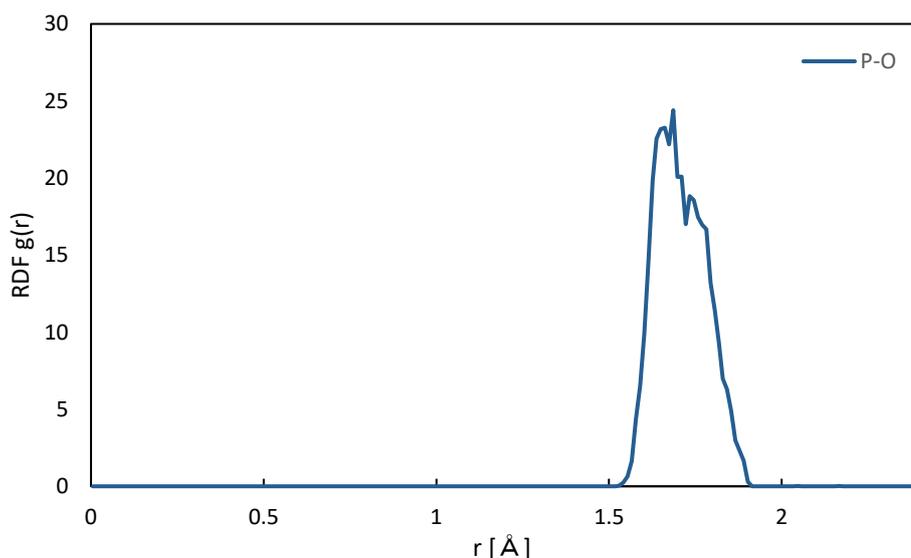


Fig. 4-11. Calculated bond length distribution for Bridging Oxygen Phosphorus bond.

以下に示した結合角分布は、上記の計算後に NPT アンサンブル、350 K で 200 ps の間 MD 計算を行い、その時間平均を取ったものである。

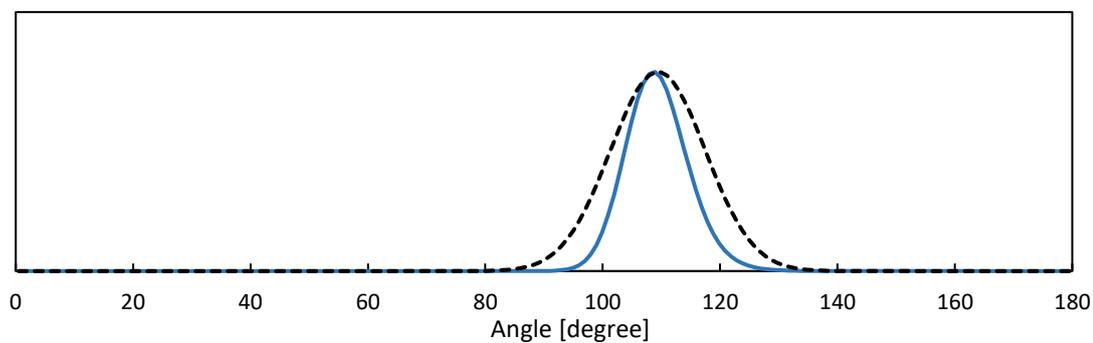


Fig. 4-12. The O-P-O bond angle distribution function for amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Dashed line: RMC[37] data.

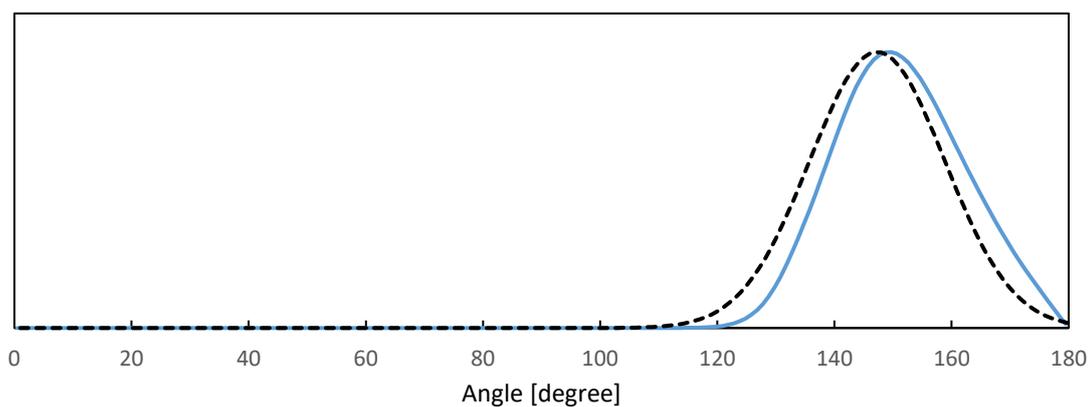


Fig. 4-13. The P-O-P bond angle distribution function for amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Dashed line: RMC[37] data.

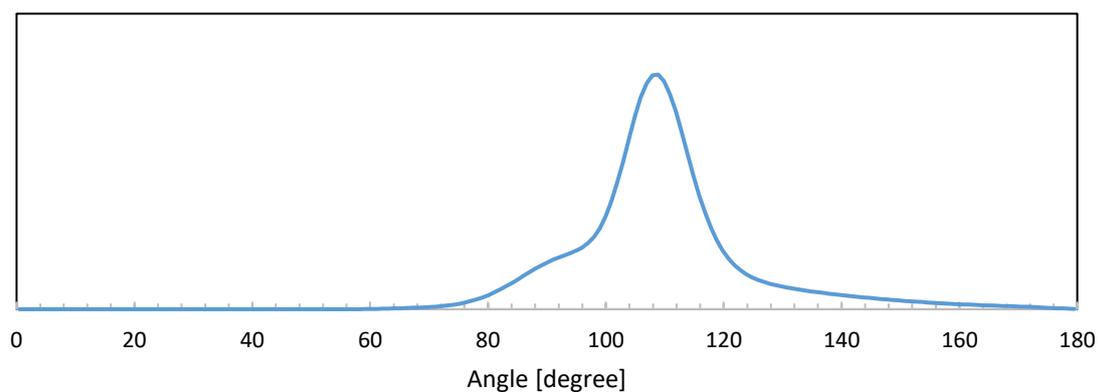


Fig. 4-14. O-M-O bond angle distribution function for amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

Fig. 4-12 より, O-P-O の結合角のピークは 110 度で半値幅が 12 度である. 同様に, Fig. 4-13 より P-O-P の結合角のピークは 150 度で半値幅が 28 度である.

以上の bond angle distribution function(ADF)については, Navarra[37]らによって, 密度や結合長などの実験値を基にしたリバースモンテカルロ法(RMC 法)による ADF の結果が得られており, O-P-O ではピークが 109.4 度, 半値幅が 19 度, P-O-P ではピークが 146 度, 半値幅が 27 度とされている. この値を基に正規分布としたものを Fig. 4-12. The O-P-O bond angle distribution function for amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ Fig. 4-12, Fig. 4-13 にそれぞれ点線で記載した.

また, Fig. 4-14 に示したように O-M-O の結合角には鋭角を持つものが存在する. 前節に記載した O-P-O の角度依存性と Appendix に記載した O-Zn-O の角度依存性より, O-P-O では鋭角になると bond-order が減少し鋭角の結合を作りにくくなるのに対し O-Zn-O は bond-order が大きく減少することはない, 実際 80~90 度付近の結合角は O-Zn-O 由来のものである.

4.6 メタリン酸亜鉛せん断解析

前節で作成したメタリン酸亜鉛モデルの検証として、せん断解析を行った。本解析では、実験において観測された ZnDTP 由来トライボフィルムの摺動過程における BO/NBO の増減について解析を用いて検討を行った。

詳細な計算条件は以下に示した通りである。

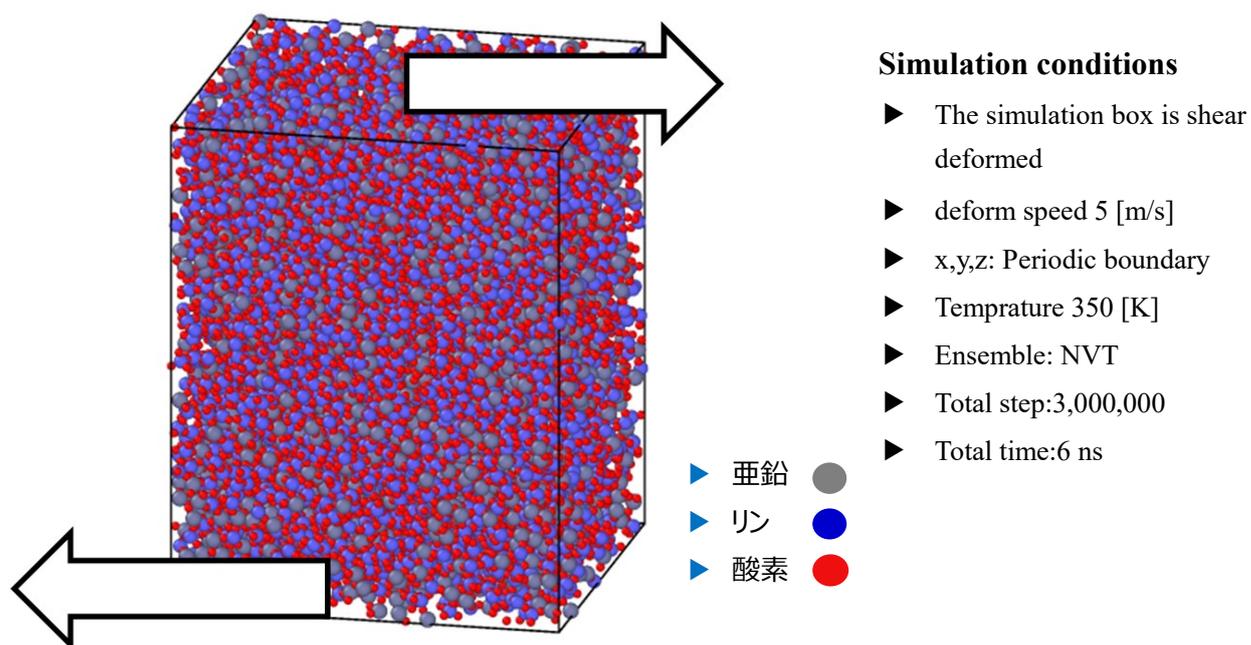
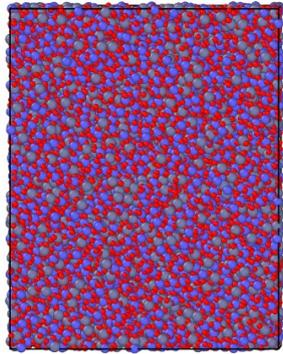
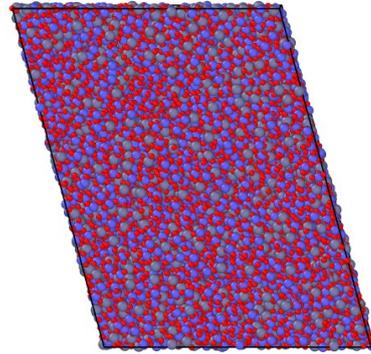


Fig. 4-15: Calculated model for $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ shear analysis.

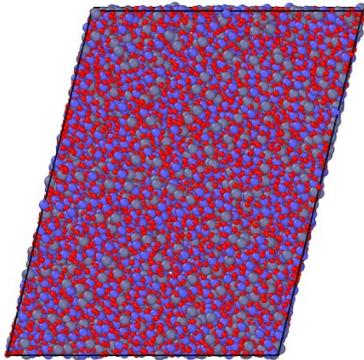
解析結果のスナップショットおよび BO/NBO の時間推移を以下に示した。



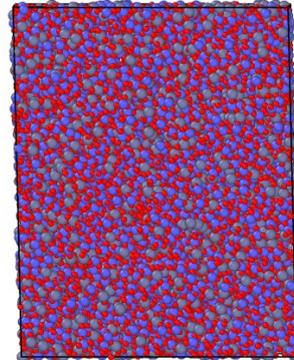
(a) At the start of simulation.



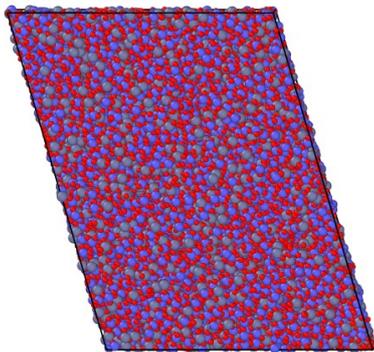
(b) After 43 Å sheared.



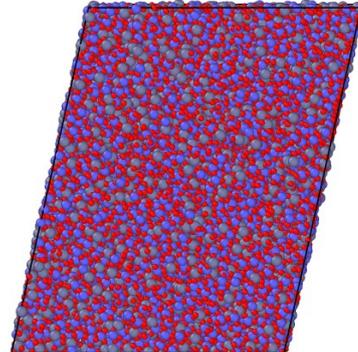
(c) After 86 Å sheared.



(d) After 129 Å sheared.



(e) After 171 Å sheared.



(f) After 214 Å sheared.

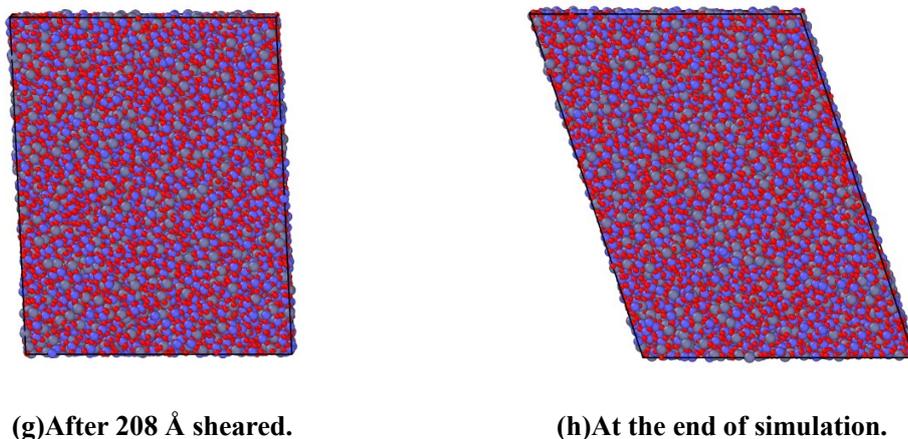


Fig. 4-16. Snapshots of the shear deforming simulation.

せん断距離は全体で 300 Å, 系の y 方向が 60 Å であり, 全体で 5 周期分のせん断を行った.

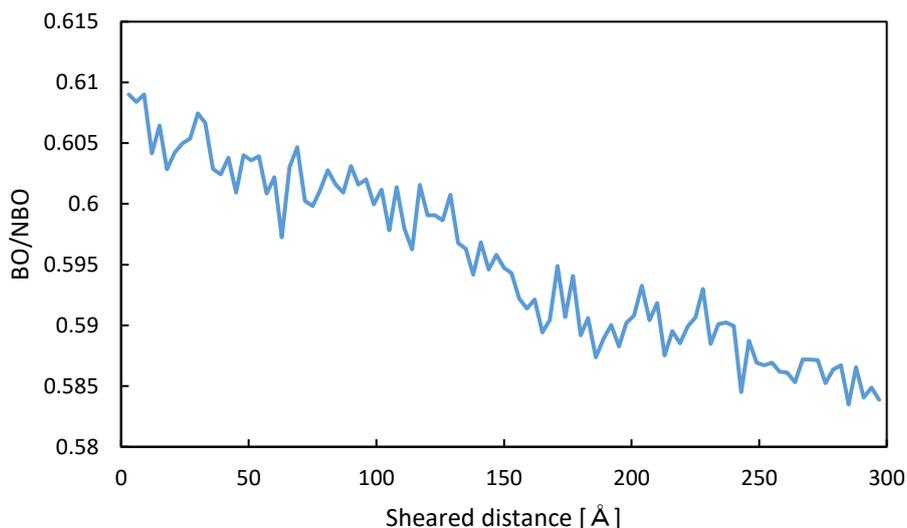


Fig. 4-17. Dependence of BO/NBO on Sheared distance.

Fig. 4-17 に示したように, せん断が進むにつれて BO/NBO の値が減少した. 定性的に実験と一致した. 実験においては温度が高い条件で長時間摺動すると BO/NBO は大きく低下し 0.3 程度に低下することが報告[7]されている. 解析において初期の BO/NBO が約 0.61 と高く, メタリン酸の取り得る BO/NBO の最大値 0.5 を超えているのは前節の P-P 結合の配位数で示したように立体構造を形成しているリン酸の存在によるものであると考えられる. ただし, 実験においても条件によっては BO/NBO が 0.57 となるものもあり, このような系においては解析と同様酸化リンやリン酸鎖の分岐, 絡み合いなどの立体構造が形成

されているものと考えられる。解析前後での P-P 結合の配位数変化についてヒストグラムを用いて Fig. 4-18 に示した。

Fig. 4-18 の結果より、微少であるが 3 配位、4 配位のリンが減少し、0~2 配位のリンが増加したことが分かる。これにより解析における BO/NBO の変化がリン酸鎖の切断や立体構造が崩れることなどによるものと考えられる。

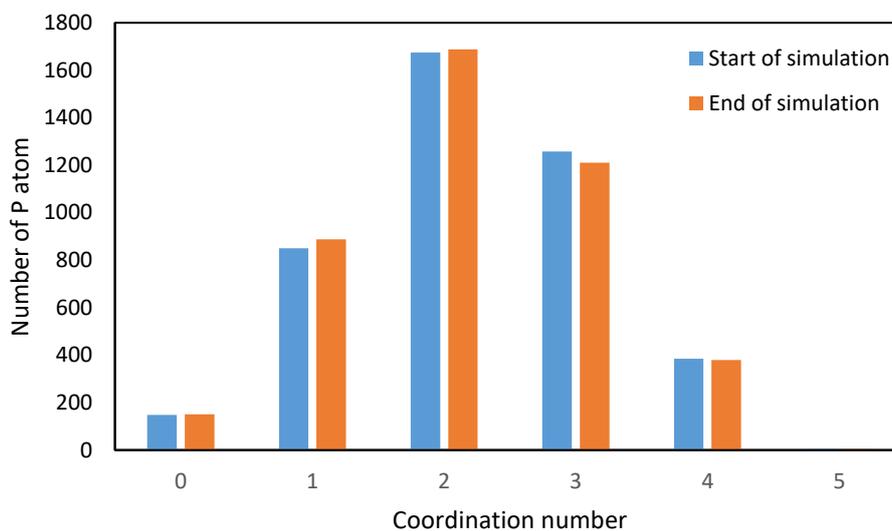


Fig. 4-18. Change in P-P bond coordination distribution with shearing simulation.

4.7 本章の結論

本章ではメタリン酸亜鉛の再現を目的としてポテンシャル作成を行った。

ランダムに原子を配置した教師データを中心に基本的な分子を合わせこんだ。

アモルファス状のメタリン酸亜鉛をモデリングした結果、実験値と比較して密度が約 30% 低いメタリン酸亜鉛となった。これはリン酸鎖の結合が実験値より約 10%長いこと、及びリン酸がによると考えられる。

また、メタリン酸亜鉛のせん断を行った結果、BO/NBO の値が減少した。これは実験結果と定性的に一致するが、定量的には異なる値を取っており、実験ではリン酸鎖が短くなる可能性が示唆されているが、本解析では酸化リンや結合したリン酸鎖のようなリン酸からなる立体構造がせん断によって一部崩れたことによるものと考えられる。

5 結論と今後の課題

5.1 結論

本研究では、酸化鉄を再現するポテンシャルと、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を再現するポテンシャルを作成した。

酸化鉄ポテンシャルについては、主要な 3 種類の酸化鉄結晶構造について格子定数や凝集エネルギー、体積弾性率などを再現することができた。また、酸化シミュレーションでは高温高圧において Fe_2O_3 に近い組成を持つ酸化膜が形成された。また、酸化膜と鉄との界面付近においては wüstite に近い組成を持つ部分が確認できた。

$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を再現するポテンシャルについては、高分子系を再現する電荷移動型 Tersoff ポテンシャルの作成を目標としていたが、イオン結合性と共有結合性の違いによりリン酸鎖は再現できたが密度など定量的な物性値はあまり一致しないポテンシャルとなった。原因は教師データの不足に加え、イオン結合性の高い構造において角度依存性や配位数依存性の考え方を考慮しない関数型であったことなどが考えられる。

ただし、本ポテンシャルを用いて $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のモデリングを行い、せん断解析を行ったところ、BO/NBO が低下し実験と定性的に一致する結果が得られた。

5.2 今後の課題

前節で述べたように本研究では摩擦面として酸化鉄を再現するポテンシャルと ZnDTP 由来トライボフィルムとして $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を再現するポテンシャルを開発した。しかし摩擦現象の解明のためには多くの課題が残っている。

本研究における鉄の酸化シミュレーションにおいては、 Fe_2O_3 組成のアモルファス状の構造が形成されたものの、その下層に Fe_3O_4 や wustite などの多層構造は確認されず、低温低圧においては表面 1 層 2 層の酸化に留まるなど、酸化過程の再現は不十分であったと考えられる。これは今回作成したポテンシャルに由来する問題である可能性が高く、主に酸素の拡散が酸化鉄や鉄中で進まないポテンシャルとなってしまうことが原因であると考えられる。これを解決するために OPZn 系で用いたようなランダム配置の教師データを一部取り入れていたが、この教師データが不十分であったものと考えられる。また、計算量は増大するが、MD による酸化シミュレーションのスナップショットについて第一原理計算を行い教師データとすることも有効であると考えられる。

次に、O-P-Zn 系ポテンシャルについてはリン酸鎖を再現することができたが、ランダムに PO_3 や Zn を配置することによってランダムな $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を形成しようとするとき、酸化リン (P_2O_5) のような立体的なリン酸鎖や、リン酸鎖同士が絡み合った立体構造を形成した。

また、メルトクエンチによってランダムな $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を構築しようとするとき酸化亜鉛と酸化リンに分離してしまう現象が見られた。これは最安定であるメタリン酸亜鉛の結晶構造の教師データ不足によりフィッティングが不十分であったことが考えられる。

これらの現象は、電荷のあまり出ないポテンシャルとしたことが一因であると考えられる。電荷によってイオン結合性の強いリン酸や亜鉛の結合を取り扱うことで各結合の反応性が表現可能であると考えられるためである。

ただし、電荷の出るポテンシャルとしてフィッティングを行うと、結合の角度依存性や配位数依存性が表せない。これでは固定電荷のクーロン力を主体とする簡易なポテンシャルと変わらない。それどころか、配位数が増えるほど安定なポテンシャルとなってしまうのでリン酸鎖を維持することが困難であり、実際試作段階の電荷の出るポテンシャルを用いたせん断解析においてはリンと酸素からなるクラスタを形成してしまった。

以上のことから、これまで用いられていた簡易な関数型の考え方を一部取り入れることを検討する必要があると考える。イオン結合状態でも角度依存性を表現可能としたり、固定電荷的取り扱いを行ったりすることが考えられる。

最後に、本研究においては O-P-Zn 系のポテンシャルとして水素や硫黄など存在が確認されている元素を一部省略して簡略化していた。しかし、Hsu らの研究[38]によると酸化鉄表面上に硫化鉄、その上に酸化鉄優位な領域、そして亜鉛優位な領域がそれぞれ確認され、酸

化鉄優位な領域は摩耗粉由来でトライボフィルム内に取り込まれたことで形成されたと考えられている。さらに、Berkani らの研究[39]によると、酸化鉄各種の微粒子を ZnDTP 存在条件下の摩擦実験に導入したところ、トライボフィルムと反応したのは goethite のみであったことが報告されている。以上の結果を基に、トライボフィルムの特性を解明するためには硫化鉄や摩擦面としての鉄表面に存在する水酸化鉄の再現、そして各元素の鉄中での拡散の再現などが必要であり、そのためにポテンシャルの拡張が必要であると考えられる。

6 Appendix

6.1 得られたポテンシャルパラメータ (Fe-O)

3章で得られた酸化鉄ポテンシャルのパラメータ一覧を以下に示す。1体パラメータ, 2対パラメータ, 3体パラメータの各表に分けて記載した。

Table 6-1. Fe-O interatomic potential: Parameters for one element.

	O	Fe
χ [eV/charge]	11.50413	3.058263
J [eV/charge ²]	14.68876	10.01328
N^{neutral} [charge]	6.020836	3.180859
N^0 [charge]	8.027792	13.07223

Table 6-2. Fe-O interatomic potential: Parameters for two elements.

	O-O	O-Fe	Fe-Fe
A_1 [eV]	920.2929	2862.273	4473.39
A_2 [eV]	1899.122	591.0574	257.8548
A_3 [eV]	617.5403	350.6983	469.5393
B_1 [eV]	902.2586	150.4795	1018.337
B_2 [eV]	769.1484	195.9201	2100.982
B_3 [eV]	366.0918	5.1016	17.21174
λ_{A1} [\AA^{-1}]	4.346044	4.613114	4.237976
λ_{A2} [\AA^{-1}]	3.804989	4.423418	2.550301
λ_{A3} [\AA^{-1}]	4.483323	3.663749	8.274055
λ_{B1} [\AA^{-1}]	3.1922	1.868101	4.040857
λ_{B2} [\AA^{-1}]	3.381201	5.641874	4.047218
λ_{B3} [\AA^{-1}]	5.579092	0.800398	0.620477
n_{ij}	2.979809	7.99833	3.259189
n_{2ij}	2.979809	8.411034	4.072247
σ_{ij}	2.979809	6.909692	6.124644
n_{iji}	2.979809	4.024036	3.259189
n_{2ji}	2.979809	3.599692	4.072247
σ_{ji}	2.979809	3.582248	6.124644
p_{ij}	2.050477	2	2
p_{ji}	2.050477	2	2
g_{1ij}	1.206449	1.481652	0.588674
g_{2ij}	2.732655	0.829364	0.646612
g_{1ji}	1.206449	1.305492	0.588674
g_{2ji}	2.732655	1.507378	0.646612
R_e^1	0.984519	1.99452	2.5
R_e^2	1.161729	1.813513	2.5
R_{c2}	2.738827	2.547143	3.121689
B_c	1.2	1.365767	1.260163
α	0.27	0.27	0.27
R_c	9	9	9
γ	0.712062	0.659118	0.591524

Table 6-3. Fe-O interatomic potential: Parameters for three elements.

	$p[\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
O-O-O/1	5.407056	1.486812	5.508441	-0.90799
O-O-O/2	2.757105	0.339863	5.095849	-0.20926
O-O-Fe/1	5.1371	1.60984	0.622254	0.457534
O-O-Fe/2	3.421961	0.405296	2.015989	-0.48263
O-Fe-O/1	6.266551	7.138095	3.906463	-0.50497
O-Fe-O/2	4.532445	0.718713	6.314669	-0.42024
O-Fe-Fe/1	2.929224	3.167054	2.469906	-0.05433
O-Fe-Fe/2	0.792604	0.50769	0.332144	-0.30546
Fe-O-O/1	2.000919	4.186987	4.10505	-0.86359
Fe-O-O/2	5.234582	2.107995	1.403888	0.214936
Fe-O-Fe/1	3.579525	1.951197	1.472556	-0.12871
Fe-O-Fe/2	2.159231	1.310483	3.796131	-0.69936
Fe-Fe-O/1	2.849949	4.654329	7.688957	-0.78015
Fe-Fe-O/2	4.340048	3.944909	1.334879	-0.56111
Fe-Fe-Fe/1	3.087473	3.910502	0	-0.93363
Fe-Fe-Fe/2	4.248888	1.587627	0	-0.48382

6.2 得られたポテンシャルパラメータ(O-P-Zn)

4章で得られたO-P-Zn系ポテンシャルのパラメータ一覧を以下に示す。1体パラメータ, 2対パラメータ(part1,2), 3体パラメータ(part1,2,3)の各表に分けて記載した。

Table 6-4. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for one element.

	O	P	Zn
χ [eV/charge]	11.50413	4.973406	2.116465
J [eV/charge ²]	14.68876	10.45444	14.01375
N^{neutral} [charge]	6.020836	5.007102	2.00759
N^0 [charge]	8.027792	8.394619	8.104953

Table 6-5. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for two elements(part1).

	O-O	O-P	O-Zn
A_1 [eV]	920.2929	2483.218	3334.911
A_2 [eV]	1899.122	3234.629	442.3299
A_3 [eV]	617.5403	1733.699	466.0048
B_1 [eV]	902.2586	585.6086	70.367
B_2 [eV]	769.1484	22.28191	15.32725
B_3 [eV]	366.0918	8.856939	20.51161
λ_{A1} [\AA^{-1}]	4.346044	4.859557	4.89187
λ_{A2} [\AA^{-1}]	3.804989	4.731215	4.291896
λ_{A3} [\AA^{-1}]	4.483323	4.57656	4.713319
λ_{B1} [\AA^{-1}]	3.1922	2.66682	2.522789
λ_{B2} [\AA^{-1}]	3.381201	2.858206	6.878884
λ_{B3} [\AA^{-1}]	5.579092	7.02104	1.437698
n_{ij}	2.979809	6.106302	9.947145
n_{zj}	2.979809	6.106302	9.947145
σ_{ij}	2.979809	6.106302	9.947145
n_{ji}	2.979809	1.448573	3.359152
n_{zj}	2.979809	1.448573	3.359152
σ_{ji}	2.979809	1.448573	3.359152
p_{ij}	2.050477	2	2
p_{ji}	2.050477	2	2
g_{ij}	1.206449	1.374826	2.086185
g_{zj}	2.732655	1.46565	0.608293
g_{ji}	1.206449	1.820283	1.874344
g_{zj}	2.732655	2.562763	2.022184
R_e^1	0.977546	1.562778	1.876006
R_e^2	1.14358	1.599226	1.926357
R_{c2}	2.738827	2.638827	2.714281
B_c	1.2	1.3	0.905767
α	0.27	0.27	0.27
R_c	9	9	9
γ	0.712062	0.744111	0.819685

Table 6-6. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for two elements(part2).

	P-P	P-Zn	Zn-Zn
A_1 [eV]	1319.942	7055.496	7021.79
A_2 [eV]	2288.689	186.6622	181.4563
A_3 [eV]	1008.945	237.1718	126.6213
B_1 [eV]	909.2011	479.8536	874.8296
B_2 [eV]	726.2982	1917.442	1915.652
B_3 [eV]	0.026544	62.21552	2.591212
λ_{A1} [\AA^{-1}]	2.659084	4.086535	3.410762
λ_{A2} [\AA^{-1}]	3.849679	3.141538	2.419885
λ_{A3} [\AA^{-1}]	2.690517	6.698903	4.143074
λ_{B1} [\AA^{-1}]	1.970846	4.003622	2.980081
λ_{B2} [\AA^{-1}]	6.613424	4.055129	2.913381
λ_{B3} [\AA^{-1}]	7.710898	1.965555	0.847948
n_{ij}	1.102656	9.543466	1.545682
n_{zj}	1.668339	9.543466	0.432872
σ_{ij}	3.2	9.543466	8.689882
n_{ji}	1.102656	6.004859	1.545682
n_{zj}	1.668339	6.004859	0.432872
σ_{ji}	3.2	6.004859	8.689882
p_{ij}	2	2	2
p_{ji}	2	2	2
g_{ij}	1.144461	1.565798	1.655807
g_{zj}	0.5	1.097286	1.826072
g_{ji}	1.144461	2.096391	1.655807
g_{zj}	0.5	1.429551	1.826072
R_e^1	2.047559	2.358878	2.859371
R_e^2	1.869958	2.502616	2.818636
R_{c2}	2.738827	3.121689	3.121689
B_c	1.2	0.960163	1.260163
α	0.27	0.27	0.27
R_c	9	9	9
γ	0.712062	0.697732	0.59369

Table 6-7. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for three elements(part1).

	$p[\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
O-O-O/1	5.407056	1.486812	5.508441	-0.90799
O-O-O/2	2.757105	0.339863	5.095849	-0.20926
O-O-P/1	2.780019	5.696882	1.170041	-0.22827
O-O-P/2	3.565629	0.479324	0.442088	-0.10595
O-O-Zn/1	0.494013	0.256926	0.264766	-0.92499
O-O-Zn/2	2.928399	0.319572	2.564914	-0.72462
O-P-O/1	5.081486	2.035974	2.217753	-0.32572
O-P-O/2	6.343622	3.644968	7.593692	-0.25518
O-P-P/1	1.82978	2.577569	7.188443	0.385934
O-P-P/2	2.655984	1.755072	1.012237	-0.53674
O-P-Zn/1	1.501476	0.908365	0.274229	-0.89439
O-P-Zn/2	2.75503	4.540397	3.550259	-0.56702
O-Zn-O/1	3.587663	0.278125	2.020959	-0.47949
O-Zn-O/2	2.962467	0.25088	0.2	-0.98609
O-Zn-P/1	3.673896	0.959279	0.49526	-0.53178
O-Zn-P/2	5.015526	0.250281	5.3326	-0.47545
O-Zn-Zn/1	1.865018	4.181398	0.607933	-0.81066
O-Zn-Zn/2	1.354547	0.251157	0.204316	-0.27862

Table 6-8. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for three elements(part2).

	$p[\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
P-O-O/1	6.701244	0.720988	1.384319	-0.13402
P-O-O/2	2.132985	0.253067	4.511184	-0.21091
P-O-P/1	1.988887	2.135722	9.618466	-0.51694
P-O-P/2	4.470287	1.171952	6.453949	-0.6526
P-O-Zn/1	3.676414	0.535379	5.159544	-0.21228
P-O-Zn/2	0.486093	0.300736	2.044619	-0.00787
P-P-O/1	2.797028	0.394385	5.598058	-0.27996
P-P-O/2	6.088963	1.19992	1.978693	-0.15847
P-P-P/1	2.334066	0.581059	5.650101	-0.17115
P-P-P/2	0.209378	0.837463	0.085634	-0.00034
P-P-Zn/1	1.662037	0.255329	0.021781	-0.24917
P-P-Zn/2	2.44928	0.887857	1.442687	0.376544
P-Zn-O/1	4.171809	0.378451	2.26608	-0.21291
P-Zn-O/2	4.449521	7.050257	7.915316	0.373501
P-Zn-P/1	2.790479	0.426419	1.59773	-0.24341
P-Zn-P/2	2.875974	2.364719	5.280995	0.027416
P-Zn-Zn/1	1.060585	0.365169	0.115226	-0.05822
P-Zn-Zn/2	4.74037	8.813518	7.735819	0.168112

Table 6-9. O-P-Zn interatomic potential: Parameters for three elements(part3).

	$p[\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
Zn-O-O/1	1.221053	0.254783	0.063326	-0.10614
Zn-O-O/2	2.712904	2.861903	6.420194	0.555166
Zn-O-P/1	4.88293	0.289289	0.097305	-0.64141
Zn-O-P/2	2.870629	6.583334	2.112964	0.287104
Zn-O-Zn/1	0.21272	0.273549	1.682532	-0.73817
Zn-O-Zn/2	1.972311	5.411973	5.984498	-0.90732
Zn-P-O/1	5.412705	5.551242	7.367793	0.093119
Zn-P-O/2	5.728795	0.558582	4.835577	-0.77152
Zn-P-P/1	2.997391	4.14891	8.67772	0.418004
Zn-P-P/2	3.504661	0.299265	0.498371	-0.5489
Zn-P-Zn/1	4.01721	8.886194	5.025552	-0.70661
Zn-P-Zn/2	2.397326	0.269335	0.064503	0.056827
Zn-Zn-O/1	5.004562	0.365338	8.926917	-0.33848
Zn-Zn-O/2	3.677366	6.436218	4.782504	-0.38622
Zn-Zn-Fe/1	6.847914	0.901158	4.459748	-0.02446
Zn-Zn-Fe/2	3.083255	1.166788	6.493138	-0.38647
Zn-Zn-P/1	6.673696	0.416786	1.688298	-0.48542
Zn-Zn-P/2	5.277858	6.548653	3.69678	-0.83646
Zn-Zn-Zn/1	3.758921	0.298456	0	-0.8947
Zn-Zn-Zn/2	4.933971	6.153237	0	-0.15646

6.3 Fe-O 系ポテンシャルの角度依存性

以下に酸化鉄ポテンシャルの bond-order の角度依存性について各 3 体パラメータごとに記載した.

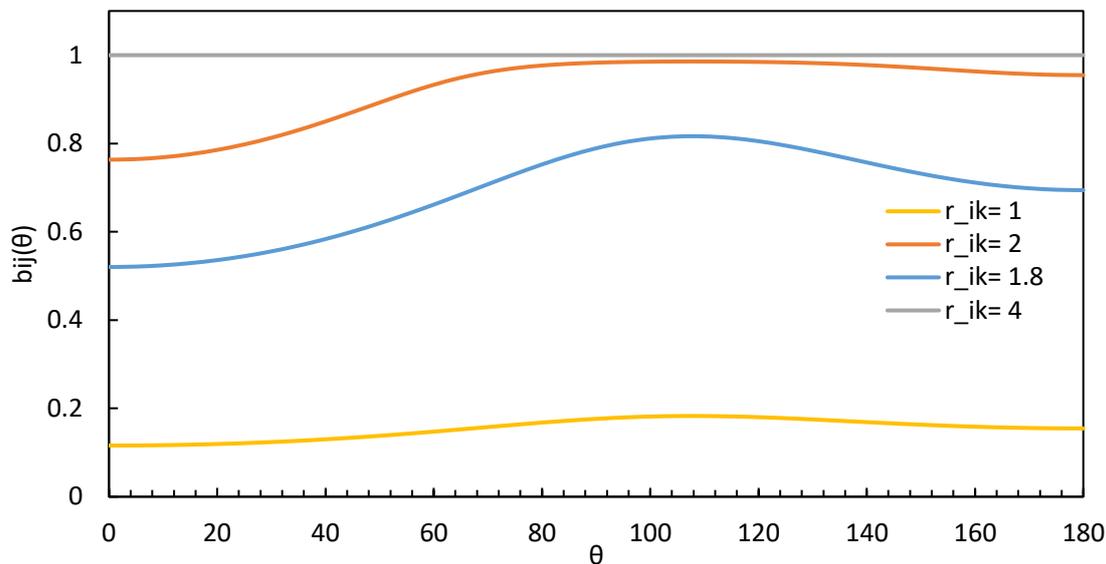


Fig. 6-1. Dependence of bond-order on O-Fe-Fe angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

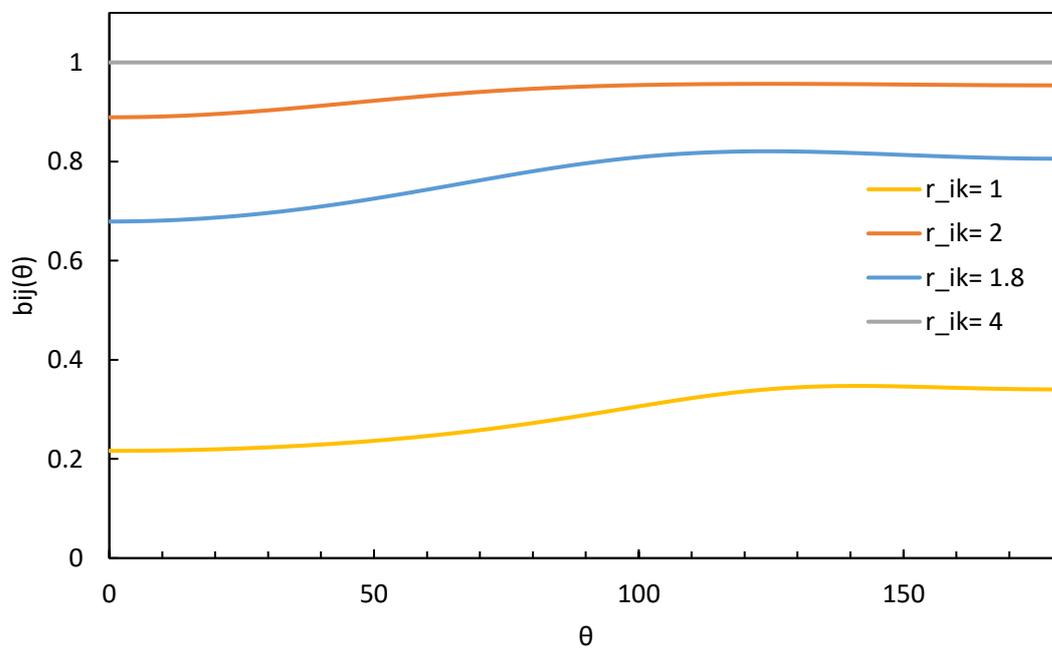


Fig. 6-2. Dependence of bond-order on Fe-Fe-O angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

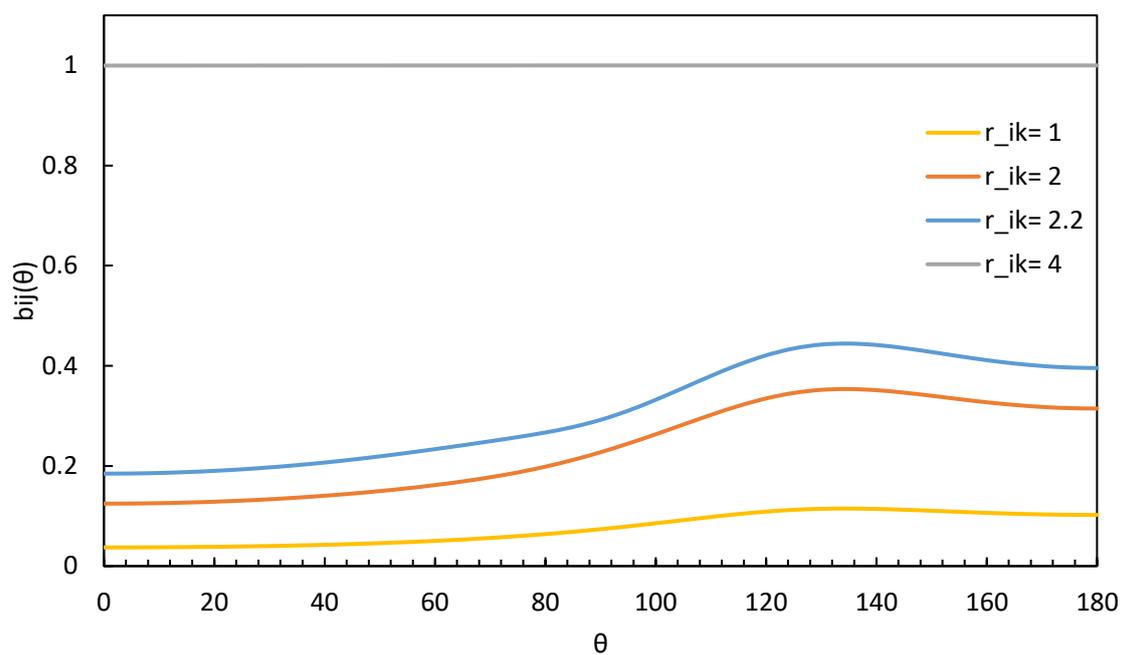


Fig. 6-3. Dependence of bond-order on Fe-O-Fe angle with $r_{ij}=2.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

6.4 O-P-Zn 系ポテンシャルの配位数依存性

前節同様、O-P-Zn 系についてそれぞれ角度依存性を以下に示した。

まず、O-P 系の角度依存性について以下に示した。

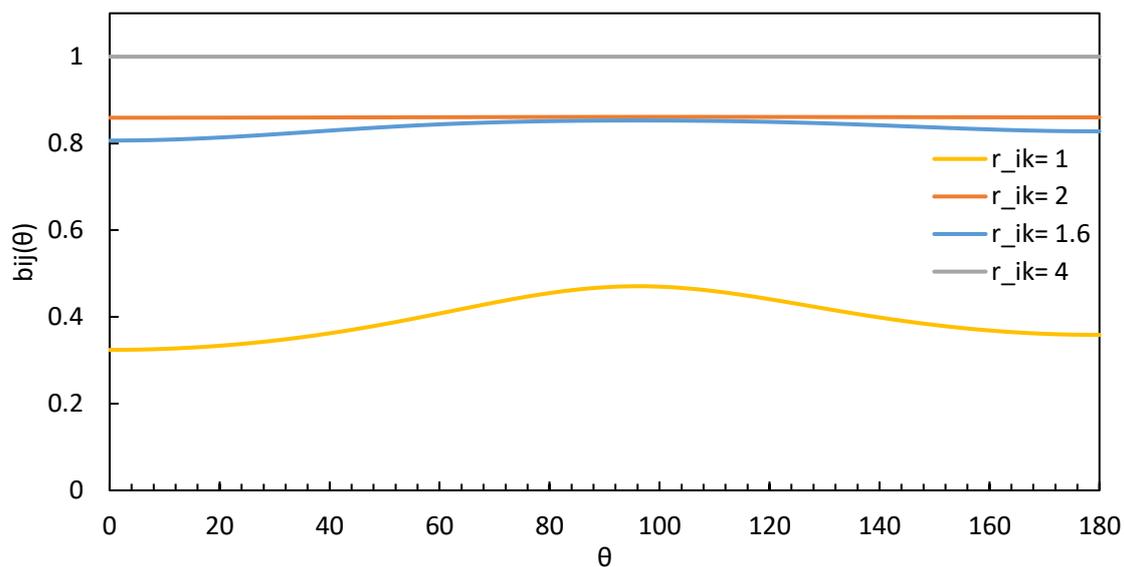


Fig. 6-4. Dependence of bond-order on O-O-P angle with $r_{ij}=1.2 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

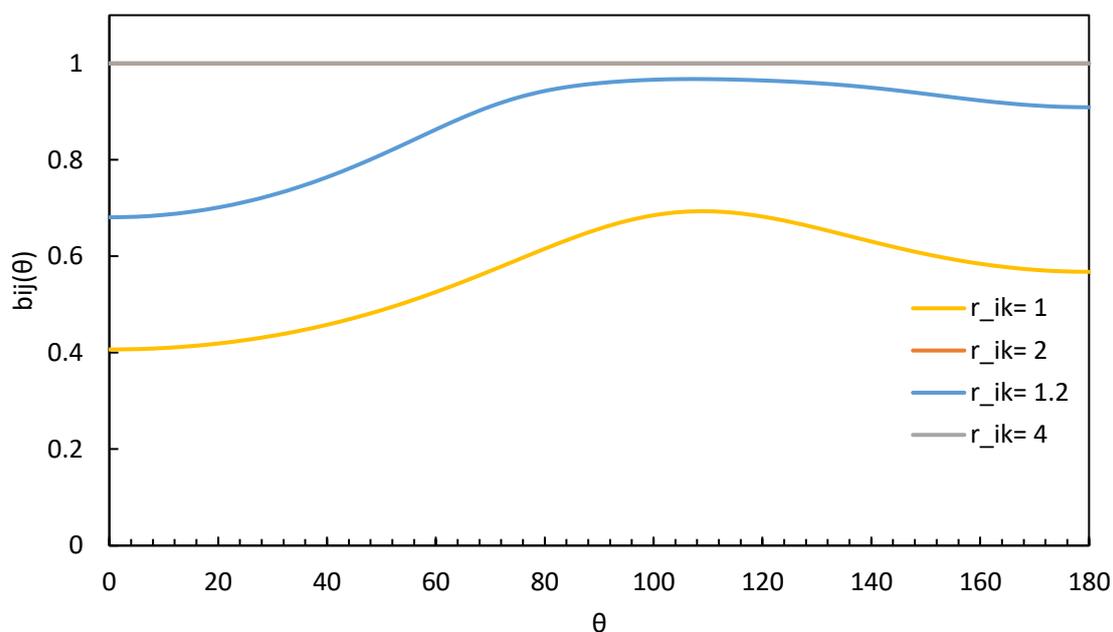


Fig. 6-5. Dependence of bond-order on O-P-O angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

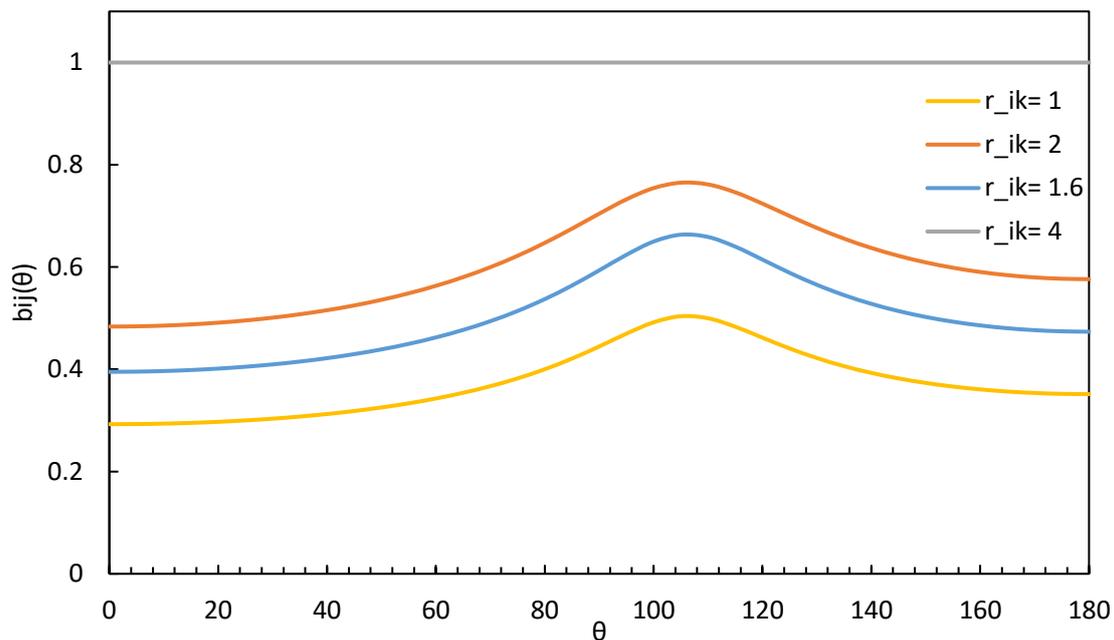


Fig. 6-6. Dependence of bond-order on P-P-O angle with $r_{ij}=3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

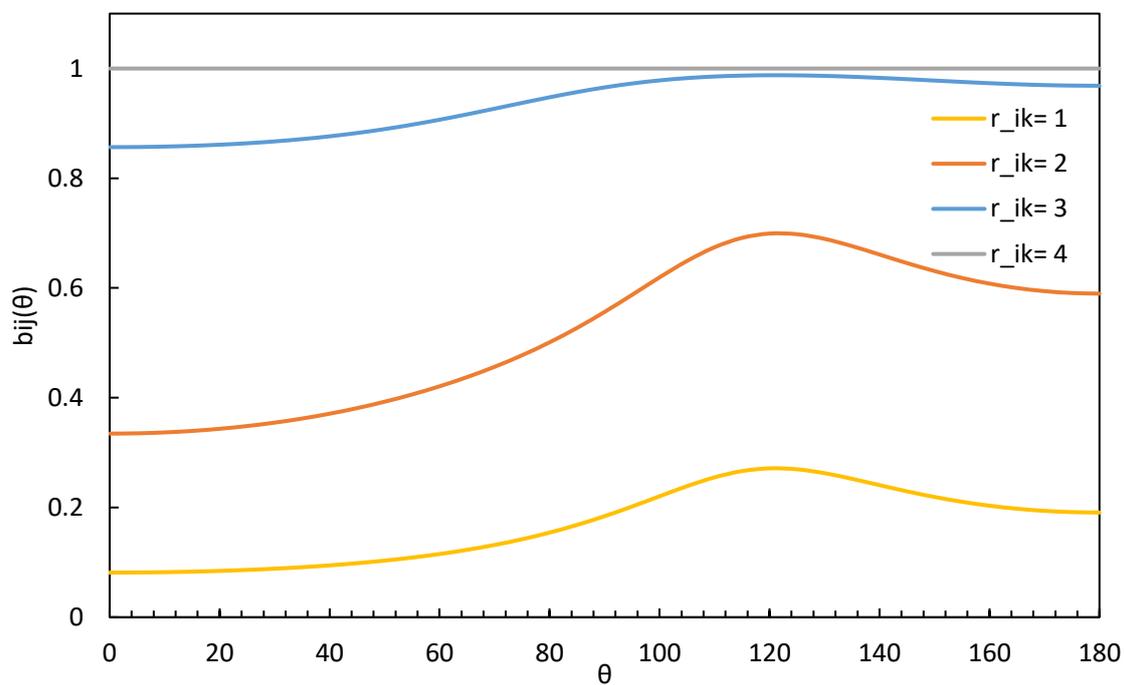


Fig. 6-7. Dependence of bond-order on P-O-P angle with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

次に、O-Zn系の角度依存性について以下に示した。

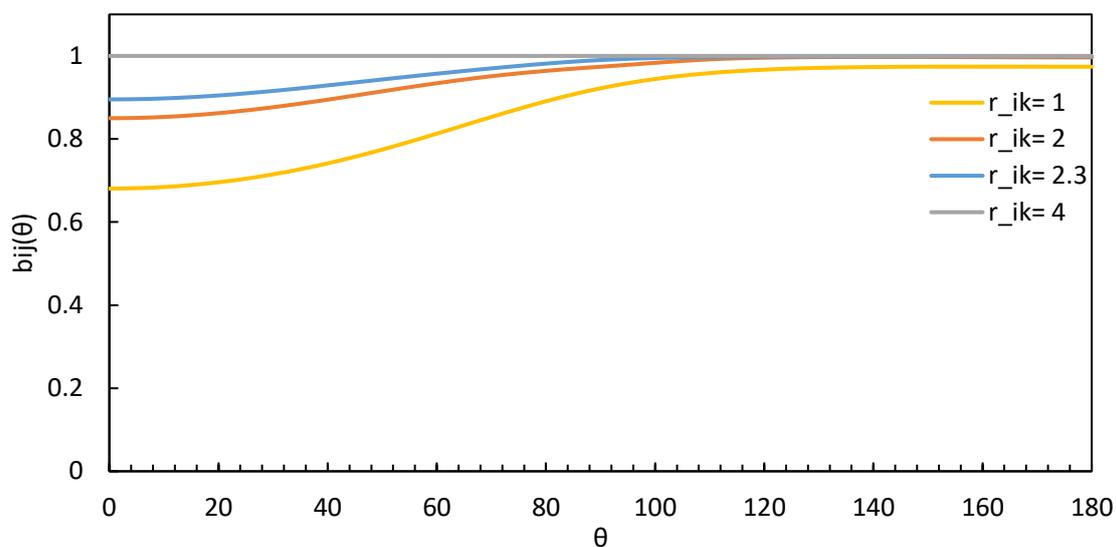


Fig. 6-8. Dependence of bond-order on O-O-Zn angle with $r_{ij}=1.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

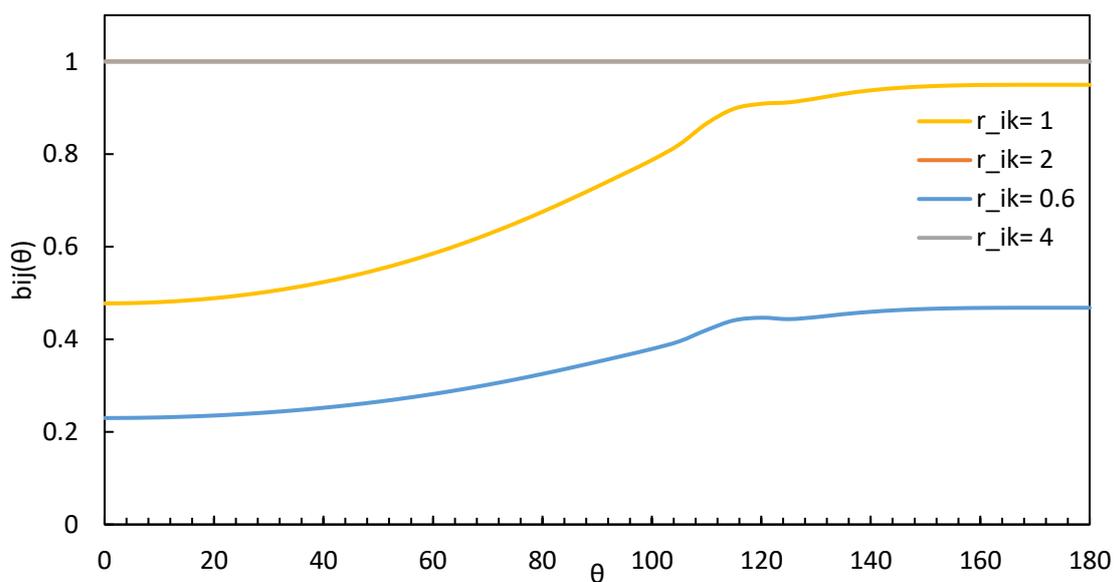


Fig. 6-9. Dependence of bond-order on O-Zn-O angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

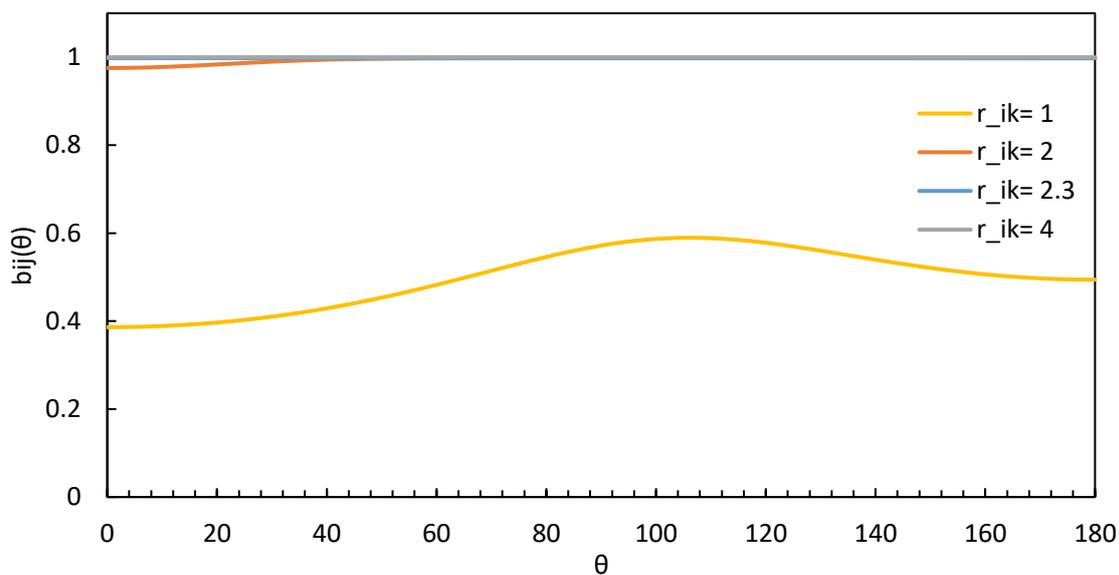


Fig. 6-10. Dependence of bond-order on O-Zn-Zn angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

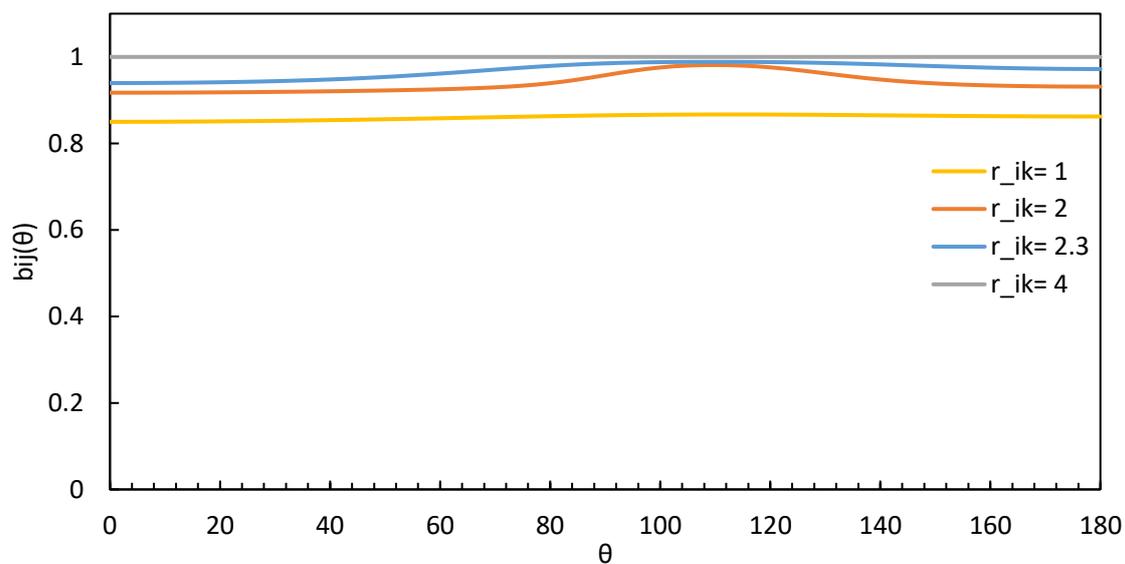


Fig. 6-11. Dependence of bond-order on Zn-Zn-O angle with $r_{ij}=3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

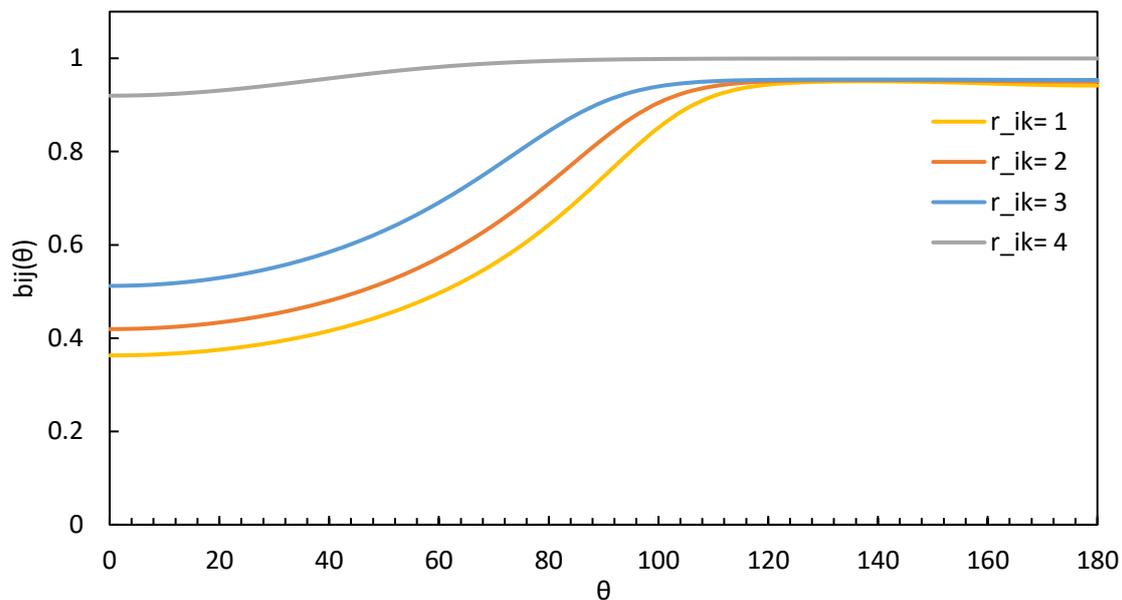


Fig. 6-12. Dependence of bond-order on Zn-O-Zn angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

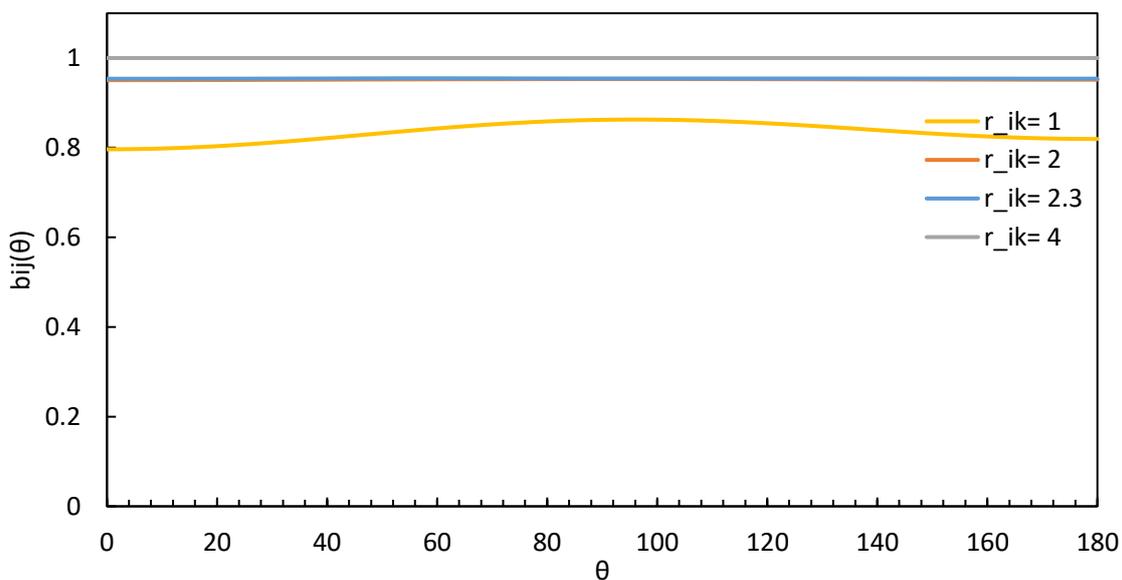


Fig. 6-13. Dependence of bond-order on Zn-O-O angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

最後に、O-P-Zn系の角度依存性について以下に示した。

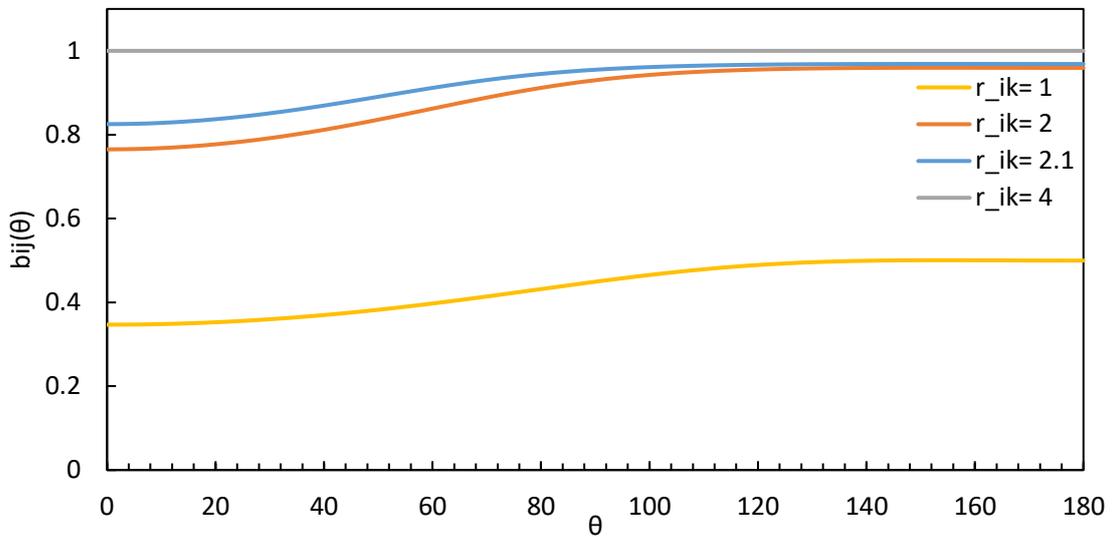


Fig. 6-14. Dependence of bond-order on O-P-Zn angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

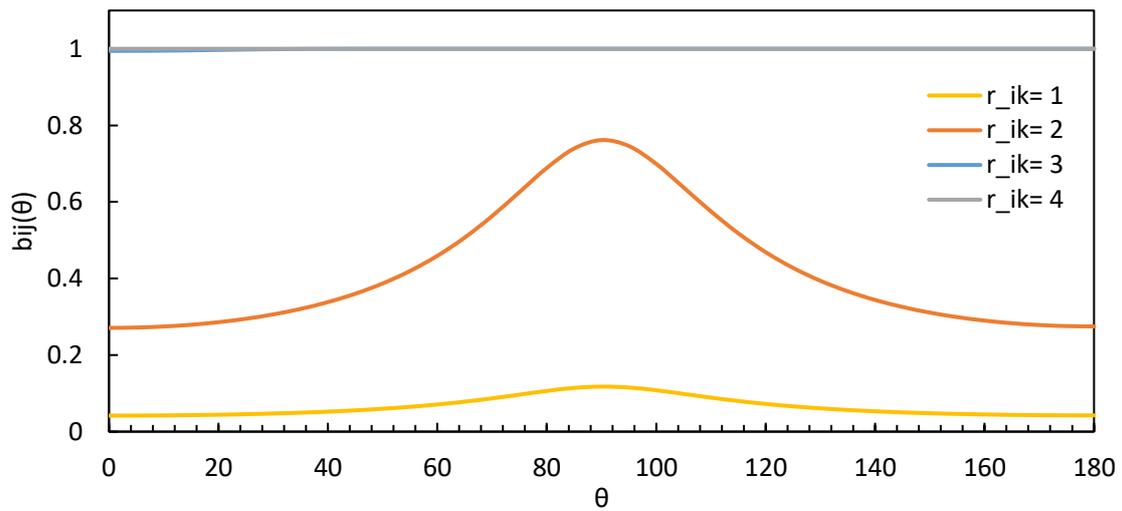


Fig. 6-15. Dependence of bond-order on P-O-Zn angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

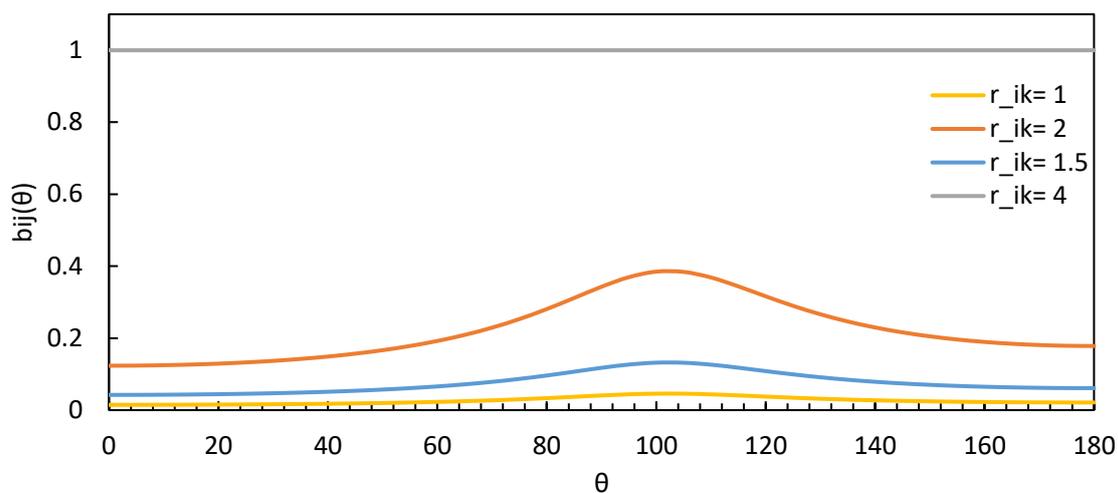


Fig. 6-16. Dependence of bond-order on P-Zn-O angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

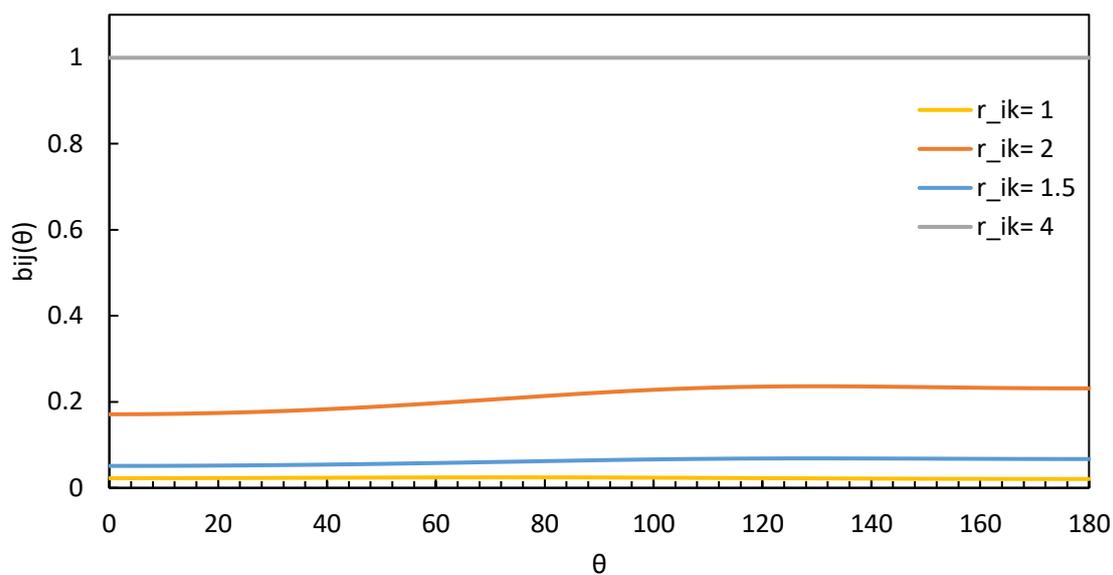


Fig. 6-17. Dependence of bond-order on Zn-O-P angle with $r_{ij}=2.3 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

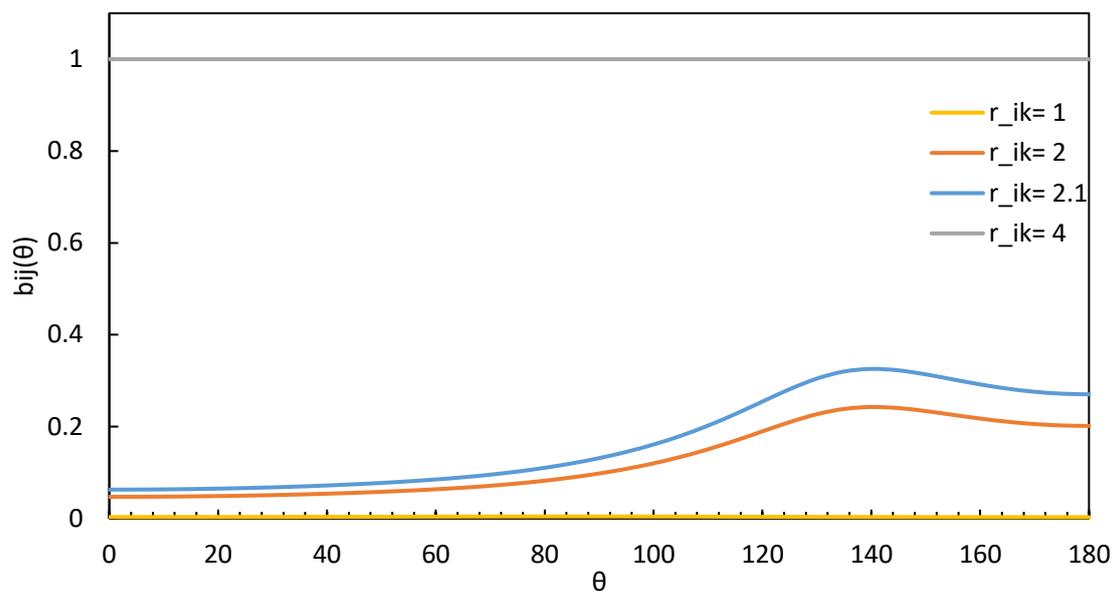


Fig. 6-18. Dependence of bond-order on Zn-P-O angle with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方からご指導、ご協力を頂きました。感謝申し上げます。

泉聡志教授には、研究会や日々の打ち合わせなどを通してご意見、ご指摘をいただきました。自分の研究全体、特にポテンシャルに関する基礎的な知見、思想についてご指導いただき、誠にありがとうございました。

波田野講師には、研究室やサーバー関連、研究における一般的な議論でお世話になりました。ありがとうございました。

榎間助教には、第一原理計算や原子間ポテンシャルについて議論し、その知見を頂きました。非常に大きな助けとなりました。ありがとうございました。

マツダ株式会社の皆様には、打ち合わせの際に貴重なご意見を頂戴しました。ありがとうございました。

M1の久米君には、固体間摩擦や原子間ポテンシャルの開発など研究について協力しあい、非常によく研究し、その知見を頂きました。誠にありがとうございました。

秘書の皆様には、書類申請や備品の手配等、陰ながら厚くご支援賜りました。

研究室の同期・後輩の皆様には、日頃の研生活を通して、大変お世話になりました。

2021年2月7日

小林 森

参考文献

- [1] R. Stribeck, “Die wesentlichen Eigenschaften der Gleitund Rollenlager—the key qualities of sliding and roller bearings.,” *Zeitschrift des Vereines Dtsch. Ingenieure*, vol. 46, no. 38,39, pp. 1342–1348, 1432–1437, 1902.
- [2] J. Byggmästar, M. Nagel, K. Albe, K. O. E. Henriksson, and K. Nordlund, “Analytical interatomic bond-order potential for simulations of oxygen defects in iron,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 31, no. 21, p. 215401, May 2019.
- [3] M. Aryanpour, A. C. T. Van Duin, and J. D. Kubicki, “Development of a reactive force field for iron-oxyhydroxide systems,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 21, pp. 6298–6307, 2010.
- [4] B. Jeon, Q. Van Overmeere, A. C. T. van Duin, and S. Ramanathan, “Nanoscale oxidation and complex oxide growth on single crystal iron surfaces and external electric field effects,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 1821–1830, 2013.
- [5] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, and K. Kato, “Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide,” *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 12, pp. 1538–1544, 2006.
- [6] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, and K. Kato, “Formation mechanism of a low friction ZDDP tribofilm on iron oxide,” *Tribol. Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 211–216, 2007.
- [7] M. Ueda, A. Kadiric, and H. Spikes, “On the Crystallinity and Durability of ZDDP Tribofilm,” *Tribol. Lett.*, vol. 67, no. 4, p. 123, Dec. 2019.
- [8] A. Dorgham, A. Azam, A. Morina, and A. Neville, “On the Transient Decomposition and Reaction Kinetics of Zinc Dialkyldithiophosphate,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 51, pp. 44803–44814, 2018.
- [9] E. Sourial, T. Peres, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, “A structural investigation of Mg(PO₃)₂, Zn(PO₃)₂ and Pb(PO₃)₂ glasses using molecular dynamics simulation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 8, pp. 2013–2018, 1999.
- [10] C. Minfray *et al.*, “Experimental and molecular dynamics simulations of tribochemical reactions with zddp: Zinc phosphate-iron oxide reaction,” *Tribol. Trans.*, vol. 51, no. 5, pp. 589–601, 2008.
- [11] B. C. Tischendorf, T. M. Alam, R. T. Cygan, and J. U. Otaigbe, “The structure and properties of binary zinc phosphate glasses studied by molecular dynamics simulations,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 261–272, 2003.
- [12] T. Onodera, J. M. Martin, C. Minfray, F. Dassenoy, and A. Miyamoto, “Antiwear chemistry of ZDDP: Coupling classical MD and tight-binding quantum chemical MD methods (TB-QCMD),” *Tribol. Lett.*, vol. 50, no. 1, pp. 31–39, 2013.

-
- [13] S. Takamoto, “Si及びSiCの酸化のダイナミクスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャルの開発と酸化メカニズムの解明,” 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2016.
- [14] M. I. Baskes., Murray S. Daw., “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453, 1984.
- [15] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [16] A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, “ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- [17] “LAMMPS Molecular Dynamics Simulator,” 2019. .
- [18] “PHASE: First-principles Electronic Structure Calculation Program,” 2019. .
- [19] T. Ohno *et al.*, “First-principles calculations of large-scale semiconductor systems on the earth simulator,” in *2007 ACM/IEEE conference on Supercomputing-SC '07*, 2007, p. No.57.
- [20] M. Yu and D. R. Trinkle, “Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 6, pp. 1–8, 2011.
- [21] J. J. Adams, D. S. Agosta, R. G. Leisure, and H. Ledbetter, “Elastic constants of monocrystal iron from 3 to 500 K,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 113530, 2006.
- [22] H.-K. Mao, T. Takahashi, W. A. Bassett, G. L. Kinsland, and L. Merrill, “Isothermal compression of magnetite to 320 KB,” *J. Geophys. Res.*, vol. 79, no. 8, pp. 1165–1170, Mar. 1974.
- [23] J. Zhang, “Effect of Defects on the Elastic Properties of Wüstite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 3, pp. 507–510, Jan. 2000.
- [24] J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli, “Charge ordered structure of magnetite Fe₃O₄ below the Verwey transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 21, p. 214422, Dec. 2002.
- [25] L. W. Finger and R. M. Hazen, “Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 10, p. 5362, 1980.
- [26] D. R. Wilburn, W. A. Bassett, Y. Sato, and S. Akimoto, “X ray diffraction compression studies of hematite under hydrostatic, isothermal conditions,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 83, no. B7, pp. 3509–3512, 1978.
- [27] Y. Sato and S. Akimoto, “Hydrostatic compression of four corundum-type compounds: α -Al₂O₃, V₂O₃, Cr₂O₃, and α -Fe₂O₃,” *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 8, p. 5285, 1979.
- [28] M. I. Mendeleev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, and M. Asta, “Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron,” *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 35, pp. 3977–3994, 2003.
- [29] G. J. Ackland, D. J. Bacon, A. F. Calder, and T. Harry, “Computer simulation of point defect properties in dilute fe-cu alloy using a many-body interatomic potential,” *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 75, no. 3, pp. 713–732, 1997.
-

-
- [30] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M. C. Lafont, and D. Monceau, "Iron oxidation at low temperature (260-500 °c) in air and the effect of water vapor," *Oxid. Met.*, vol. 73, no. 1-2, pp. 139-162, 2010.
- [31] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, and N. S. McIntyre, "Examination of the oxidation of iron by oxygen using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES™," *Surf. Sci.*, vol. 565, no. 2-3, pp. 151-162, 2004.
- [32] P. A. Willermet *et al.*, "The composition of lubricant-derived surface layers formed in a lubricated cam/tappet contact II. Effects of adding overbased detergent and dispersant to a simple ZDTP solution," *Tribol. Int.*, vol. 28, no. 3, pp. 163-175, 1995.
- [33] M. Bionducci, G. Lichen, A. Musinu, G. Navarra, G. Piccaluga, and G. Pinna, "The structure of a Zn(II) metaphosphate glass. I. The cation coordination by a Combination of X-Ray and Neutron diffraction, EXAFS and X-Ray anomalous scattering," *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 1209-1215, 1996.
- [34] E. Matsubara, K. Sugiyama, Y. Waseda, M. Ashizuka, and E. Ishida, "Structural analysis of zinc metaphosphate glass by anomalous X-ray scattering," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 14-16, 1990.
- [35] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel, and A. C. Hannon, "The P-O bond lengths in vitreous P2O5 probed by neutron diffraction with high real-space resolution," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 2, pp. 261-270, 1998.
- [36] G. Walter, U. Hoppe, J. Vogel, G. Carl, and P. Hartmann, "The structure of zinc polyphosphate glass studied by diffraction methods and 31P NMR," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 43, pp. 252-262, 2010.
- [37] G. Navarra, A. Falqui, G. Piccaluga, and G. Pinna, "The structure of a zinc metaphosphate glass. A reverse Monte Carlo study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 19, pp. 4817-4822, 2002.
- [38] C. J. Hsu *et al.*, "Revealing the interface nature of ZDDP tribofilm by X-ray photoelectron spectroscopy and atom probe tomography," *Ind. Lubr. Tribol.*, vol. 72, no. 7, pp. 923-930, 2020.
- [39] S. Berkani *et al.*, "Model formation of ZDDP tribofilm from a mixture of zinc metaphosphate and goethite," *Tribol. Int.*, vol. 79, pp. 197-203, 2014.
-

以上

修士論文

ZnDTP 由来トライボフィルム摺動解析のための
の原子間ポテンシャル開発

p.1 — p.93 完

2021年2月8日

指導教員 泉 聡志 教授

37-196209 小林 森
