

修士論文

O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルの開発と
ZnDTP トライボフィルムとの摩擦特性解明

令和4年2月7日

37-206206 久米 一輝

指導教員 泉 聡志 教授

目次

図目次	4
表目次	6
第 1 章 序論	7
1.1 研究背景.....	7
1.2 先行研究.....	8
1.3 研究の目的および手法	10
1.4 本論文の構成	11
第 2 章 本研究で用いる計算手法	12
2.1 第一原理計算	12
2.2 古典分子動力学法	13
2.3 原子間ポテンシャル	14
2.3.1 Lennard-Jones ポテンシャル.....	14
2.3.2 EAM(Embedded Atom Method)ポテンシャル.....	15
2.3.3 Tersoff ポテンシャル.....	16
2.3.4 ReaxFF ポテンシャル.....	17
2.3.5 高本-熊谷ポテンシャル	18
2.4 原子間ポテンシャルの作成手法.....	20
2.4.1 ポテンシャルパラメータの選定手法.....	20
2.4.2 フィッティングに用いる構造.....	21
2.4.3 フィッティングに用いる物性値.....	23
2.4.4 ポテンシャルパラメータの考え方	24
第 3 章 O-P-Zn 系原子間ポテンシャル開発	25
3.1 緒言.....	25

目次

3.2	ポテンシャルフィッティング	26
3.2.1	フィッティングに用いた構造および物性値	26
3.2.2	ポテンシャルパラメータの選定	27
3.3	フィッティング結果	27
3.3.1	エネルギーと力	27
3.3.2	電荷	30
3.3.3	ポテンシャルの配位数依存性	31
3.3.4	ポテンシャルの角度依存性	33
3.4	ZnDTP トライボフィルムのモデル化	36
3.4.1	構造の評価に用いる指標	36
3.4.2	アモルファス $Zn(PO_3)_2$ モデルの作成	37
3.4.3	PO_4 ネットワーク構造	43
3.5	結言	46
第 4 章 O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャル開発		47
4.1	緒言	47
4.2	ポテンシャルフィッティング	48
4.2.1	フィッティングに用いた構造および物性値	48
4.2.2	ポテンシャルパラメータの選定	49
4.3	フィッティング結果	49
4.3.1	エネルギーと力	49
4.3.2	電荷	51
4.4	摩耗粉の消化	52
4.4.1	計算条件	53
4.4.2	計算結果	55
4.4.3	Fe 原子の拡散によるトライボフィルムの構造への影響	57
4.5	ZnDTP トライボフィルム-酸化鉄界面の反応	61
4.5.1	計算条件	61
4.5.2	計算結果	63
4.5.3	摺動に伴う界面の構造変化	65
4.6	結言	73
第 5 章 O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャル開発		74
5.1	緒言	74

目次

5.2	ポテンシャルフィッティング	75
5.2.1	フィッティングに用いた構造および物性値	75
5.2.2	ポテンシャルパラメータの選定	77
5.3	フィッティング結果	77
5.3.1	エネルギーと力	77
5.3.2	電荷	79
5.3.3	結晶構造の物性値	80
5.4	トライボケミカル反応における硫黄の寄与	82
5.4.1	硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムのモデル化	82
5.4.2	計算条件	85
5.4.3	計算結果	87
5.5	結言	91
第 6 章 結論と今後の課題		92
6.1	結論	92
6.2	今後の課題	94
付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ		95
参考文献		107
謝辞		110

図目次

Fig. 1-1: Stribeck curve.	7
Fig. 1-2: Molecular structure of ZnDTP.	8
Fig. 1-3: Schematic representation of the ZnDTP tribofilm two-layer structure [5].	9
Fig. 2-1: Snapshots of one-component structures used for potential fitting.	22
Fig. 2-2: Snapshots of two-component structures used for potential fitting.	22
Fig. 3-1: Snapshots of structures used for O-P-Zn potential fitting.	26
Fig. 3-2: Energy correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	29
Fig. 3-3: Force correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	30
Fig. 3-4: Charge correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	31
Fig. 3-5: Energy comparison of O-P structures among our interatomic potential, Kobayashi's interatomic potential [20], and Ab initio.	32
Fig. 3-6: Energy comparison of O-Zn structures among our interatomic potential, Kobayashi's interatomic potential [20], and Ab initio.	33
Fig. 3-7: Schematic representation of i-j-k atomic position.	33
Fig. 3-8: P-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	34
Fig. 3-9: O-P-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	35
Fig. 3-10: Zn-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=2.1 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	35
Fig. 3-11: Schematic representation of the phosphate chain structure.	36
Fig. 3-12: Q_i terminology for different structures in zinc metaphosphate.	37
Fig. 3-13: Calculation model of amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	38
Fig. 3-14: Enlarged view of the calculation model of amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	39
Fig. 3-15: Bond angle distributions in the calculation model of amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	42
Fig. 3-16: Bond angle distributions (BAD) (a) within the PO_4 tetrahedron and (b) between PO_4 tetrahedra [28].	42
Fig. 3-17: Q_i fraction in amorphous $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$. Dashed line: MAS NMR data [27].	44
Fig. 4-1: Snapshots of structures used for O-Fe-P-Zn potential fitting.	48
Fig. 4-2: Energy correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	50
Fig. 4-3: Force correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	51
Fig. 4-4: Charge correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	52
Fig. 4-5: Calculation model for digestion simulation of the Fe_2O_3 wear debris.	54
Fig. 4-6: Snapshots of the Fe_2O_3 wear debris during the sliding simulation.	55
Fig. 4-7: Time history of coordination number during the sliding simulation.	56
Fig. 4-8: Time history of BO/NBO during the sliding simulation.	57
Fig. 4-9: Time history of Q_i fraction during sliding simulation.	57

図目次

Fig. 4-10: Time history of coordination number during sliding simulation with N400 model.	58
Fig. 4-11: Time history of Q_i fraction during sliding simulation with N400 model.	59
Fig. 4-12: Time history of Q_i fraction during sliding simulation with N0 model.	59
Fig. 4-13: Time history of BO/NBO during sliding simulations with N0 model, N150 model, and N400 model.	60
Fig. 4-14: Calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film.	62
Fig. 4-15: Snapshots of the $Zn(PO_3)_2/Fe_2O_3$ interface model after 2000 ps sliding. Right: enlarged view, only Fe and Zn atoms are shown.	63
Fig. 4-16: Enlarged view of the $Zn(PO_3)_2/Fe_2O_3$ interface after 2000 ps sliding.	64
Fig. 4-17: Enlarged view of the $Zn(PO_3)_2/Fe_2O_3$ interface, only Fe, P, and Zn atoms are shown.	65
Fig. 4-18: Snapshots of Fe atoms in the $Zn(PO_3)_2/Fe_2O_3$ interface at each sliding time.	67
Fig. 4-19: Trajectory of atoms in the interface model for each 20 ps.	68
Fig. 4-20: Definition of three layers for calculating BO/NBO.	70
Fig. 4-21: Time history of BO/NBO in each layer during sliding simulation.	70
Fig. 4-22: Comparison of P-P partial RDF between before and after sliding.	71
Fig. 4-23: Comparison of Zn-Zn partial RDF between before and after sliding.	72
Fig. 4-24: Comparison of P-Zn partial RDF between before and after sliding.	72
Fig. 5-1: Snapshots of structures used for O-Fe-P-Zn-S potential fitting.	76
Fig. 5-2: Energy correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	78
Fig. 5-3: Force correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	79
Fig. 5-4: Charge correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.	80
Fig. 5-5: Calculation model of sulfur-additive ZnDTP tribofilm.	83
Fig. 5-6: Enlarged view of the calculation model of sulfur-additive ZnDTP tribofilm.	83
Fig. 5-7: Calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film.	86
Fig. 5-8: Snapshots of the interface model after 2000 ps sliding.	88
Fig. 5-9: Enlarged view of the interface, only each type of atoms are shown.	88
Fig. 5-10: Trajectory of atoms in the interface model for each 20 ps.	90

表目次

Table 3-1: Comparison of structural properties between the calculation model and experimental data.	40
Table 3-2: Structural properties of the $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ models.	44
Table 3-3: Comparison of Q_i fraction between the amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ model and experimental data of amorphous $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$	45
Table 4-1: Q_i fraction in the Fe/Zn phosphate layer and the Fe/P mixed layer.	65
Table 5-1: Properties comparison for metal sulfide crystals between our interatomic potential and experimental data.....	81
Table 5-2: Structural properties of the sulfur-additive ZnDTP tribofilm model and the amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ model.....	85
Table A-1: O-Fe-P-Zn-S interatomic potential: Parameters for one element.	95
Table A-2: O-Fe-P-Zn-S interatomic potential: Parameters for two elements.....	96
Table A-3: O-Fe-P-Zn-S interatomic potential: Parameters for three elements.....	99

第1章 序論

1.1 研究背景

近年の世界的な環境問題に対する関心の高まりを受け、自動車分野ではCO₂排出量削減や燃費向上といった環境負荷低減の取り組みの重要性が増している。自動車用エンジンでは、ガソリンや軽油などを燃焼させることにより熱エネルギーを発生させ、これを機械エネルギーに変換することで動力を得る。このエネルギー変換の過程において、燃焼により得た熱エネルギーのうち機械エネルギーに変換されるのはわずか38%程度とされている。こうして取り出された機械エネルギーのうちおよそ87%がエンジン、変速機、タイヤ-路面間、ブレーキにおける摩擦損失として消費される。これらの摩擦損失のうち50%程度はエンジン内の摺動部や駆動系において発生しており、残りの50%がタイヤ-路面間やブレーキで自動車を駆動するために用いられる [1]。以上のように自動車のエネルギー収支に占めるエンジン内の摩擦損失の割合は非常に大きく、それゆえに自動車の燃費向上のためにはこの摩擦損失を適切に制御することが必要不可欠である。

エンジンの摺動部で用いられる潤滑油の粘性と摩擦損失の間には強い関連性があり、この関係はStribeck曲線 [2]として表現することができる。横軸はHersey数と呼ばれる無次元数で、粘度 η と速度 V 、荷重 P を用いて $\frac{\eta V}{P}$ と定義される。摺動速度が大きい場合や荷重が小さい場合には十分な油膜厚さが存在する流体潤滑となり、この状態では潤滑油の粘度を下げることで摩擦を低減することができる。一方で潤滑油の粘度が低い場合、摺動速度が低下した際などに境界潤滑・混合潤滑の状態となり固体接触が発生する可能性がある。

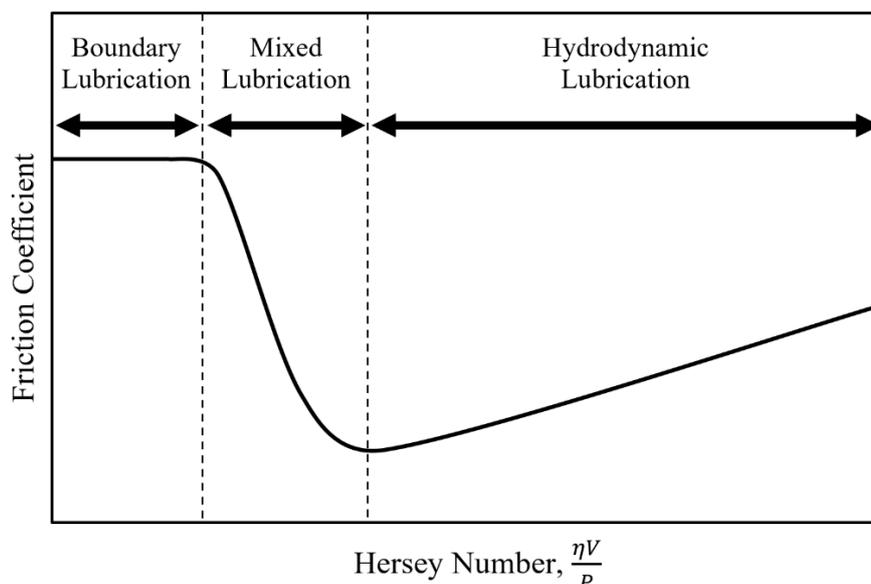


Fig. 1-1: Stribeck curve.

境界潤滑や混合潤滑の状態では、固体接触により摩擦係数が大きく増加することや、部品の摩耗が発生するなどといった問題が発生する。このような潤滑状態における摩擦・摩耗の低減には、潤滑油添加剤により摩擦面にトライボフィルムと呼ばれる保護膜を形成することが有効とされている。特に摩擦・摩耗低減への寄与が大きい潤滑油添加剤として、Fig. 1-2 に示したジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zinc Dialkyldithiophosphates: ZnDTP)が用いられるが、ZnDTP トライボフィルムによる摩擦・摩耗低減のメカニズムは十分に明らかにされていない。メカニズム解明を妨げる要因としては、実験的手法により摺動中の摩擦面を直接観察するのが困難であることが挙げられる。そこで原子の挙動を直接捉えることができる分子動力学法によるアプローチにより、摺動中の ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象および摩擦・摩耗低減のメカニズムを明らかにすることが必要とされている。

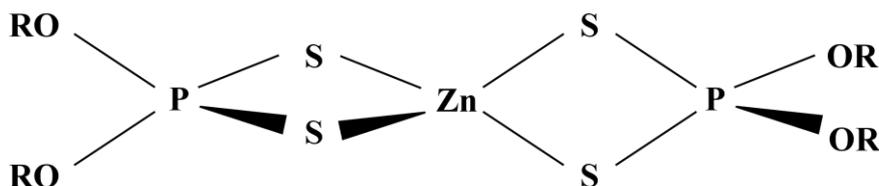


Fig. 1-2: Molecular structure of ZnDTP.

1.2 先行研究

ZnDTP は摩擦・摩耗の低減において最も重要な潤滑油添加剤の一つとされている。ゆえに ZnDTP 由来のトライボフィルムに関する研究は、実験および数値シミュレーションの両分野で広く行われてきた。

Ito ら [3] [4] は、ZnDTP を含む潤滑油中で摺動した鋼基板および酸化鉄基板の表面に対して TEM を用いた観察や表面分析を行い、ZnDTP トライボフィルムの組成や形成メカニズムについて検討した。形成されたトライボフィルムは 30~130 nm 程度の厚みを持ち、摺動によって組成の異なる 3 層構造が形成されることが確認された。また最下層はリン酸鎖や亜鉛、摺動に伴う機械的混合によって基板から供給された鉄などを含むメタリン酸化合物であり、この層は基板の材質が酸化鉄の場合にのみ形成されることが報告されている。一方、Martin ら [5] の研究では ZnDTP トライボフィルムの 2 層構造が確認されており、Fig. 1-3 のような概略図がトライボフィルムの構造として提案された。これらの研究では共通して、トライボフィルムの最下層が短鎖リン酸を含む Fe/Zn 混合層であることが報告されている。また Crobu ら [6] [7] による実験では、摺動によってトライボフィルムの構造およ

第1章 序論

び特性が変化することが報告されている。摺動中に発生するトライボケミカル反応により、酸化鉄基板からメタリン酸亜鉛中に鉄原子が供給されることでリン酸鉄が生成され、これによりリン酸鎖の解重合が引き起こされる可能性が示された。またリン酸鎖の短鎖化に伴い、トライボフィルムの耐摩耗性が向上し摩擦係数が低下することが報告されている。Uedaら [8]も摺動に伴うトライボフィルムの特性の変化について同様の傾向を確認し、さらにこの耐摩耗性の向上がトライボフィルムの結晶化によるものであると報告した。摺動前のトライボフィルムは長鎖リン酸を中心とするアモルファス構造であるが、摺動によりリン酸鎖が解重合されると同時にアモルファス構造からナノ結晶構造への変化が発生し、これがトライボフィルムの耐摩耗性の向上の要因である可能性が示された。

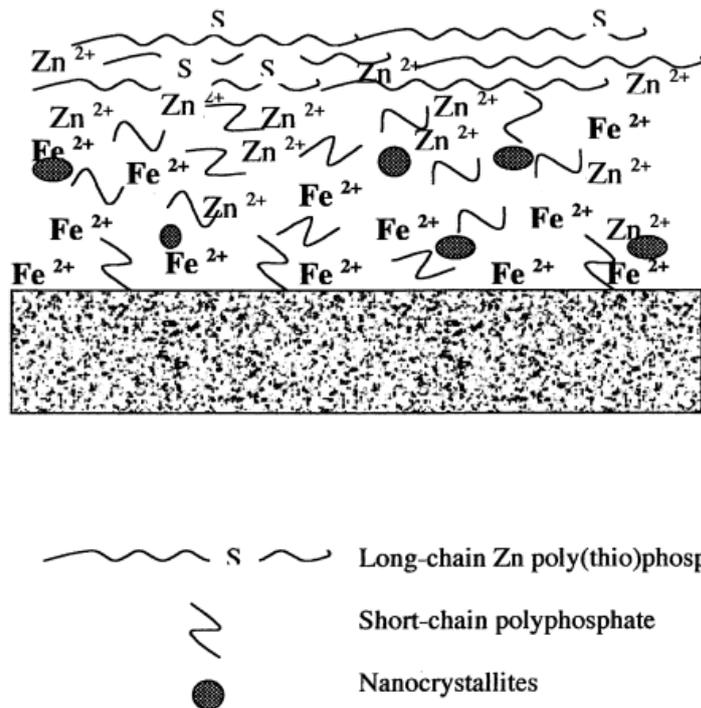


Fig. 1-3: Schematic representation of the ZnDTP tribofilm two-layer structure [5].

一般に実験的手法に基づく研究では、摺動前後のトライボフィルムの構造や特性を基に、摺動に伴い発生する反応や摩擦特性に関する検討が行われる。これは摺動中の摩擦面を直接観察することが極めて困難であるためである。そこで実験的アプローチとは異なり、数値シミュレーションを用いて摺動中の摩擦現象および摩擦特性の解明を目指す動きがみられる。Minfrayら [9]は、固定電荷を含む簡単な2体ポテンシャルを用いた古典分子動力学法により、メタリン酸亜鉛-酸化鉄界面のトライボケミカル反応を対象とした摺動解析を行った。これにより、Fe/Zn混合リン酸塩を含む層が界面近傍に形成されることが再現された。またOnoderaら [10]によるTight-binding量子分子動力学法により、メタリン酸亜鉛中に取り込まれた酸化鉄摩耗粉の挙動を調べる研究が行われた。この研究では、摩耗粉に含まれる原子がトライボフィルム中へ拡散する現象(摩耗粉の消化)が、すべり摩擦によっ

て駆動されるトライボケミカル反応の一種であることが明らかにされている。しかしこのような摺動解析の系は比較的大きい場合が多く、またトライボケミカル反応の観察には一定の解析時間が必要となるため、時間・空間スケールの大きい計算に適した古典分子動力学法が有効であると考えられる。さらにトライボケミカル反応の再現について考慮すると、化学反応を再現可能な電荷移動型ポテンシャルを用いたアプローチが必要である。

1.3 研究の目的および手法

本研究では、分子動力学法により ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を再現し、摺動中に発生するトライボケミカル反応や摩擦・摩耗低減のメカニズムを解明する。トライボフィルムの構造や組成がその特性に与える影響を明らかにすることができれば、より摩擦・摩耗低減に有効なトライボフィルムを実現するための摺動系の設計指針を得ることができると考えられる。

多くの先行研究では、主に摺動前後のトライボフィルムを実験的手法で分析することにより、その形成メカニズムや構造が摩擦特性に与える影響の評価が行われてきた。しかし実験的に摺動中の摩擦面を観察することは困難であるため、摺動に伴い発生する現象のメカニズムは十分に明らかにされていない。トライボフィルムの摩擦・摩耗低減のメカニズム解明のためには、摺動時のトライボフィルムの構造変化やトライボケミカル反応を明らかにすることが必要であり、そのためには原子の振る舞いを直接捉えることができる分子動力学法によるアプローチが有効であると考えられる。そこで本研究では、計算手法として古典分子動力学法を使用し、化学反応を再現可能な電荷移動型ポテンシャルを用いてトライボフィルムの摩擦現象をモデル化する。しかしトライボフィルムと酸化鉄を同時に扱うことのできる原子間ポテンシャルは開発されていない。そのため本研究では、従来の原子間ポテンシャルをベースに、トライボフィルムと酸化鉄の両方を再現可能な O-Fe-P-Zn-S系のポテンシャルパラメータを作成する。また得られた原子間ポテンシャルを使用してトライボフィルムの摩擦シミュレーションを行い、摺動時のトライボフィルムの挙動や摩擦現象、さらには硫黄などを含む組成の違いがトライボフィルムの特性に及ぼす影響について論じる。

1.4 本論文の構成

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、本研究で使用する計算手法である分子動力学法と第一原理計算について、特に本研究に関わる内容について説明する。

第3章では、ZnDTPトライボフィルムを模擬したメタリン酸亜鉛の分子動力学計算に必要なO-P-Zn系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使用し、ZnDTPトライボフィルムをモデル化する。

第4章では、メタリン酸亜鉛および酸化鉄の分子動力学計算に必要なO-Fe-P-Zn系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使用し、ZnDTPトライボフィルムと酸化鉄との反応性について調べる。

第5章では、O-Fe-P-Zn-S系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使用し、ZnDTPトライボフィルムに対する硫黄添加の影響について調べる。

第6章では、全体の結論と今後の展望を述べる。

第2章 本研究で用いる計算手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算(Ab initio calculation)は、量子力学の基本法則に基づいて電子状態を求め、全ての電子間、原子核間、電子-原子核間の相互作用を考慮して種々の物性を算出する手法である。本節では特に、電子密度から物理量を求めることができるという密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)に基づいた第一原理計算について説明する。

K個の原子核およびN個の電子からなる系において、シュレディンガーの波動方程式のハミルトニアンは次のように表せる。

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

右辺の各項はそれぞれ、電子の運動エネルギー、原子核の運動エネルギー、電子-電子間のポテンシャルエネルギー、電子-原子核間のポテンシャルエネルギー、原子核-原子核間のポテンシャルエネルギーに対応している。このままでは自由度が非常に大きいため、この波動方程式を解くためには様々な近似が用いられる。

まず、原子核の質量は電子のそれと比較して非常に大きいため、電子は原子核の運動に対して即座に応答するものと考えることができる。反対に電子の運動を考える場合、原子核は静止している、つまり外部の静電場とみなすことができる。以上の近似は Born-Oppenheimer 近似として知られており、これにより原子核と電子の運動を切り離して考えることができるようになる。ここで、十分大きい質量を有する原子核の運動には古典力学が適用できるが、電子の運動については波動方程式を解く必要がある。しかしそれぞれの電子は系の次元と同数の自由度を持っているため、波動方程式の自由度は電子数の3倍と非常に大きくなってしまふ。そこで、各電子が相互作用を及ぼしあっているのではなく、電子すべてからなる場が存在し、それぞれの電子はその場から力を受けているものと考えられる。この一電子近似を適用することにより、電子についての多体問題を一体問題として扱うことができるようになる。全電子からなる場(電子密度)が $n(\mathbf{r})$ で与えられるとすると、電子1つのシュレディンガー方程式は次のようになる。

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

第2章 本研究で用いる計算手法

これを Kohn-Sham 方程式と呼び、左辺の各項はそれぞれ、原子核の運動エネルギー、電子 1 個とすべての原子核とのポテンシャルエネルギー、電子 1 個とその他すべての電子とのポテンシャルエネルギー、交換相関ポテンシャルに相当する。この式を解くと電子密度 $n(\mathbf{r})$ は次のようになる。

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

このように Kohn-Sham 方程式を解くことにより電子密度 $n(\mathbf{r})$ が得られるが、Kohn-Sham 方程式自体にも電子密度 $n(\mathbf{r})$ が含まれているため、電子密度 $n(\mathbf{r})$ を直接的に解くことはできない。そこでまず初期の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えることで Kohn-Sham 方程式を解き、次の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を求める。求めた電子密度 $n(\mathbf{r})$ を用いて再度 Kohn-Sham 方程式を解くことにより、次の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を求める。この手順を十分収束するまで繰り返すことにより、自己無撞着(セルフコンシステント)な電子密度を得ることができ、さらに得られた電子密度から種々の物性を算出することができる。この計算では 3 次元の電子密度 $n(\mathbf{r})$ について解けばよいため、電子数×3 次元の波動方程式を解く場合と比較して計算量を大幅に削減することができる。

2.2 古典分子動力学法

分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) とは、計算機上の仮想的な空間に配置された原子に対してニュートンの運動方程式を適用し、系の時間発展を計算することで種々の物性や反応過程などを算出する手法である。本来、原子間の相互作用は電子状態に基づくものであるため、電子に関する量子力学の考慮は不可欠である。この量子力学的な効果を導入する手法の違いにより、分子動力学法は第一原理(Ab initio)分子動力学法と古典分子動力学法に分類できる。

第一原理 MD では、上述の第一原理計算を用いて電子状態を直接求めることにより、原子間の相互作用を算出する。一方、古典 MD では、電子状態を古典的な力場に落とし込んだ関数を用いることにより原子間の相互作用を表現する。この関数は原子間ポテンシャルと呼ばれており、その詳細については 2.3 節で述べる。一般に第一原理 MD は古典 MD と比較して非常に正確であるが、必要な計算量が極めて大きいためその適用範囲は小さな系に留まる。本研究では扱う系が比較的大きいため、時間・空間スケールの大きい計算に適した古典 MD を用いた。具体的な古典 MD 計算のアルゴリズムは以下のようになる。

第2章 本研究で用いる計算手法

1. 原子の初期配置や境界条件など、シミュレーションの初期状態を設定する。
2. 原子間力を計算する原子対を決定する(Book-keeping 法)。
3. 原子間ポテンシャルを用いて原子間力を算出する。
4. 微小時間 Δt 後の原子の位置と速度を算出(速度 Verlet 法)し、原子配置を更新する。
5. 種々の物性値を算出し、温度や圧力などの制御を行う。
6. 必要な時間が経過するまで2から再計算する。

なお、これ以降の本論文中で特に断りなく分子動力学法または MD と呼ぶ場合、古典 MD を指すものとする。

2.3 原子間ポテンシャル

MD における原子の運動は、その質量と周囲の原子から受ける力によって決定される。ここで原子間の相互作用を表現するのが原子間ポテンシャルであるため、MD における原子の挙動および計算結果はほぼ全て原子間ポテンシャルによって決定されるということになる。

そのため、表現したい材料の特性に合わせて様々な原子間ポテンシャルがこれまでに提案されてきた。しかし全ての物質や現象を表現することのできる万能な原子間ポテンシャルは未だ開発されていない。したがって MD 計算を行う上では、原子の種類や構造、物性など観察したい現象をよく再現する原子間ポテンシャルを選定することが非常に重要となる。

本節では、代表的な2体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)ポテンシャルおよび Tersoff ポテンシャル、電荷移動型ポテンシャルの ReaxFF ポテンシャル、さらに本研究で使用する高本-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 [11]は2原子間の距離のみに依存する2体ポテンシャルの一種であり、閉殻な電子構造を持つ希ガスのファンデルワールス力をよく再現することが知られている。また単純な関数系であることから、水や高分子のポテンシャルの一要素として用いられることもある。

2体ポテンシャルの関数形は、 i - j 原子間の距離を r_{ij} とすると次のように表される。

第2章 本研究で用いる計算手法

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \varphi(r_{ij}) \quad (2-4)$$

また Lennard-Jones ポテンシャルの関数形としては、指数を 12 および 6 とした次の形が一般に用いられる。

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

ここで、 ϵ , σ は材料によって異なるポテンシャルパラメータである。原子間の距離が近いときは 12 次の項による斥力が、遠いときは 6 次の項による引力が支配的となり、十分に離れているときには力を及ぼさなくなる。

2 体ポテンシャルは計算負荷が小さく扱いやすいが、結晶の欠陥や表面、弾性定数などが正しく表現できないという問題がある。また結晶構造に対しては、FCC 構造のような密な構造以外には適用することができない。これは結合角や配位数などの多体の効果が入れられていないことが原因である。

2.3.2 EAM(Embedded Atom Method)ポテンシャル

Daw と Baskes により開発された EAM ポテンシャル [12] は、金属結合系でよく用いられる多体ポテンシャルの一種である。EAM ポテンシャルでは金属の多体効果が考慮されており、2 体ポテンシャルで用いられた 2 原子間の距離の項とは別に、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。関数形は次のように表される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} V(r_{ij}) - \sum_i F(\bar{\rho}_i) \quad (2-6)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho(r_{ij}) \quad (2-7)$$

式(2-6)の右辺第 1 項は斥力を表現する 2 体項であり、第 2 項は引力を表す埋め込み関数である。 $\bar{\rho}_i$ は背景電子密度と呼ばれ、式(2-7)に示すように周囲に存在する各原子との距離より決定される部分電子密度 ρ の和として定義される。この項により周囲の各原子が形成する電子密度の影響が取り入れられており、2 体ポテンシャルでは表現することができなかった配位数に応じたエネルギーの変化を表現することが可能となっている。

EAM ポテンシャルには 2 体項 V 、埋め込み関数 F 、部分電子密度 ρ の定義により様々な派生が存在する。代表的なものとしては Finnis-Sinclair ポテンシャル [13] や MEAM ポテンシ

ャル [14]などがこれまでに提案されている。

2.3.3 Tersoff ポテンシャル

Tersoff ポテンシャル [15]は共有結合系の再現に適した多体ポテンシャルの一種である。シリコンや炭素などにみられる共有結合では、周囲の環境に応じて sp^2 混成軌道や sp^3 混成軌道などのように結合状態が変化し、また配位数に応じて結合角が変化する。Tersoff ポテンシャルでは、ボンドオーダーにより配位数や結合角など周囲の環境に応じたエネルギーの変化が取り入れられている。以下に Tersoff ポテンシャルの関数形を示す。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi_{ij} \quad (2-8)$$

$$\phi_{ij} = f_c(r_{ij}) \{V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij})\} \quad (2-9)$$

$$V_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_A r_{ij}) \quad (2-10)$$

$$V_A(r_{ij}) = B \exp(-\lambda_B r_{ij}) \quad (2-11)$$

b_{ij} はボンドオーダーと呼ばれる多体の効果を持つ項で、配位数や結合角など周囲の環境に応じたエネルギーの変化を表現する。 b_{ij} の定義は次のようになる。

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^\eta)^{-\delta} \quad (2-12)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(i \neq j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\{p(r_{ij} - r_{ik})^q\} \quad (2-13)$$

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

共有結合では配位数が多くなると1つ当たりの結合に使用される価電子の数が減るため、それぞれの結合は弱められる傾向にある。ボンドオーダー中では ζ_{ij} が配位数に相当し、 ζ_{ij}

第2章 本研究で用いる計算手法

の増加に伴い b_{ij} が減少することで配位数に応じた結合力の変化が表現される。また $g(\theta_{ijk})$ により、エネルギーの角度依存性が取り入れられている。これらにより結合状態の異なる多様な構造を表現することができ、さらに反応過程などにおける構造の変化を扱うことも可能となっている。

$f_c(r_{ij})$ はカットオフ関数であり、一定の距離で原子間の相互作用を打ち切る役割を担う。 Tersoff ポテンシャルでは以下のようなカットオフ関数をポテンシャル関数にかけることでカットオフが行われる。

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

ここで、 R_1 , R_2 はカットオフの開始位置と終了位置を表す。このカットオフ関数は一階微分までが連続であるため、エネルギーおよび力(エネルギーの一階微分)を滑らかに打ち切ることができる。

2.3.4 ReaxFF ポテンシャル

ReaxFF(Reaction Force Field)ポテンシャル [16]は van Duin により提案された電荷移動型ポテンシャルの一種である。化学結合とは原子間で価電子の移動が起こり安定化することであるが、ReaxFFポテンシャルではこの電荷移動が明示的に取り入れられており、結合の生成と開裂を記述することができる。関数形は以下のとおりである。

$$E = \phi_{bond} + \phi_{over} + \phi_{under} + \phi_{val} + \phi_{tol} + \phi_{vdWaals} + \phi_{Coulomb} \quad (2-16)$$

左辺の各項はそれぞれ、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、分子間力やクーロン力を含むすべての相互作用を考慮し、それぞれの相互作用力を種類ごとに足し合わせることでポテンシャルエネルギーが表現される。これにより、非結合系から単結合、二重結合、三重結合系へのスムーズな移行が可能となっている。

2.3.5 高本－熊谷ポテンシャル

高本－熊谷ポテンシャル [17]は、熊谷 [18]が提案した Hybrid Tersoff 関数形を発展させた電荷移動型ポテンシャルである。Hybrid Tersoff 関数形では共有結合項に電荷依存性を持たせることで電荷移動の表現が行われたが、高本－熊谷ポテンシャルではさらにボンドオーダーをベクトル化することで複数の結合性を表現することが可能となっている。高本－熊谷ポテンシャルの関数形は以下のようになる。

$$E = \sum_i \phi_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) \quad (2-17)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) = \phi_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) + \phi_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + \phi_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) \quad (2-18)$$

$$\phi_i^{Self}(q_i) = \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right\} q_i^2 \quad (2-19)$$

$$\phi_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{e q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + C r_{ij} + D \right\} \quad (r_{ij} < R_c) \quad (2-20)$$

$$\phi_{ij}^{Rep}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \sum_{m=1}^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}) \quad (2-21)$$

$$\phi_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) = -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij}' \sum_{m=1}^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}) \quad (2-22)$$

ここで、 ϕ_i^{Self} 、 ϕ_{ij}^{Ion} 、 ϕ_{ij}^{Rep} 、 ϕ_{ij}^{Cov} はそれぞれ*i*番目の原子の自己エネルギー、*i*-*j*間のイオン結合、*i*-*j*間の反発力、*i*-*j*間の共有結合を表す。*e*、 ϵ_0 は電気素量および真空の誘電率である。また、 χ 、*J*、 γ 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に相当するポテンシャルパラメータである。 α 、 R_c は Wolfの方法 [19]による電荷の短距離化に関するポテンシャルパラメータで、 R_c はカットオフ距離、 α は短距離化の強さに相当する。

高本－熊谷ポテンシャルの基本形は Tersoff ポテンシャルと同様であるが、複数の結合状態を表現するためボンドオーダーに改良が加えられている。ボンドオーダー b_{ij}' の定義は次のようになる。

第2章 本研究で用いる計算手法

$$b_{ij}' = G \left\{ \left(g_1 + \zeta_{1ij} n_1 \right)^{-p} + \left(g_2 + \zeta_{2ij} n_2 \right)^{-p} \right\}^{\frac{1}{2\sigma p}} \quad (2-23)$$

$$\zeta_{xij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp \left[p \left\{ (r_{ij} - R_{eij}) - (r_{ik} - R_{eik}) \right\}^q \right] \quad (2-24)$$

ここで, $n_1, n_2, \sigma, g_1, g_2, c, d, h, p, q, R_e$ はポテンシャルパラメータであり, G はボンドオーダーの最大値を 1 とするための規格化定数である. Tersoff ポテンシャルの場合とは異なり, 複数の結合状態に対応した ζ_1, ζ_2 がパラメータ p を通して合成されるという形式でボンドオーダーが定義されている. この関数形では周囲の環境に応じて ζ_1 と ζ_2 のどちらが支配的になるかが切り替わり, 異なる構造に対応した結合状態を表現することができる. この拡張により, 例えばグラファイト構造では sp^2 結合を形成し, ダイヤモンド構造では sp^3 結合を形成するといった複数の結合状態の表現が可能となる.

共有結合項に含まれる $f_q(q_i)$ は, 電荷の偏りに応じたイオン結合と共有結合のバランスを表現する関数である. $f_q(q_i)$ の定義は次のようになる.

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)\{N_0 - N(q_i)\}}{N(0)\{N_0 - N(0)\}} \quad (2-25)$$

$$N(q_i) = N_{Neutral} - q_i \quad (2-26)$$

ここで $N_{Neutral}$ は価電子の数, N_0 は最外殻に収めることのできる最大の電子数に対応したポテンシャルパラメータである. 電荷の偏りが無い $q_i = 0$ の状態では $f_q(q_i) = 1$ となり, 共有結合は弱められない. 一方, $q_i = N_{Neutral}$ または $q_i = N_{Neutral} - N_0$ のときは $f_q(q_i) = 0$ となり, これは共有結合に用いられる電子がない, あるいは軌道が埋まり共有結合を持たない状態に対応する. この関数の導入により, 電荷の移動に応じてイオン結合が強まるのと同時に共有結合は弱まるという結合性の変化を表現することが可能となっている.

高本-熊谷ポテンシャルで用いられるカットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ は次のように定義される.

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} = 0) \\ \frac{\exp\{-B_c(R_{c2} - r_{ij})^{-1}\}}{\exp\{-B_c R_{c2}^{-1}\}} & (0 < r_{ij} < R_{c2}) \\ 0 & (r_{ij} \geq R_{c2}) \end{cases} \quad (2-27)$$

第2章 本研究で用いる計算手法

ここで B_c , R_{c2} はポテンシャルパラメータである。 Tersoff ポテンシャルで用いられるカットオフ関数は、カットオフ距離において二階微分が不連続となる。これにより、エネルギーの二階微分として算出される物性値が、体積変化に対して滑らかに変化しないという問題が存在した。一方、高本が提案した上記のカットオフ関数はカットオフ距離を含むいたるところで無限階微分可能であり、この不連続性に起因する問題が解決されている。

本研究では、この高本-熊谷ポテンシャルを用いて ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象をモデル化する。ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を扱う上では、主に共有結合を形成する酸素やリン、硫黄などの典型元素に加え、遷移金属元素である鉄との反応を考慮しなければならない。また多様な配位数の構造について、バルクの特性だけでなく界面における化学反応等を再現することが必要とされる。以上の理由から、共有結合とイオン結合の両方を同時に扱うことができ、またバルク構造や界面を含む多様な構造を再現することができる高本-熊谷ポテンシャルをポテンシャル関数形として選定した。しかし高本-熊谷ポテンシャルには ZnDTP トライボフィルムに含まれる元素を扱うためのポテンシャルパラメータが存在しないため、従来の原子間ポテンシャルをそのまま適用することができない。そこで本研究では小林 [20] が開発した O-Fe 系原子間ポテンシャルをベースに、O-Fe-P-Zn-S 系を扱うためのポテンシャルパラメータを作成する。ポテンシャルパラメータの作成手法については 2.4 節で説明する。

2.4 原子間ポテンシャルの作成手法

本研究では酸化鉄との反応を考慮した ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を対象とした MD 計算を行うため、両者の特性および反応を扱うことのできる O-Fe-P-Zn-S 系のポテンシャルパラメータを作成する必要がある。本節では、ポテンシャルパラメータの選定(ポテンシャルフィッティング)に用いる手法およびその基本的な方針について説明する。

2.4.1 ポテンシャルパラメータの選定手法

ポテンシャルパラメータの選定には高本らの手法 [17] を用いる。この手法では、まず再現したい構造について有限温度での MD 計算を行い、原子の種類と原子配置のスナップショットを作成する。これにより人為的に構造を選定することなく、幅広い原子配置のスナップショットを収集することができる。次に作成したスナップショットについて第一原理計算を行い、算出した原子の凝集エネルギーや力などを教師データとする。最後に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変更する。このような手

第2章 本研究で用いる計算手法

順により、第一原理計算をよく再現するポテンシャルパラメータを選定する。以下に具体的なポテンシャルパラメータ選定の手順を示す。

1. 初期のポテンシャルパラメータを決定する。本研究では高本-熊谷ポテンシャルの他元素のポテンシャルパラメータを使用した。
2. 1のポテンシャルパラメータを用いて様々な構造について有限温度でのMD計算を行い、原子の種類と原子配置のデータであるスナップショットを作成する。
3. 2で作成したスナップショットについて第一原理計算を行い、凝集エネルギーや原子に働く力などを算出する。これをパラメータ選定の際の教師データとする。
4. ポテンシャルパラメータを変更しながらMD計算を行い、凝集エネルギーや原子に働く力などを算出する。これらと3で算出した教師データとのずれを評価し、評価したずれを最小化するようなポテンシャルパラメータを探索する。本研究では主に遺伝的アルゴリズム(Genetic Algorithm: GA)を用いてポテンシャルパラメータの探索を行う。
5. 新たに作成したポテンシャルパラメータを用いて2から4までの手順を繰り返す。教師データを十分再現することができるようになれば繰り返しを終了し、原子間ポテンシャルの作成を完了とする。

2.4.2 フィットtingに用いる構造

原子間ポテンシャルでは、作成過程において考慮していない構造や物性の再現性が保証されない。したがって、適用対象のMD計算において重要な構造を中心に、多種多様な構造を使用してフィッティングを行う必要がある。本項では、フィッティングに使用する構造を選定する際の基本的な方針について述べる。

まず、各元素に特有の分子構造や結晶構造に加え、扱いたい現象に密接に関わる構造を教師データとして使用する。このような構造はエネルギー的に安定であるものが多く、またMD計算で直接扱う場合もあるため、精度よく物性を再現する必要がある。これらの構造の詳細については、第3章、第4章、第5章のそれぞれで個別に説明する。

また本研究では高本-熊谷ポテンシャルの関数形を用いるが、そのベースとなった Tersoff ポテンシャルは、結合のエネルギーが配位数および結合角に依存するという考え方に基いて開発された原子間ポテンシャルである。したがって、その発展形である高本-熊谷ポテンシャルでも同様に、エネルギーの配位数・角度依存性を適切に表現することが重要であると考えられる。そこで多様な配位数および結合角をとる構造を教師データに含めるため、単元系および2元系それぞれの組み合わせについて Fig. 2-1 および Fig. 2-2 に示す 1~12 配位の構造を作成する。

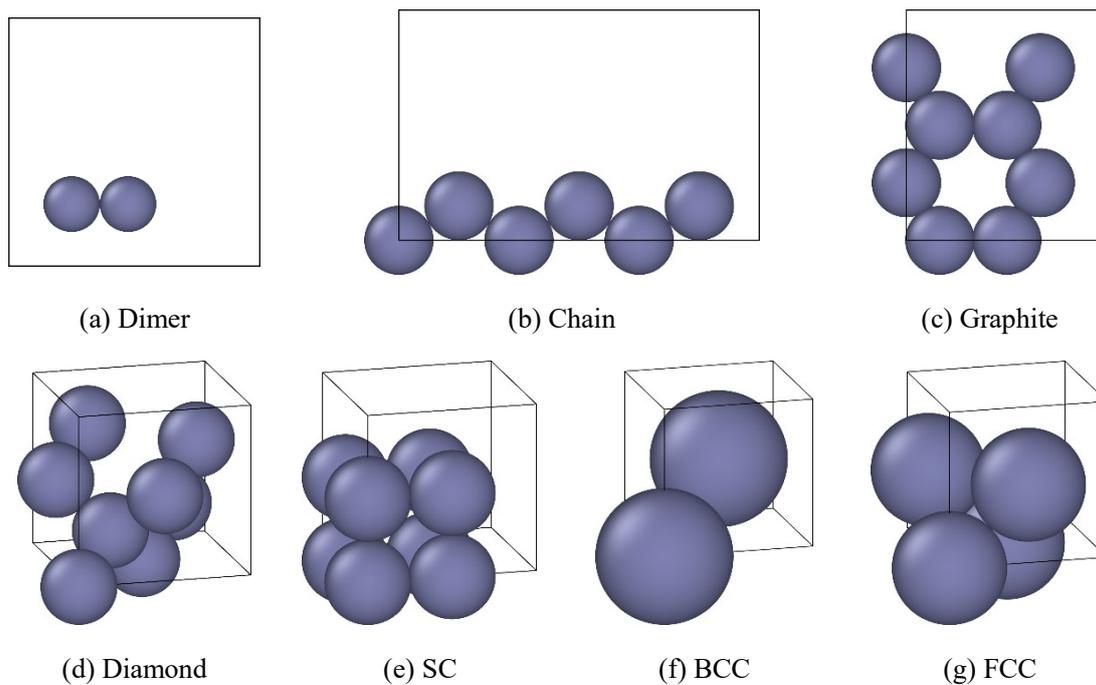


Fig. 2-1: Snapshots of one-component structures used for potential fitting.

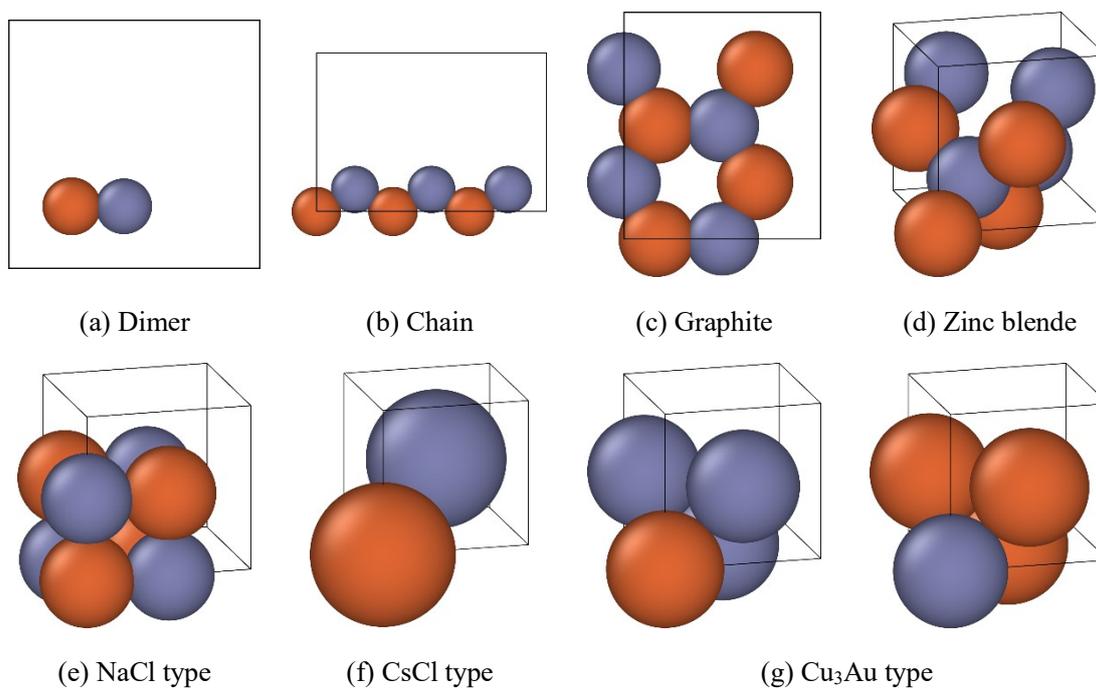


Fig. 2-2: Snapshots of two-component structures used for potential fitting.

以上の教師データは結晶構造および分子構造が中心であり、原子間距離や結合角、配位数についての多様性が十分でない可能性が考えられる。そこで以上の構造に含まれない局所原子環境を補完する目的で、原子をランダムに配置して高温でアニールしたアモルファ

ス構造を教師データとして使用する。このようなアモルファス構造を多様な元素比および密度について作成することで、よりロバスト性の高い原子間ポテンシャルの作成が可能であると考えられる。

2.4.3 フィットTINGに用いる物性値

ポテンシャルフィッティングの際には、主として第一原理計算により算出した凝集エネルギーおよび原子に作用する力を用いる。ただし全ての構造を正確に表現する万能な原子間ポテンシャルの開発は、現時点では不可能であるとされている。そのため、本研究では特にエネルギーのフィッティングに関していくつかの方針を設けた。まず、各元素の最安定構造やMD計算で扱う現象に密接に関係した構造のエネルギーについては、少なくとも5%以内の精度で第一原理計算を再現することを目安とした。これらの構造はMD計算の結果にも直接影響するものであるため、第一原理計算を精度よく再現している必要がある。次に比較的不安定な構造に関しては、構造間のエネルギーの大小関係が崩れないことを優先する。Fig. 2-1 および Fig. 2-2 に示したような構造の一部がこれに対応する。これらの構造は基本的に実在しないものであるため、エネルギーが定量的に合わないことはある程度許容しても問題ないと考えられる。しかし、エネルギーが大幅に安定に見積もられる場合は、本来であれば現れ得ない構造が形成されてしまうことにもつながりかねないため、安定側へのずれは最小限に抑える必要がある。そこで不安定な構造に関しては、最安定構造などとのエネルギー差を表現すること、および不安定な構造同士のエネルギーの大小関係を再現することを優先してフィッティングを行うこととした。

また第一原理計算から直接得られる量ではないが、Yuら[21]のアルゴリズムに基づいたBader電荷解析を用いて算出した各原子の電荷もフィッティングに用いる。Bader電荷解析では、第一原理計算により得られた電荷密度分布について、各原子間の電荷密度の勾配がゼロとなる位置で空間を分割することにより、それぞれの原子に属する電荷が決定される。この手法は計算負荷が小さく基底関数への依存性が小さいという利点があるが、一方で電荷の絶対値を過大評価してしまう傾向があると報告されている[22]。そこで本研究では、Bader電荷解析により算出した値の30%を目標値として電荷のフィッティングを行う。

以上のような第一原理計算を基に算出した物性値とは別に、一部の結晶構造では実験により格子定数などの物性値が得られている場合がある。特に安定な結晶構造はMD計算で直接扱うこともあるため、現実の系を精度よく再現している必要があると考えられる。そこで主要な結晶構造に関しては、体積弾性率や格子定数などの実験値を教師データとして使用する。

2.4.4 ポテンシャルパラメータの考え方

高本-熊谷ポテンシャルのポテンシャルパラメータのうち、一部のものは物理的な意味を有している。これらのパラメータについては自由にフィッティングを行うのではなく、それぞれの物理的な意味に対応した値あるいは探索範囲を設定することとした。

カットオフ関数の設定は、各元素の最安定構造、あるいは MD 計算で重要となる構造における原子間距離を考慮して行う。高本-熊谷ポテンシャルのカットオフ関数はあらゆる位置で1以下の値をとるが、本研究では第二近接原子までの相互作用が十分に考慮されるよう、基本的にカットオフ関数の値が第一近接の距離で0.9以上、第二近接の距離で0.6以上となることを目安とし、十分に大きいカットオフ距離を設定した。また平衡原子間距離に対応したポテンシャルパラメータである R_e については、同様の構造における第一近接原子、つまり直接結合を形成している場合の原子間距離を中心とした探索範囲を設定する。カットオフ距離および R_e の具体的な値については、第3章、第4章、第5章のそれぞれで個別に説明する。

n_1 , n_2 , σ はボンドオーダーに含まれるポテンシャルパラメータであり、配位数の増加に伴い結合1つ当たりのエネルギーが減少することを表現する際に用いられる。これは Tersoff ポテンシャルの考え方に基づくものであり、 $n_1 = n_2 = \sigma$ とした場合が Tersoff ポテンシャルにおける配位数依存性の表現に対応している。そこで本研究では、基本的には $n_1 = n_2 = \sigma$ としてフィッティングを行い、一部の系では必要に応じてこの拘束を外すこととした。また p はベクトル化したボンドオーダーの切り替えの滑らかさに対応した量であるが、本研究では2で固定した。

最後に電荷に関する1体のパラメータである $N_{Neutral}$, N_0 , χ について説明する。なお、本研究では O-Fe 系のパラメータとして小林 [20]が作成したものを採用するため、新たに P, Zn, S 単元系についてこれらのパラメータを設定する。上述したように $N_{Neutral}$ は価電子の数、 N_0 は最外殻に収めることのできる最大の電子数に対応した量であるため、P 単元系では5および8、Zn 単元系では2および8、S 単元系では6および8をそれぞれの値として使用した。電気陰性度に対応したパラメータである χ は、O および Fe のパラメータを基準に、各元素の電気陰性度を考慮して内挿・外挿を行うことで決定した。

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

3.1 緒言

本研究では ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を対象とした MD 計算を行うため、まず ZnDTP トライボフィルムのモデル化を行う必要がある。1.2 節で述べたように、ZnDTP トライボフィルムは長鎖リン酸を中心としたメタリン酸亜鉛であり、摺動に伴うせん断応力や圧力、酸化鉄基板から供給される鉄原子などによって構造変化が引き起こされる。そこで本研究では、摺動前の ZnDTP トライボフィルムのモデルとして、長鎖リン酸を含むアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を採用した。高本-熊谷ポテンシャルの O-P-Zn 系ポテンシャルパラメータとしては小林 [20] が作成したものが存在するが、実験で確認されている ZnDTP トライボフィルム中の結合のネットワーク構造を十分に再現できていないため、これをモデル化に用いることは適切でないと考えられる。そこで本章では、ZnDTP トライボフィルムの構造および結合状態を再現可能な O-P-Zn 系原子間ポテンシャルを新たに開発し、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のモデル化を行う。ただし、本研究では小林の作成した O-Fe 系のパラメータを用いて O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルの開発を行うため、その際に齟齬が生じないように O 単元系のポテンシャルパラメータについては小林が作成したものを使用する。

なお本研究の MD 計算では、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) [23] を使用した。また本研究では 2.4 節で説明した高本らの手法 [17] を使用してポテンシャルパラメータの選定を行った。ここで用いる第一原理計算には、密度汎関数理論および第一原理擬ポテンシャル法に基づく電子状態計算ソフトウェアである PHASE [24] を使用した。第一原理計算の計算条件は基本的に k 点数 $2 \times 2 \times 2$ 、波動関数のカットオフエネルギーを 36 Hartree とし、交換相関エネルギーの計算には GGA-PBE 法を用いた。ただしセル長が極端に小さい系では、各セル長 (\AA) と k 点数との積がおよそ 10 を下回ることがないように設定した。例えば $3 \times 6 \times 6 [\text{\AA}^3]$ の系などでは k 点数を $4 \times 2 \times 2$ として第一原理計算を行った。

3.2 ポテンシャルフィッティング

3.2.1 フィッティングに用いた構造および物性値

ポテンシャルフィッティングに用いる構造として、O-P-Zn系の各元素に固有の結晶構造および分子構造を選定した。これらの構造については、結晶の格子定数および分子内の結合距離を変化させたものや熱振動させたものも教師データに含めている。O-P系の構造としては、最安定構造である P_2O_5 の共有結合結晶および分子構造に加え、真空中の PO_x 分子および $P_3O_{10}^{5-}$ イオンを教師データとして用いた。 P_2O_5 結晶は PO_4 四面体が規則的に並んだ構造であり、それぞれの PO_4 四面体は隣接する3つの PO_4 とO原子を共有することで結合している。ZnはHCP結晶として、ZnOはウルツ鉱型結晶構造として安定に存在するため、Zn単元系およびO-Zn系の構造としてこれらを用いた。またZnDTPトライボフィルムの主要な構造はアモルファス $Zn(PO_3)_2$ であるが、O-P-Zn系の最安定構造として $Zn(PO_3)_2$ 結晶も教師データに含めた。この $Zn(PO_3)_2$ 結晶は、 PO_4 四面体が2つのO原子を隣接する PO_4 と共有することで無限に長い直鎖を形成し、 PO_4 同士の結合に用いられない2つのO原子を介してZn原子との間で結合を形成したものである。以上の構造はエネルギー的に安定なものが多く、さらに対象とする現象に密接に関連したものはMD計算において直接扱う場合があるため、物性値を精度よく再現できている必要があると考えられる。本章ではアモルファス $Zn(PO_3)_2$ のモデル化を行うため、特に重要であると考えられる $Zn(PO_3)_2$ 結晶および P_2O_5 結晶の物性値を優先してフィッティングを行った。

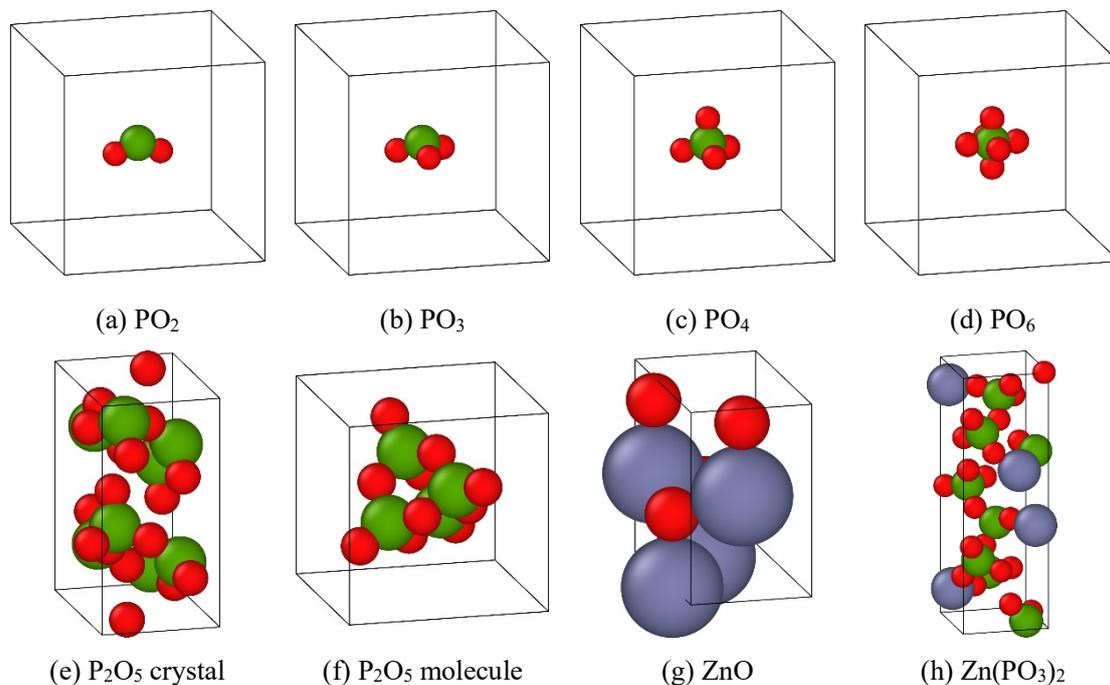


Fig. 3-1: Snapshots of structures used for O-P-Zn potential fitting.

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

上記の構造に加え、P単元系およびZn単元系についてはFig. 2-1に示した構造を、O-P系、O-Zn系、P-Zn系のそれぞれについてはFig. 2-2に示した構造を用いた。また2.4.2項に述べたように、各元素の組み合わせについてアモルファス構造を作成した。

O-P-Zn系のフィッティングでは、以上の構造のエネルギー、力、電荷を教師データとした。最終的にフィッティングに使用した構造は約750個、物性値は約34000個となった。

3.2.2 ポテンシャルパラメータの選定

本項では、O-P-Zn系のカットオフ距離と平衡原子間距離に対応したポテンシャルパラメータである R_e について説明する。

カットオフ距離は、本研究のモデル化の対象である $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ あるいは各元素の最安定構造における原子間距離を考慮し、これらの距離においてカットオフ関数が十分大きい値をとるよう設定した。 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ は PO_4 四面体が連なった構造であるため、P単元系については隣り合う PO_4 四面体のP原子同士が十分含まれる距離として3.9 Åを、O-P系についてはあるP原子に対して隣接する PO_4 四面体の酸素原子をすべて含む距離として3.9 Åをカットオフ距離とした。またP-Zn系のカットオフ距離は、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中でO原子を介してP原子とZn原子が結合した場合の原子間距離を考慮して4.1 Åとした。Zn単元系では最安定構造であるHCP結晶中で第二近接までがカットオフ距離に含まれる距離として4.4 Åとした。またO-Zn系についても同様に最安定構造を考慮し、ウルツ鉱型のZnO結晶における第二近接を含む3.6 Åをカットオフ距離とした。

R_e については、MD計算において重要な構造または最安定構造における結合距離に基づいてパラメータの探索範囲を決定した。O-P系については $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に含まれる PO_4 四面体中の結合距離を考慮して1.5~1.6 Åとした。他の元素についてはそれぞれの最安定構造における結合距離を考慮し、P単元系は各種リン結晶の2.2 Å、Zn単元系はHCP結晶の2.9 Å、O-Zn系はZnO結晶中の1.95 Å、P-Zn系は Zn_3P_2 結晶中の2.48 Å前後の値をとるよう探索範囲を設定した。

3.3 フィッティング結果

3.3.1 エネルギーと力

フィッティングに用いた構造について、第一原理計算および作成した原子間ポテンシャル

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

ルを用いたMD計算により算出した凝集エネルギーを Fig. 3-2 の相関図に示す。図中のプロットは構造ごとに色分けしてある。なお、凡例に示した P_chain や OP_amo などの表記は(元素名)_ (構造名)を表したものであり、それぞれの元素を用いて作成したアモルファス構造や Fig. 2-1, Fig. 2-2 の構造に対応している。上記以外の凡例は、各構造名の結晶や分子に対応したものである。また横軸が第一原理計算による結果、縦軸が原子間ポテンシャルによる結果である。そのため、図中に示した $y=x$ の直線近傍にプロットが集中しているほど、第一原理計算をよく再現する原子間ポテンシャルが得られたということになる。O-P系については、Fig. 2-2 に示した結晶構造のエネルギーが第一原理計算と比較してやや安定側に見積もられていることが分かる。これは PO_x などの分子や上記の結晶構造など、配位数が等しい分子と結晶のエネルギーを同時に再現することが困難であったためである。本章で開発した原子間ポテンシャルでは、このような場合については第一原理計算からのずれをある程度許容し、各構造間のエネルギーの大小関係が崩れないようフィッティングを行った。また横軸の値が-2~-1 程度のプロットが大きく不安定側にずれていることが分かるが、これは P-Zn 系の構造に対応したものである。これらの構造は本来不安定であるため、アモルファス $Zn(PO_3)_2$ 中では P-Zn 間の結合が形成されることは考えにくい。そのため本章では、アモルファス $Zn(PO_3)_2$ において重要である O-P 系や O-Zn 系などの安定な構造を優先して合わせ込みを行い、P-Zn 系のずれに関しては許容することとした。

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

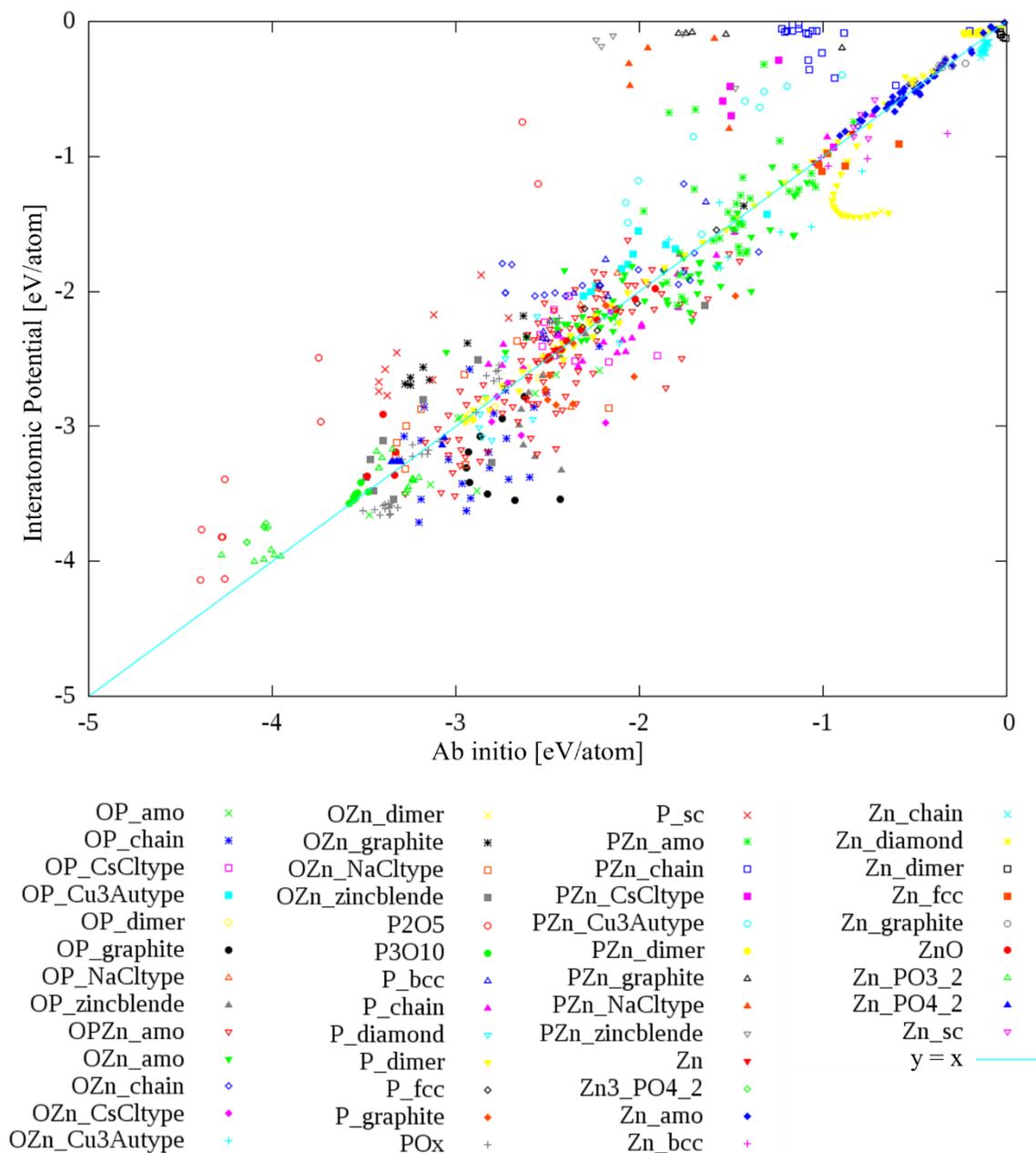


Fig. 3-2: Energy correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

各原子に作用する力についても同様に、第一原理計算および作成した原子間ポテンシャルを用いたMD計算により算出した結果を Fig. 3-3 に示す。力に関しては両者の間に高い相関が得られており、第一原理計算をよく再現する原子間ポテンシャルが得られた。

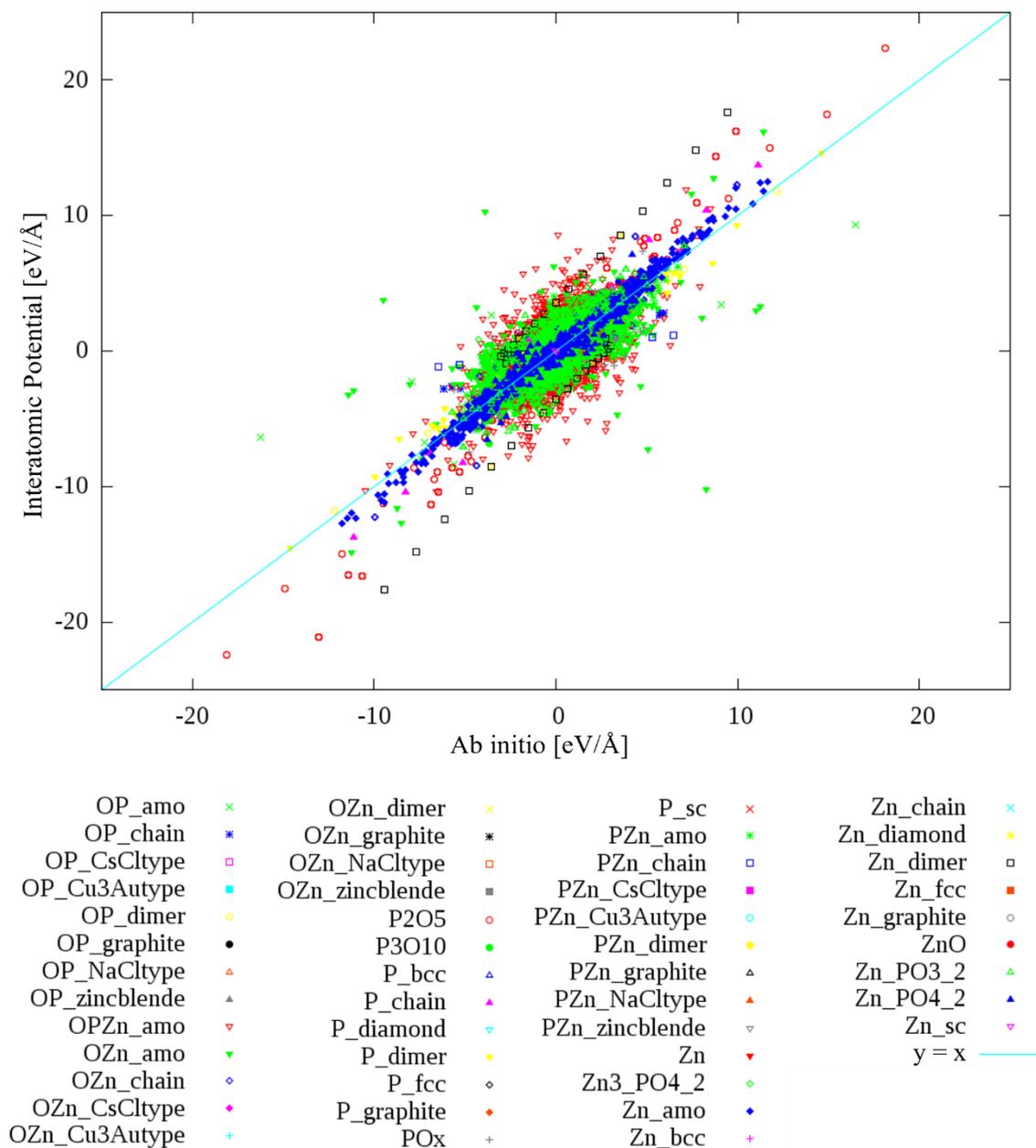


Fig. 3-3: Force correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

3.3.2 電荷

第一原理計算および作成した原子間ポテンシャルを用いた MD 計算により算出した電荷を Fig. 3-4 に示す。2.4.3 項で説明した通り、電荷については Bader 電荷解析で算出した値の 30%程度を目標値としてフィッティングを行ったため、 $y=x$ に加え $y=0.3x$ および $y=0$ の直線を図示している。大半のプロットが $y=0.3x$ の直線近傍に位置していることから教師データをよく再現する原子間ポテンシャルが得られたといえる。O-P系については Fig. 2-2 に

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

示した結晶構造のうち特に高配位のもの電荷が大きく算出されているが、これらの構造は配位数依存性の再現のため作成した不安定な構造である。実際のMD計算ではここまで高配位の構造が現れることはないため、これらの電荷のずれに関しては許容しても問題ないと考えられる。

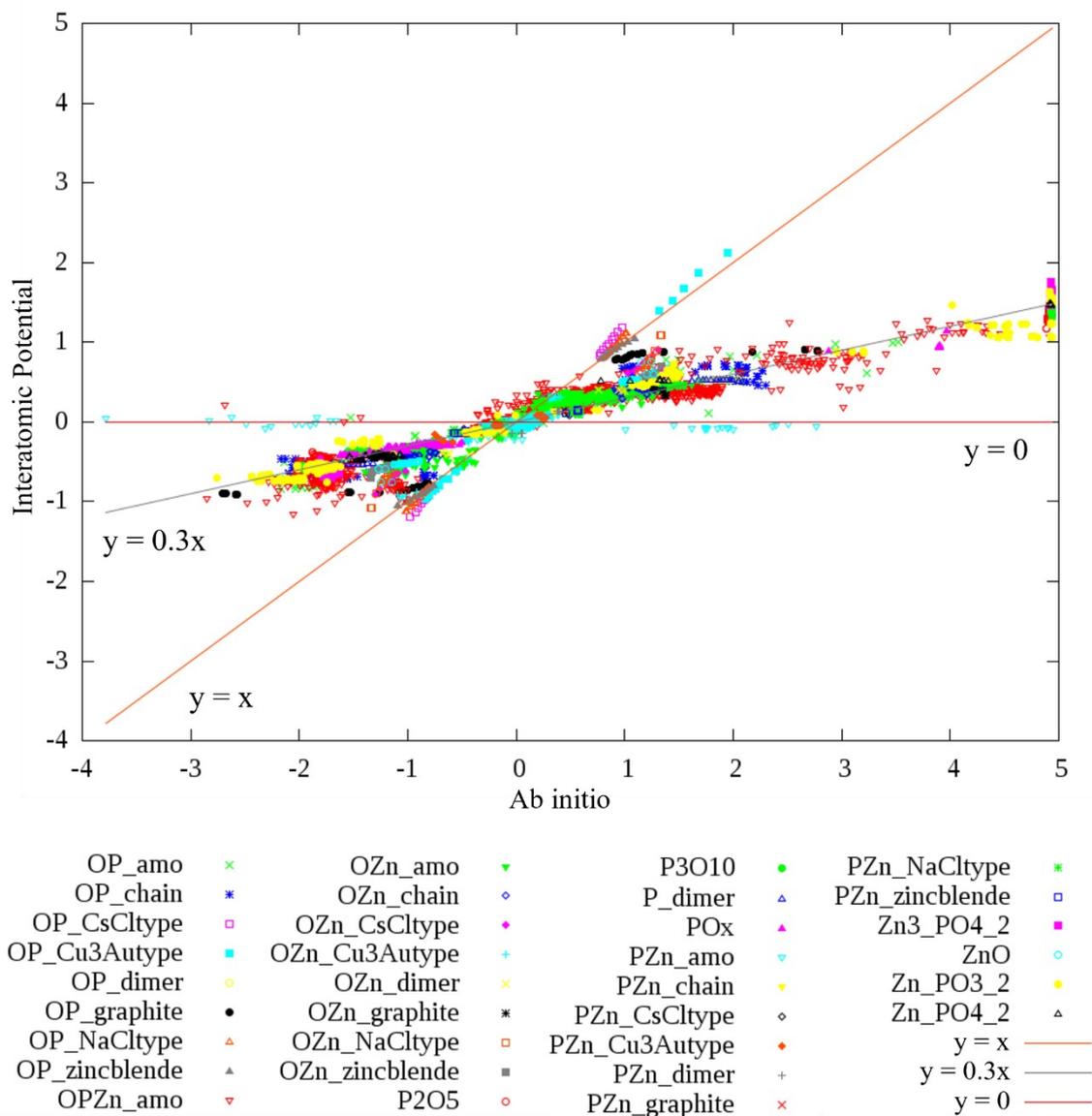


Fig. 3-4: Charge correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

3.3.3 ポテンシャルの配位数依存性

ポテンシャルフィッティングの結果として、本項ではポテンシャルの配位数依存性について述べる。

まず O-P 系のエネルギーの配位数依存性について述べる。O-P 系の各構造について、本

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

節で作成した原子間ポテンシャル, 小林 [20]が作成した原子間ポテンシャル, 第一原理計算のそれぞれにより算出したエネルギーを Fig. 3-5 に示す. 横軸は O-P 系の構造名であり, O に対する P の配位数が小さい順に左から示している. 本章で作成した原子間ポテンシャルを第一原理計算と比較すると, O の配位数が大きい Chain から Cu_3Au 結晶までの構造のエネルギーが安定側にずれることが分かる. これは本研究で用いたポテンシャル関数形では, 結晶構造および分子構造のエネルギーを同時に再現することが困難であったためである. このようなエネルギーのずれは, O-P 系のように PO_x などの分子構造と P_2O_5 などの結晶構造の両方が比較的安定となる系でのみ発生することを確認している. このような系のフィッティングでは, 配位数の異なる結晶構造同士, 配位数の異なる分子構造同士, 最安定構造とその他の構造間のそれぞれについて, エネルギーの大小関係が大幅に崩れないことを基本的な方針としてフィッティングを行った. その結果として, 本章で作成した原子間ポテンシャルでは, PO_x 分子同士および Chain から Cu_3Au 結晶までの結晶構造同士のエネルギーの大小関係がおおむね第一原理計算を再現しており, また P_2O_5 結晶構造が最安定構造であることを表現することが可能となっている. 一方, 小林が作成したポテンシャルの結果に注目すると, 4 配位の構造である zinc blende 型結晶のエネルギーが大幅に安定側にずれており, 最安定構造である P_2O_5 結晶と同程度となることが分かる. これはフィッティングにおいて PO_x 分子や P_2O_5 結晶などの安定な構造のみが用いられていたことに起因する問題であると考えられる.

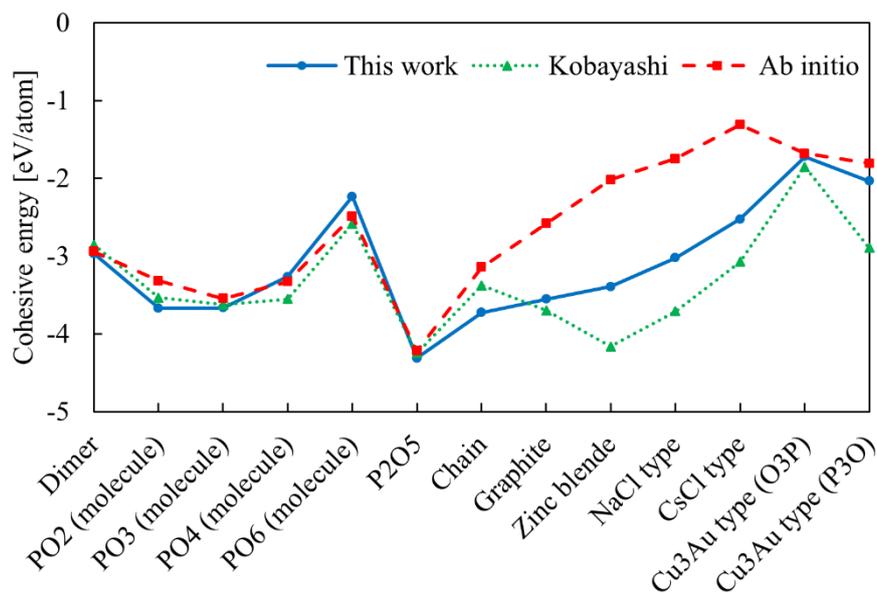


Fig. 3-5: Energy comparison of O-P structures among our interatomic potential, Kobayashi's interatomic potential [20], and Ab initio.

同様に O-Zn 系の各構造についてエネルギーを算出したものを Fig. 3-6 に示す. 本研究のポテンシャルでは, 一部の構造で第一原理計算の結果とのずれがみられるが, 構造同士の

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

エネルギーの大小関係についてはおおむね正しく表現しており、また4配位のZnO結晶構造が最安定であることが再現できている。一方、小林のポテンシャルでは6配位のNaCl型結晶のエネルギーが過小評価されており、最安定構造であるWurtzite型結晶のエネルギーを下回っていることが確認された。また全体的にエネルギーが安定側にずれているため、MD計算において本来であれば現れないはずのO-Zn系の構造が形成され得るといった問題が考えられる。

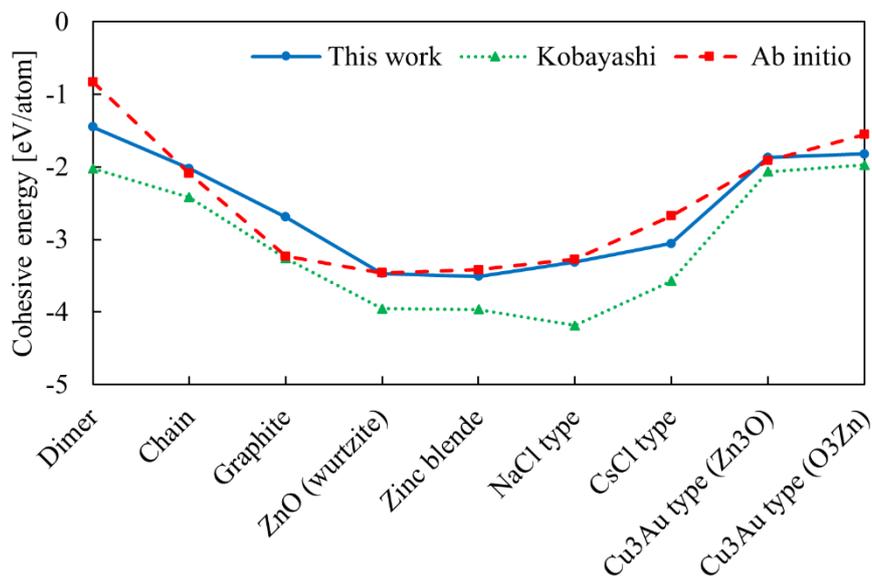


Fig. 3-6: Energy comparison of O-Zn structures among our interatomic potential, Kobayashi's interatomic potential [20], and Ab initio.

3.3.4 ポテンシャルの角度依存性

ボンドオーダーの具体的な関数形状を基に、作成した原子間ポテンシャルの角度依存性について説明する。なお、本項で3体の関数形やパラメータおよび3原子の結合角を指して i - j - k や θ_{ijk} のように表記した場合、それぞれ Fig. 3-7 に示す結合状態に対応した関数形や角度を指すものとする。

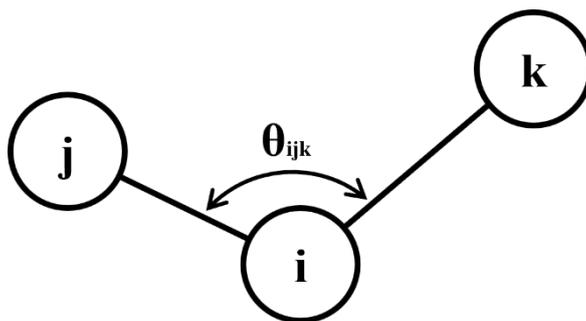


Fig. 3-7: Schematic representation of i - j - k atomic position.

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

まず O-P 系の角度依存性について説明する。Fig. 3-8, Fig. 3-9 は、縦軸にボンドオーダーの値、横軸にそれぞれ P-O-O および O-P-P の結合角を表示している。また r_{ij} およびグラフ中に赤の実線で表した r_{ik} は、O-P 間の一般的な結合距離である 1.7 \AA に対応している。まず PO_4 四面体などに含まれる P-O-O 結合は、Fig. 3-8 に示すように $100\sim 110$ 度程度の結合角が安定となることが分かる。これは 4 配位前後の場合に対応した結合角であるため、P 原子に対して O 原子が 4 個結合した PO_4 四面体や、zinc blende のような 4 配位の結晶構造が安定に見積もられることが分かる。次に Fig. 3-9 に着目すると、O-P-P 結合は 130 度以上で安定となることが分かる。これは 2 配位以下の構造に対応した結合角であるため、O 原子 1 個に対して P 原子は 1~2 個程度結合するのが安定であるということになる。これを踏まえると、P および O がともに 4 配位となる zinc blende 型結晶はやや不安定となり、本ポテンシャルでは 2 個の PO_4 四面体同士が結合するリン酸鎖や P_2O_5 結晶などの構造が安定であることが表現されている。

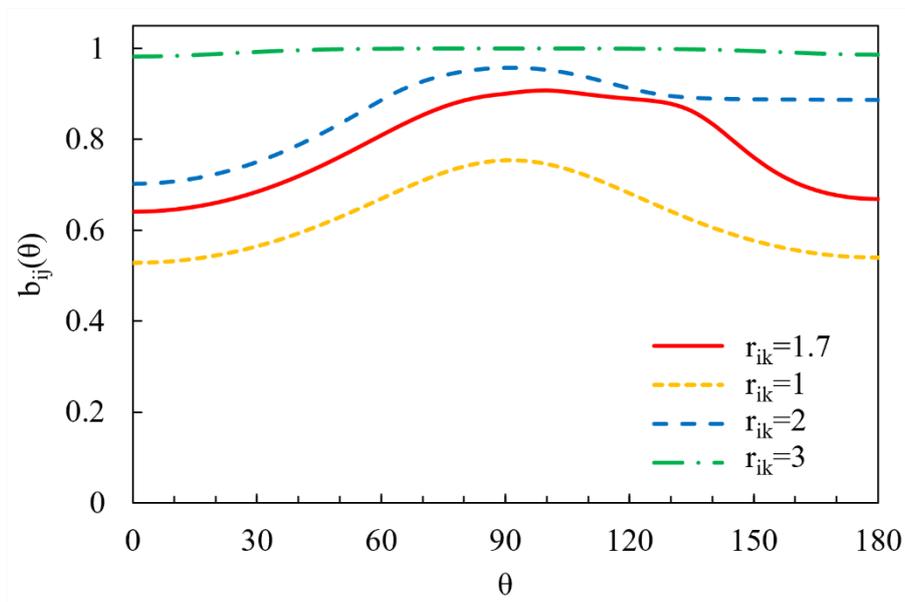


Fig. 3-8: P-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

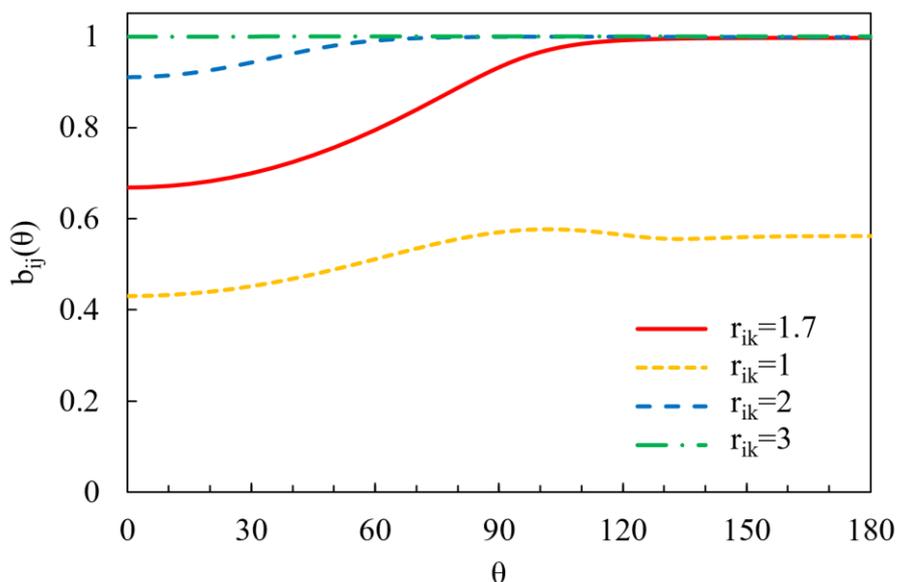


Fig. 3-9: O-P-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.7 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

次に O-Zn 系の角度依存性について説明する. O-Zn 間の結合距離を 2.1 \AA として, ボンドオーダーの Zn-O-O 結合角依存性を Fig. 3-10 に示した. 90 以上の結合角がやや安定となるものの, O-P 系と比較して結合角依存性が弱いポテンシャルとなった. 一方, Fig. 3-6 に示したように 4 配位の構造が安定となっており, これは ζ の大きさや σ により表現される配位数依存性などによる結果であると考えられる.

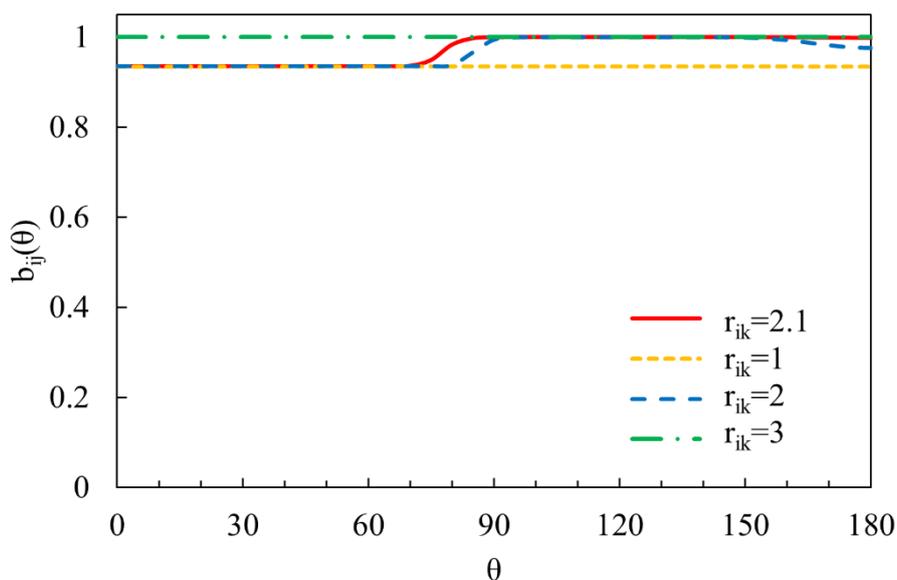


Fig. 3-10: Zn-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=2.1 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

3.4 ZnDTP トライボフィルムのモデル化

本章で作成した O-P-Zn 系原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルムを模擬したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルを作成する。また作成したモデル中の配位数や結合のネットワーク構造などの物性を実験値と比較し、ZnDTP トライボフィルムの構造が再現できていることを確認する。さらに P_2O_5 に対する ZnO の比率を変化させた際の構造変化について実験値との比較を行い、O-P-Zn 系アモルファス構造の特性が再現できていることを確認する。

3.4.1 構造の評価に用いる指標

アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に含まれる酸素原子およびリン原子は、1つのリン原子に対して4つの酸素原子が結合した PO_4 四面体の形で存在している。本項では、この PO_4 四面体が形成するネットワーク構造を評価するための指標である BO/NBO および Q_i について説明する。

BO/NBO は架橋酸素(Bridging Oxygen: BO)と非架橋酸素(Non-Bridging Oxygen: NBO)の個数比を表したものであり、リン酸鎖の長さの指標として用いられる。BO とは PO_4 四面体同士をつなぐ酸素原子のことで、Fig. 3-11 に示すように P-O-P 結合を形成する。一方、NBO は BO を除く酸素原子のことを指し、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中では P=O 結合や P-O-Zn 結合を形成する。つまり BO の割合が増加するほど1つのリン酸鎖を形成する PO_4 四面体の個数が多くなるため、BO/NBO の値が大きいほどより長いリン酸鎖を表しているということになる。

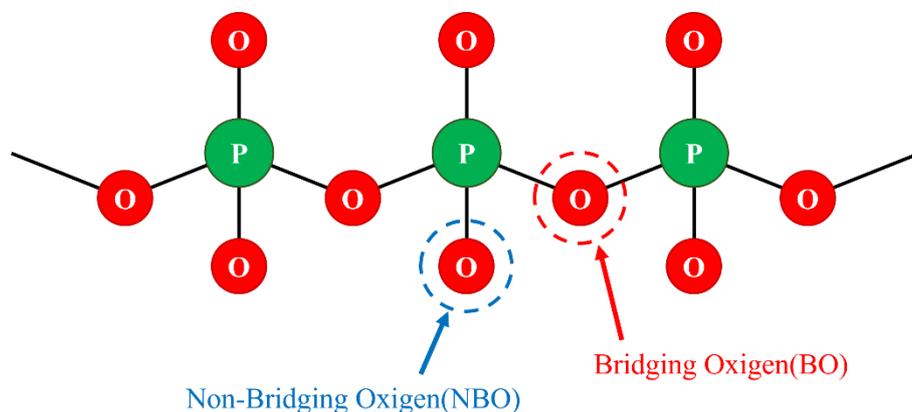


Fig. 3-11: Schematic representation of the phosphate chain structure.

Q_i は四面体1つあたりに含まれる BO の個数を i として PO_4 四面体を分類したものであり、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中で PO_4 四面体が形成するネットワーク構造の形状を表す指標として用いられる。各 Q_i はそれぞれ Fig. 3-12 に示すような構造に対応する。 Q_0 は分離し

て個別に存在する PO_4 四面体, Q_1 は2つの PO_4 四面体が結合した構造やリン酸鎖の末端部分に対応している. Q_2 は末端を除くリン酸鎖に対応した構造であり, これが多く存在するほどリン酸鎖の鎖長が長いということになる. Q_3 および Q_4 は P_2O_5 やリン酸鎖の分岐に対応した構造を表す.

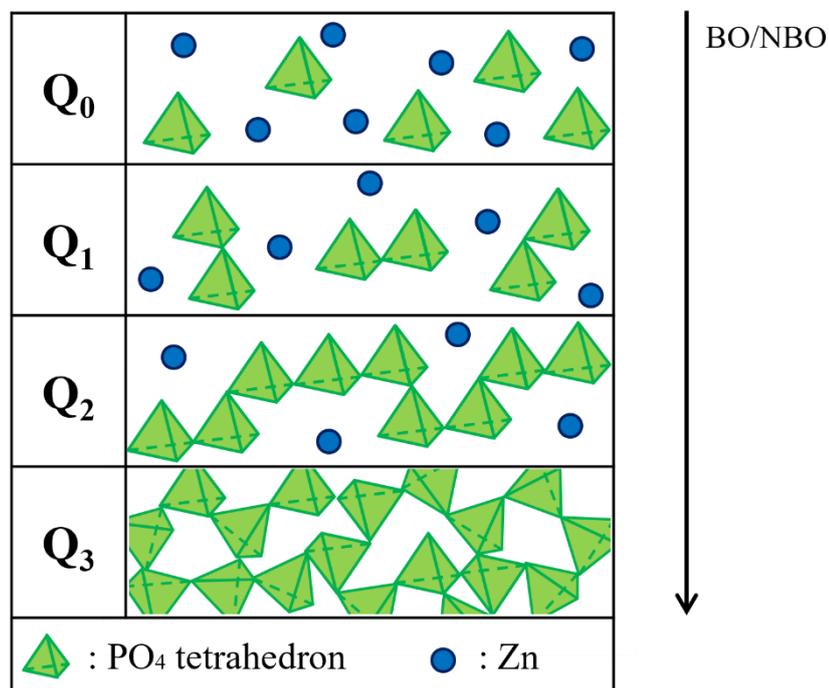


Fig. 3-12: Q_i terminology for different structures in zinc metaphosphate.

本研究では以上の指標に加え, 配位数や密度などの基本的な物性を用いてアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルの構造を評価し, 実験で報告されている ZnDTP トライボフィルムの構造との比較を行う.

3.4.2 アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルの作成

本章で作成した O-P-Zn系原子間ポテンシャルを使用し, ZnDTP トライボフィルムを模擬したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のモデル化を行った. モデル作成の具体的手順は以下の通りである.

1. 4320 個の PO_3 分子と 2160 個の Zn 原子を系にランダム配置した. ここで密度が実験 [25] で報告されている $2.85\sim 3.09 \text{ g/cm}^3$ 程度となるよう, 初期の系のサイズは $60\times 60\times 76 \text{ \AA}^3$ とした.
2. NPT アンサンブルを用いて温度を 1000 K, 圧力を 0.1 MPa に制御し, 1000 ps の間液体状態の計算を行った. その後 20 ps の間に 350 K まで急冷し, アモルファス構造を得

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

た(メルトクエンチ法).

- 2で作成したアモルファス構造に対して温度 350 K, 圧力 0.1 MPa で 200 ps の間 NPT 計算を行い, 十分に構造緩和されたアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルを作成した.

以上の手順により作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルの概観を Fig. 3-13 に示す. またモデルの一部を拡大し, O-P 間および O-Zn 間のカットオフ距離をそれぞれ 1.9 Å, 2.5 Å として結合を表示したものを Fig. 3-14 に示す. モデルに含まれる O 原子および P 原子は PO_4 四面体の形で存在し, これらが連なった PO_4 ネットワーク構造が形成されている. また Zn 原子は PO_4 四面体同士の結合に用いられていない O 原子(NBO)との間で結合を形成していることが確認された.

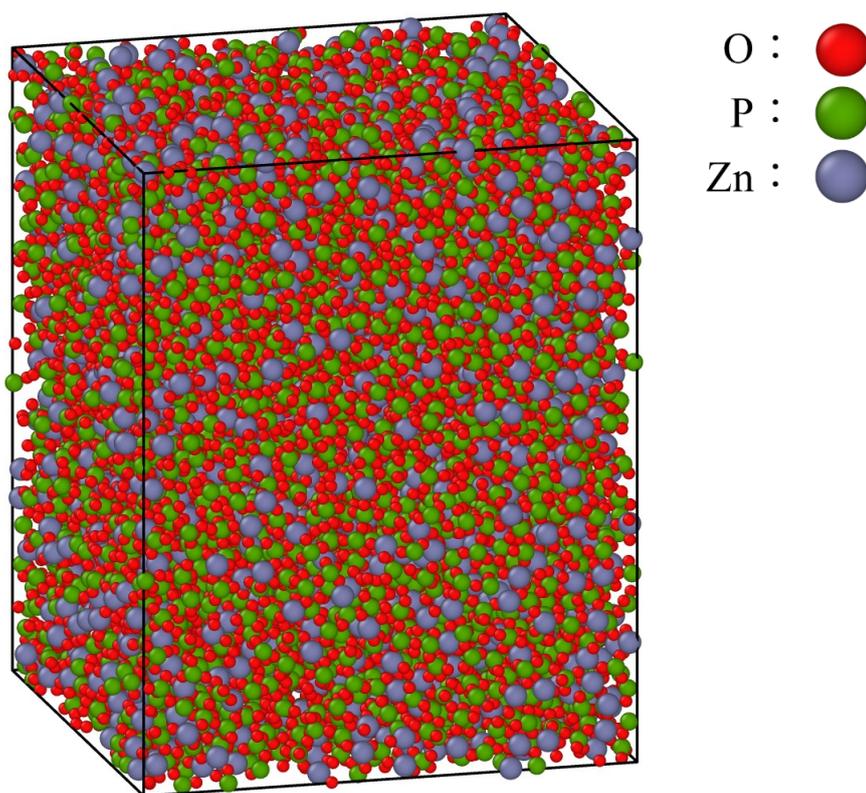


Fig. 3-13: Calculation model of amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

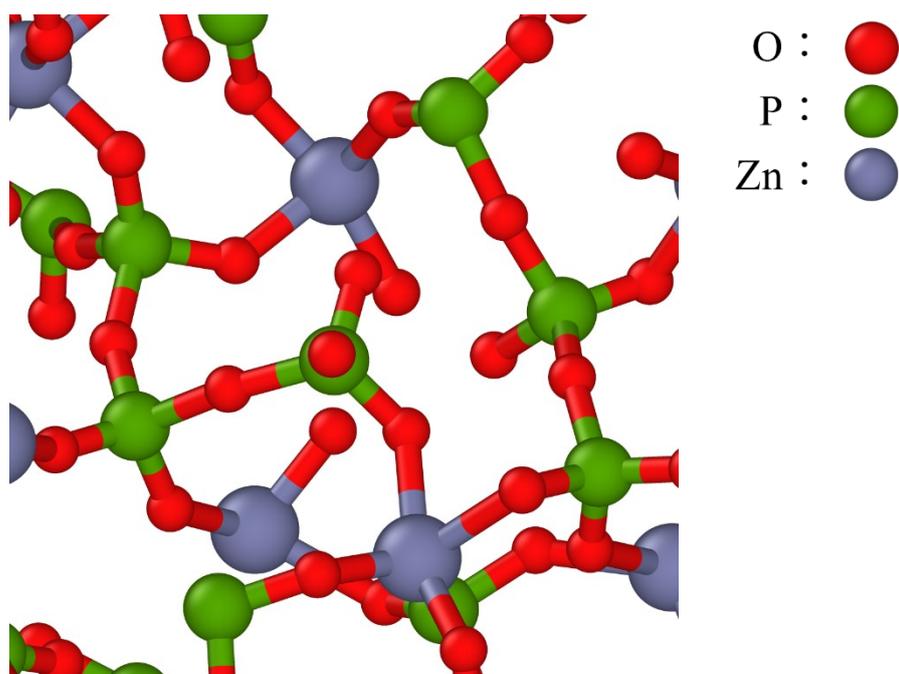


Fig. 3-14: Enlarged view of the calculation model of amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

前項で説明した指標を用いて本モデルの構造を評価し、実験値との比較を行った結果を Table 3-1 に示す。配位数を算出する際のカットオフ距離として、P-O間には 1.9 Å, Zn-O間には 2.5 Å, P-P間には 3.6 Å, Zn-P間には 3.4 Å をそれぞれ用いた。なお配位数における A-B という表記は、A 原子 1 個に結合する B 原子の個数を表している。表中には比較のため、小林 [20] が作成した O-P-Zn 系原子間ポテンシャルを使用し同様の手順で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルによる結果を示している。なお、小林のポテンシャルでは Zn-P 間の結合距離が大きく見積もられるため、配位数を求める際のカットオフ距離として 3.8 Å を使用した。

Table 3-1: Comparison of structural properties between the calculation model and experimental data.

	This work	Kobayashi [20]	Exp.
Bond length [Å]			
P-O	1.5~1.9	1.5~1.9	1.53±0.0 ^a
Zn-O	1.8~2.5	1.7~2.3	1.96±0.0 ^a
P-P	3.2~3.6	3.0~3.6	2.98±0.2 ^a
Zn-P	2.9~3.4	3.2~3.8	3.25±0.5 ^a
Coordination number			
P-O	3.88	3.98	4.19±0.18 ^a
Zn-O	4.98	3.73	4.87±0.19 ^a
P-P	1.81	2.22	1.87±0.17 ^a
Zn-P	4.32	3.12	4.09±0.26 ^a
Density [g/cm³]			
	3.12	2.22	2.85~3.09 ^b
BO/NBO			
	0.44	0.61	0.45±0.05 ^c
Q_i [mol%]			
Q ₀	8.1	3.6	0.0 ^d
Q ₁	20.7	20.1	10.3 ^d
Q ₂	52.9	38.1	88.8 ^d
Q ₃	17.4	30.0	0.9 ^d
Q ₄	0.9	8.1	0.0 ^d

^a Reference [26].^b Reference [25].^c Reference [6].^d Reference [27].

結合距離は実験値と比較してやや大きめに算出されるが、配位数および密度については実験値をよく再現する結果が得られた。特に P-O 間の配位数が 4 程度であることから、本モデル中では現実の系と同様に、O 原子および P 原子が PO₄ 四面体を形成していることが確認された。BO/NBO に関しては実験値と一致したが、Q_i の結果より PO₄ 四面体が形成するネットワーク構造についてはやや異なっているものと考えられる。実験ではリン酸鎖の中間部に対応する Q₂ が 90% 程度、端部に対応する Q₁ が 10% 程度存在するため、PO₄ 四面

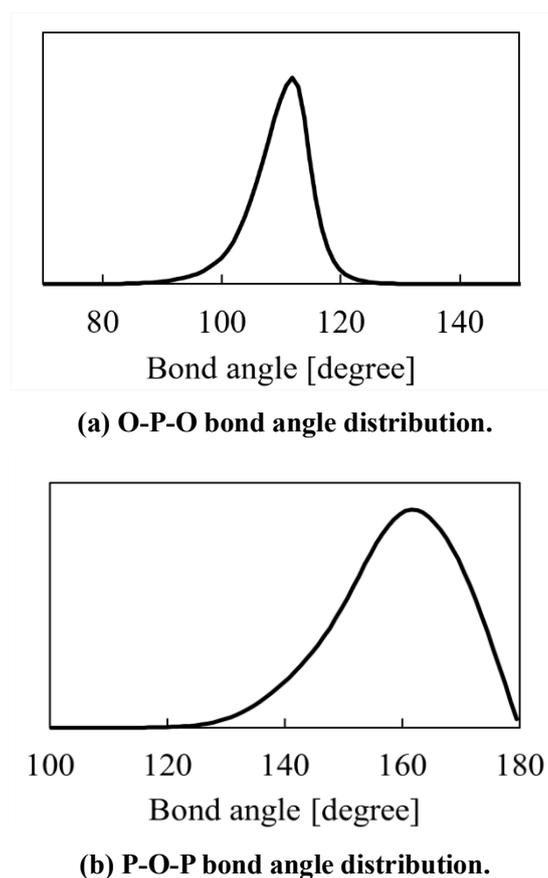
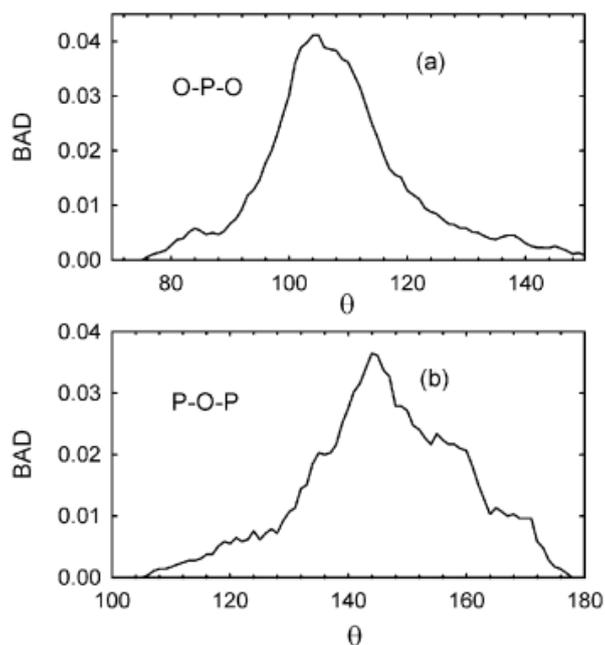
第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

体が20個程度連なった長鎖が中心の構造であると推測される。一方、本節で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルでは Q_2 の割合が52.9%と小さく、 Q_0 、 Q_1 、 Q_3 が一定数存在するという結果となった。この Q_1 に関する実験値とのずれについては次項で詳細に検討する。

また小林が作成した O-P-Zn 系原子間ポテンシャルを用いて作成したモデルでは、実験値や本研究の場合と比較して Q_3 および Q_4 の割合が非常に大きいことが分かる。これは Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に示したように、小林のポテンシャルでは一部の構造のエネルギーを過小評価してしまうことが原因と考えられる。つまり O-P 系の構造と O-Zn 系の構造とに分離した状態がエネルギー的に安定であると見積もってしまうため、本来安定であるはずの $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ が現れにくくなる。これにより P_2O_5 に対応した Q_3 および zinc blende の結合状態に対応した Q_4 が過剰に形成されているものと考えられる。一方、本研究では特定の構造のエネルギーを極端に過小評価することがないようにフィッティングを行ったため、このような構造が形成されることは少なくなっている。

リン酸鎖の幾何学的構造についての確認のため、O-P-O および P-O-P の結合角についての ADF を算出した。本項で作成したモデルを温度 350 K、圧力 0.1 MPa の状態で維持し、200 ps 間の時間平均をとることで算出した ADF を Fig. 3-15 に示す。また、Naverra ら [28] が逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo: RMC) 法を用いて算出した ADF を Fig. 3-16 に示した。O-P-O の結合角については RMC 法による結果と比較して分布の幅が小さく、やや結晶寄りの性質を示していることが分かる。これは本モデルのスケールが現実の系と比較して極めて小さいことが原因と考えられる。また P-O-P 間については、ADF のピークが RMC 法と比較して 20 度程度大きいことが分かる。P-O-P 間の結合角とは、Fig. 3-11 に示すようにある BO と 2 つの P 原子との間の結合がなす角のことを指す。つまり RMC 法で予測されたリン酸鎖の構造はジグザグに折れ曲がった鎖状構造であるが、本モデル中に含まれるリン酸鎖はやや直線的な構造となっているものと考えられる。

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

Fig. 3-15: Bond angle distributions in the calculation model of amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.Fig. 3-16: Bond angle distributions (BAD) (a) within the PO_4 tetrahedron and (b) between PO_4 tetrahedra [28].

3.4.3 PO₄ネットワーク構造

前項で作成したアモルファス Zn(PO₃)₂モデルの Q_iの結果を踏まえ、本項では PO₄ネットワーク構造に関する詳細な検討を行う。

まずリン酸亜鉛系のアモルファス構造について、実験 [27] [29]によりその組成と PO₄ネットワーク構造との関係性が報告されている。これらの実験では、アモルファス $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ における x の値、つまり P₂O₅ に対する ZnO の比率を増加させるのに伴い、PO₄四面体が形成するネットワーク構造が短鎖中心のものに変化するという傾向が確認された。そこで本章で作成した O-P-Zn系原子間ポテンシャルの検証のため、P₂O₅ に対する ZnO の比率を変化させた際の PO₄ ネットワーク構造について実験との比較を行う。

本項では、本章で作成した原子間ポテンシャルを用いてアモルファス $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ モデルを作成した。 $x=0.5$ の場合が前項で作成したアモルファス Zn(PO₃)₂ モデルに相当する。手順は前項と同様であるが、本項ではさらに $x=0.6, 0.67, 0.75$ とした場合、つまり初期配置の際に O 原子および Zn 原子を 1080, 2160, 4320 個ずつ追加した場合についてそれぞれモデル作成を行った。

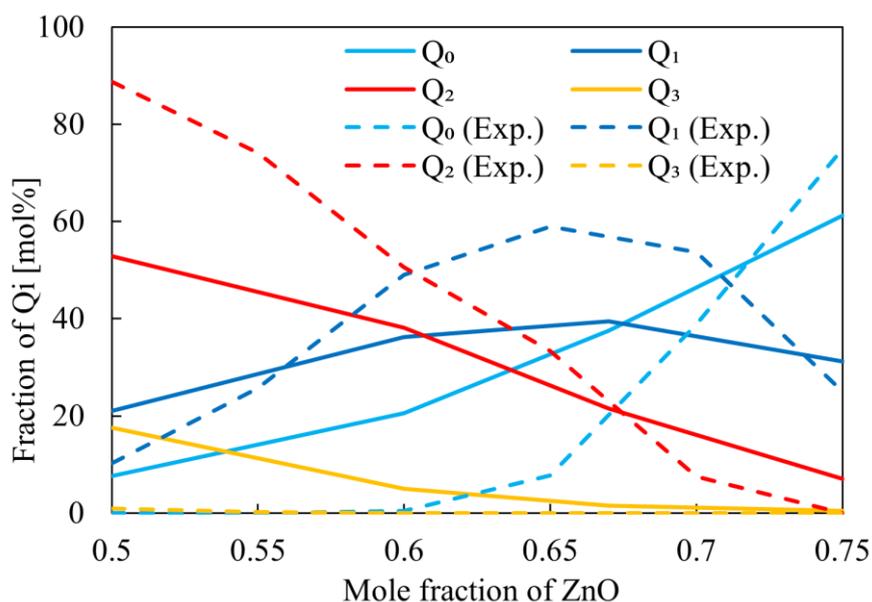
作成したアモルファス $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ モデルの物性値を Table 3-2 に示す。配位数の算出のためのカットオフ距離として、前項と同様に P-O 間には 1.9 Å, Zn-O 間には 2.5 Å を用いた。 x を増加させるにつれて、Zn-O 間の配位数がやや減少するという傾向が観察された。ここで O-Zn 系の最安定構造は 4 配位のウルツ鉱型結晶であるため、 $x=1$ の状態では配位数が 4 程度になると推測される。したがって、 x の増加に伴い Zn-O の配位数が 4 に近づいていくというのは妥当な結果であると考えられる。一方で P-O 間の配位数は 4 程度でほぼ変動せず、大半の P 原子および O 原子は x の値によらず PO₄四面体を形成することが確認された。また BO/NBO や Q_i の割合から、ZnO の含有量が増加するにつれて PO₄ ネットワーク構造が短鎖中心のものに変化していくことが確認された。

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

Table 3-2: Structural properties of the $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ models.

	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.67$	$x=0.75$
Coordination number				
P-O	3.88	3.82	3.77	3.74
Zn-O	4.98	4.90	4.80	4.60
BO/NBO				
	0.44	0.25	0.15	0.07
Q_i [mol%]				
Q_0	8.1	20.5	37.5	61.3
Q_1	20.7	36.3	39.4	31.2
Q_2	52.9	38.1	21.5	7.1
Q_3	17.4	5.0	1.6	0.4
Q_4	0.9	0.2	0.0	0.0

次に各 Q_i の割合を実験 [27] と比較したものを Fig. 3-17 に示す. 図中にはモデルによる結果を実線で, 実験による計測結果を破線で示した. 本項のモデルでは, まず ZnO が増加するのに伴い, 長鎖リン酸やリン酸鎖の分岐に対応する Q_2 および Q_3 の割合が減少し, 短鎖中心の構造を表す Q_0 および Q_1 の割合が増加する. さらに ZnO の比率を増加させていくと $x=0.65$ 前後で Q_1 の割合が減少に転じ, その後 Q_0 の割合が Q_1 を上回る. これは実験で確認されているものと全く同様の傾向であり, 本章で作成した O-P-Zn 系原子間ポテンシャルはリン酸亜鉛系のアモルファス構造を適切に再現可能なものであるといえる.

Fig. 3-17: Q_i fraction in amorphous $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$. Dashed line: MAS NMR data [27].

第3章 O-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

以上の結果を踏まえ、前項で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデル中の PO_4 ネットワーク構造に関する検討を行う。各 Q_i の比率について、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルと実験値との比較を行った結果を Table 3-3 に示す。表中に示した実験値は、それぞれ $x=0.4, 0.5, 0.6, 0.65$ のアモルファス $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 構造の結果である。まず短鎖リン酸に対応する Q_0 および Q_1 に着目すると、本モデルではそれぞれの割合が $x=0.5$ の場合と比較してやや大きく、 ZnO をより多く含む $x=0.6, 0.65$ の場合に近い結果となっていることが分かる。またリン酸鎖の分岐を表す Q_3 に着目すると、本モデルの結果は $x=0.4$ と $x=0.5$ の中間のような値となっていると考えられる。これらの結果を考慮すると、前項で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルは $x=0.4\sim 0.65$ に対応した PO_4 ネットワーク構造が混在した状態となっている可能性が高い。これはモデル作成の際にメルトクエンチ法を用いたことで各元素の分布に偏りが生じ、局所的に Zn を多く含む、あるいはあまり含まない領域が存在しているためであると考えられる。つまり Zn を多く含む領域では $x>0.5$ のような結合状態が現れるため Q_0 および Q_1 の割合が多く、 Zn が少ない領域では $x<0.5$ の結合状態に対応した Q_3 が多く存在しているものと考えられる。ただし全体としては $x=0.5$ に対応した Q_2 を中心とする構造であるため、本章で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルは ZnDTP トライボフィルムの構造を十分に再現したものであるといえる。

Table 3-3: Comparison of Q_i fraction between the amorphous $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ model and experimental data of amorphous $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

	This work	Exp. [27]			
		$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.65$
Q_0 [mol%]	8.1	0.0	0.0	0.4	7.7
Q_1 [mol%]	20.7	1.2	10.3	49.0	58.9
Q_2 [mol%]	52.9	70.5	88.8	50.6	33.4
Q_3 [mol%]	17.4	28.4	0.9	0.0	0.0
Q_4 [mol%]	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0

3.5 結言

本章では高本-熊谷ポテンシャルの関数形を使用し、ZnDTP トライボフィルムのモデル化に必要な O-P-Zn 系原子間ポテンシャルを開発した。各元素に固有の結晶構造および分子構造に加え、多様な配位数や結合角を含む構造をフィッティングに使用した。得られた原子間ポテンシャルは主要な構造のエネルギーや力について、第一原理計算をよく再現することを確認した。

作成した原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルムの構造を模擬したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルを作成した。作成したモデルは、各元素間の配位数および密度について実験値をよく再現した。一方、ADF から推測されるリン酸鎖の幾何学的構造は、RMC 法による結果と比較してやや直線的な鎖状構造であるという結果となった。また PO_4 四面体が形成するネットワーク構造については、リン酸鎖の分岐や短鎖リン酸がやや多く存在するものの、実験と同様に長鎖リン酸を中心とする構造であることを確認した。さらに原子間ポテンシャルの検証のため、ZnO の比率を変化させたアモルファス $x\text{ZnO}+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ モデルを作成した。その結果、ZnO の比率を増加させるのに伴いリン酸鎖の鎖長が減少することを確認した。これは実験報告 [27] [29] を定性的に再現する結果である。

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

4.1 緒言

自動車用エンジンの摺動系には鉄系材料が多く用いられており、また ZnDTP トライボフィルムの摩擦実験では、鋼板表面の自然酸化膜上に形成されたトライボフィルムが対象となっている場合がほとんどである。また ZnDTP トライボフィルムの形成および構造変化は、自然酸化膜との間で発生するトライボケミカル反応によって発生するものであると考えられている [6] [7] [8]。このトライボケミカル反応をモデル化し実験との比較を行うためには、ZnDTP トライボフィルムおよび酸化鉄の両方を同時に扱うことのできる O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルが必要である。酸化鉄を扱うための O-Fe 系原子間ポテンシャルとしては小林 [20]が開発したものが存在し、この原子間ポテンシャルは Fe_2O_3 からなる自然酸化膜を再現可能であることが確認されている。そこで本章では、O-Fe 系のパラメータとしては小林が作成したものを、O-P-Zn 系のパラメータとしては前章で作成したものを使用し、新たに O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルを開発する。また作成した原子間ポテンシャルを用いて、ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間で発生するトライボケミカル反応を対象とした MD 計算を行う。

4.2 ポテンシャルフィッティング

4.2.1 フィッティングに用いた構造および物性値

フィッティングに用いる構造として、O-P-Zn系およびO-Fe系を除くO-Fe-P-Zn系の各元素の組み合わせに特有の構造を選定した。Fe-P系の構造としては、代表的な結晶構造である Fe_2P に加え、 FeP_6 六面体が規則的に並んだ構造であるFeP結晶やMarcasite型の結晶構造をとる FeP_2 を使用した。O-Fe-P系には PO_4 四面体およびFe原子からなる構造である FePO_4 結晶と $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 結晶を用いた。 FePO_4 結晶は、 PO_4 四面体が頂点に位置する4つのO原子を介してFe原子に結合した構造である。また $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 結晶は、 PO_4 四面体が2つのO原子を隣接する PO_4 と共有することで無限に長い直鎖を形成し、残る2つのO原子を介してFe原子と結合した構造である。O-Fe-Zn系の構造としては、 FeO_6 六面体と ZnO_4 四面体が規則的に並んだ構造である $\text{Zn}(\text{FeO}_2)_2$ 結晶を使用した。さらに本節ではZnDTPトライポフィルムと酸化鉄との界面を対象とした摺動解析を行うため、 Fe_2O_3 結晶とアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ との界面構造を教師データとして使用した。またこの解析では、Fe原子がアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中に拡散し PO_4 四面体との間で結合を形成する可能性が考えられるため、このような結合状態に対応した構造である FePO_4 結晶や $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 結晶を優先してフィッティングを行った。

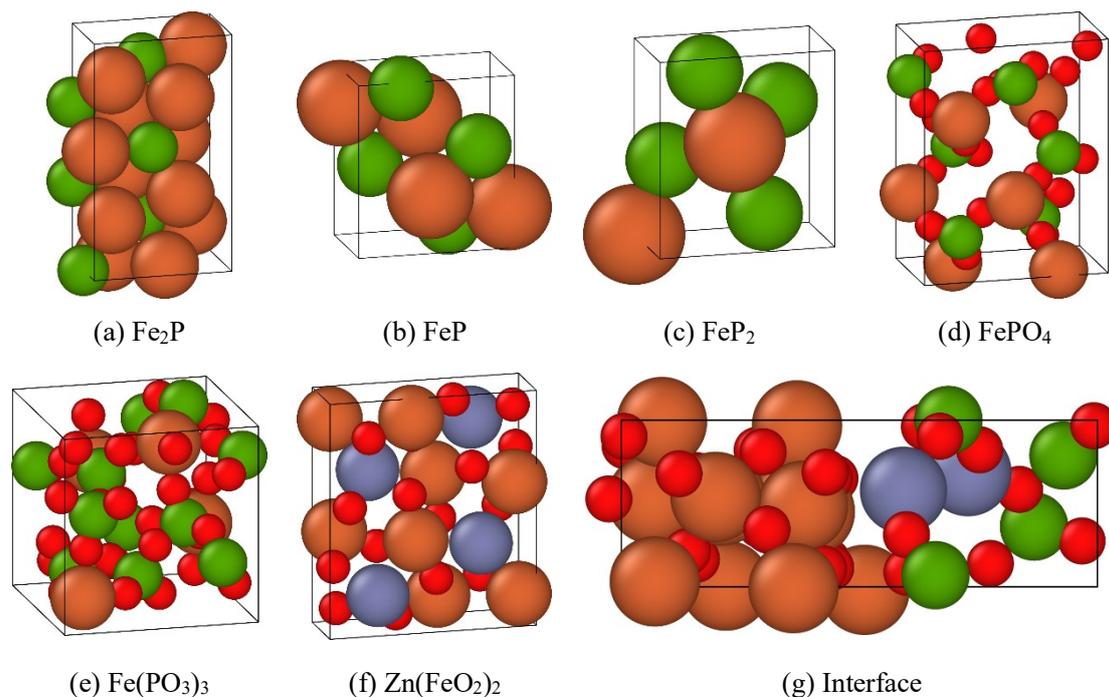


Fig. 4-1: Snapshots of structures used for O-Fe-P-Zn potential fitting.

また前章と同様にFe-P系およびFe-Zn系についてFig. 2-2に示したような構造を、すべ

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

での元素の組み合わせについてそれぞれアモルファス構造を作成した。

以上の構造のエネルギー、力、電荷を算出し、これらを教師データとしてフィッティングを行った。最終的にフィッティングに使用した構造は約 2000 個、物性値は約 100000 個となった。

4.2.2 ポテンシャルパラメータの選定

Fe-P 系のカットオフ距離は、Fe 原子と PO₄四面体が結合した際の Fe-P 原子間距離を考慮して 4.65 Å と設定した。また Fe-Zn 系のカットオフ距離としては、Zn(FeO₂)₂ 結晶中で O 原子を介して Fe 原子と Zn 原子が結合した際の原子間距離よりも十分に大きい 4.8 Å を使用した。

平衡原子間距離に対応したパラメータである R_e については、それぞれの系における最安定構造中の結合距離を反映して決定した。Fe-P 系についてはリン化鉄系結晶における結合距離を考慮し、2.3~2.4 Å の範囲に含まれる値となるように探索範囲を設定した。Fe-Zn 系については、実験 [30]により確認されている結晶中の結合距離を考慮して 2.5~2.6 Å の探索範囲を設定した。

4.3 フィッティング結果

4.3.1 エネルギーと力

フィッティングに用いた構造について、第一原理計算および作成した原子間ポテンシャルを用いた MD 計算により算出した凝集エネルギーを Fig. 4-2 の相関図に示す。また各原子に作用する力を同様に Fig. 4-3 に示す。前章と同様に $y=x$ の直線を表示しており、この直線近傍にプロットが集中するほど原子間ポテンシャルが第一原理計算をよく再現しているということになる。また図中のプロットは構造ごとに色分けしてある。両者の間に高い相関が得られており、エネルギーおよび力については第一原理計算の結果をよく再現する原子間ポテンシャルが得られたといえる。

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

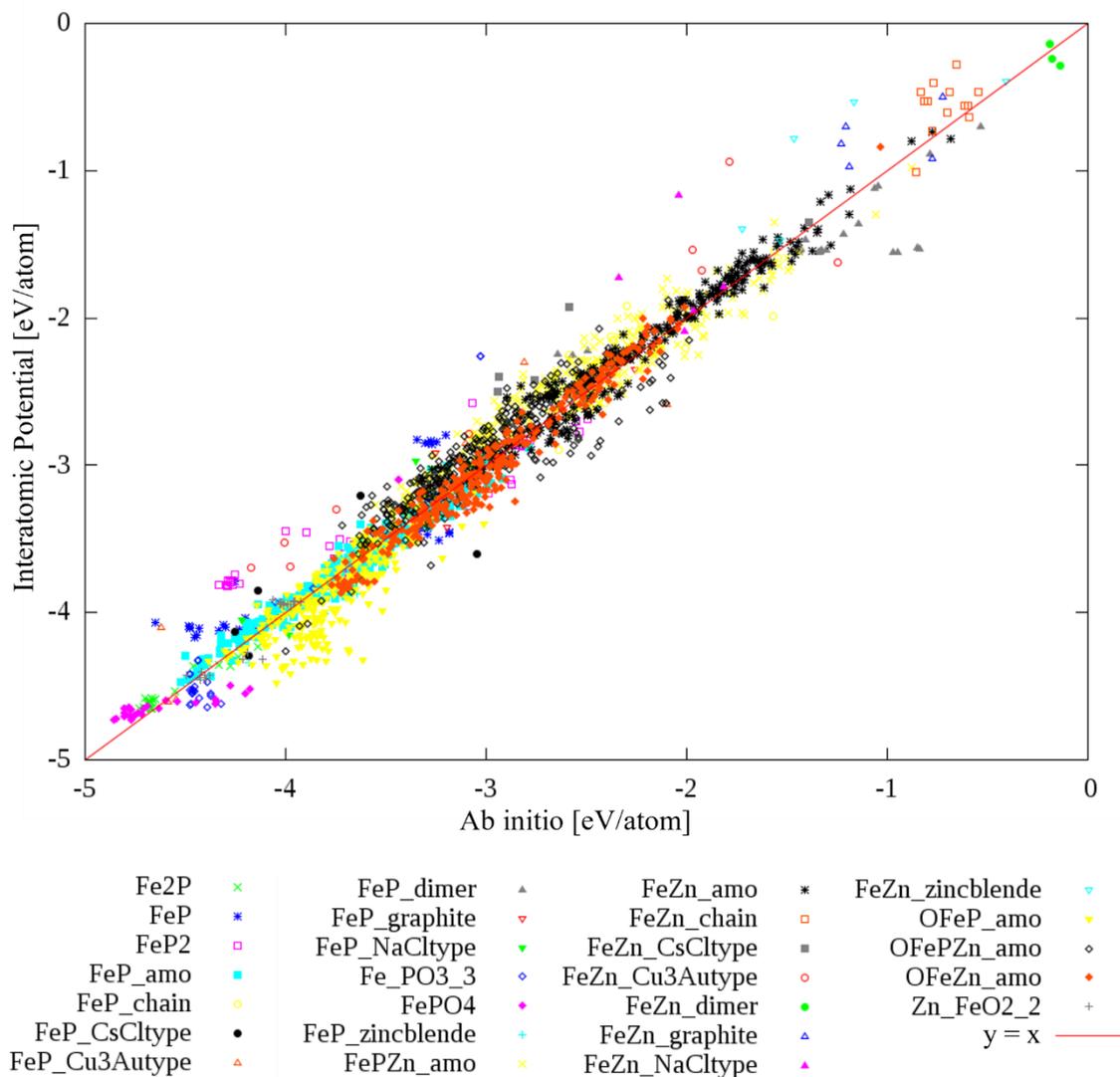


Fig. 4-2: Energy correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

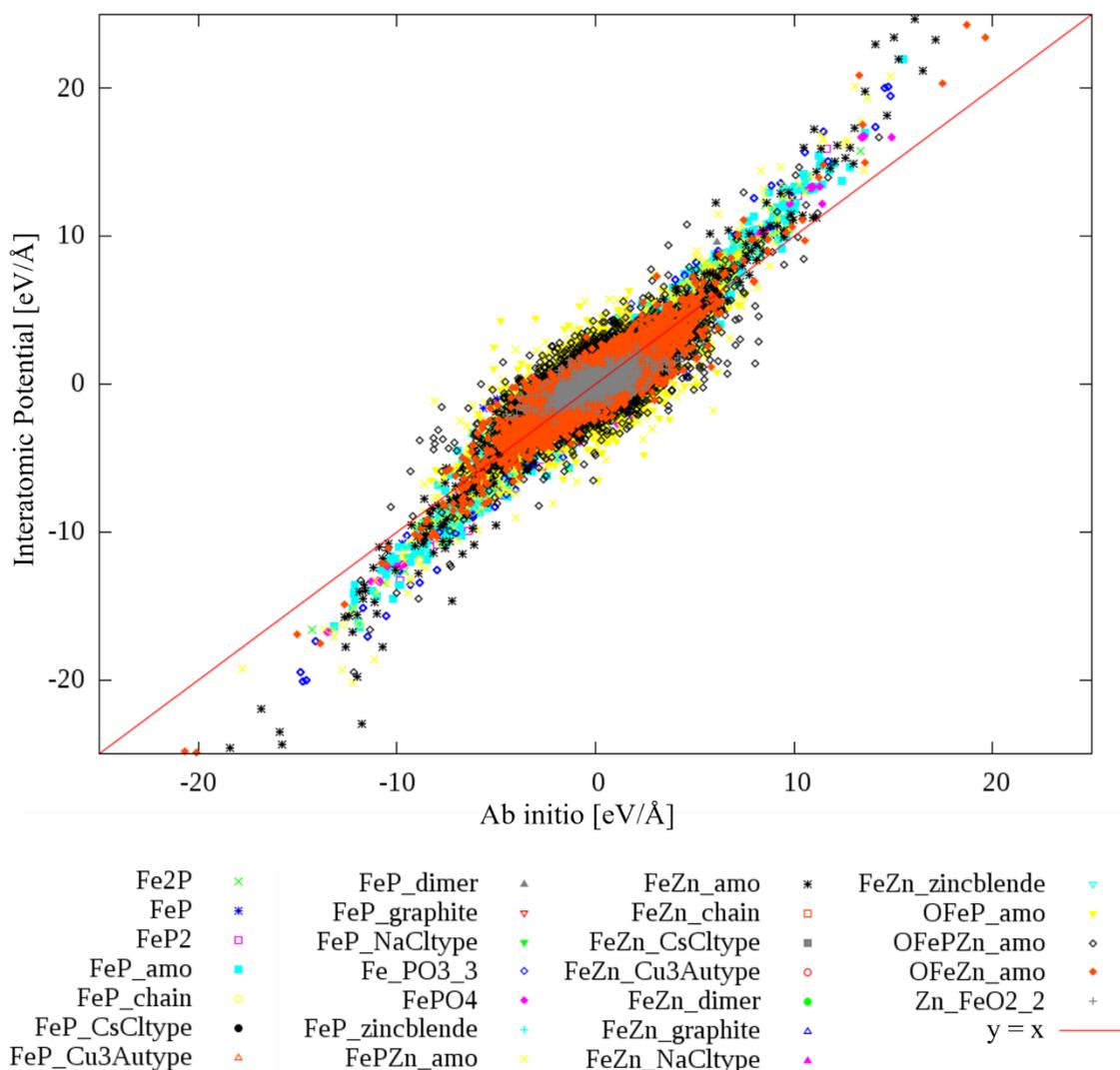


Fig. 4-3: Force correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

4.3.2 電荷

第一原理計算および作成した原子間ポテンシャルを用いた MD 計算により算出した電荷を比較したものを Fig. 4-2 に示す。上述の通り第一原理計算により得られた値の 30% を目標値としているため、図中には $y=0.3x$ および $y=0$ の直線を示している。横軸の値が +2 および -1 程度の位置のプロットに着目すると、 FePO_4 や $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{FeO}_2)_2$ といった O-Fe 間の結合を含む構造の電荷が過大評価されていることが分かる。これは O-Fe 系のパラメータとして小林 [20] が作成したものを使用したことが原因であると考えられる。本研究では Bader 電荷解析により算出した値の 30% を目標値としているが、小林の O-Fe 系原子間ポテンシャルでは Bader 電荷解析の結果をそのまま目標値として用いたフィッティングが行われている。本来であれば電荷のずれを解消するように修正を加えることが望ましいが、前

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

項で確認したようにエネルギーや力については第一原理計算とよく一致する結果が得られているため、この電荷のずれに関しては許容することとした。

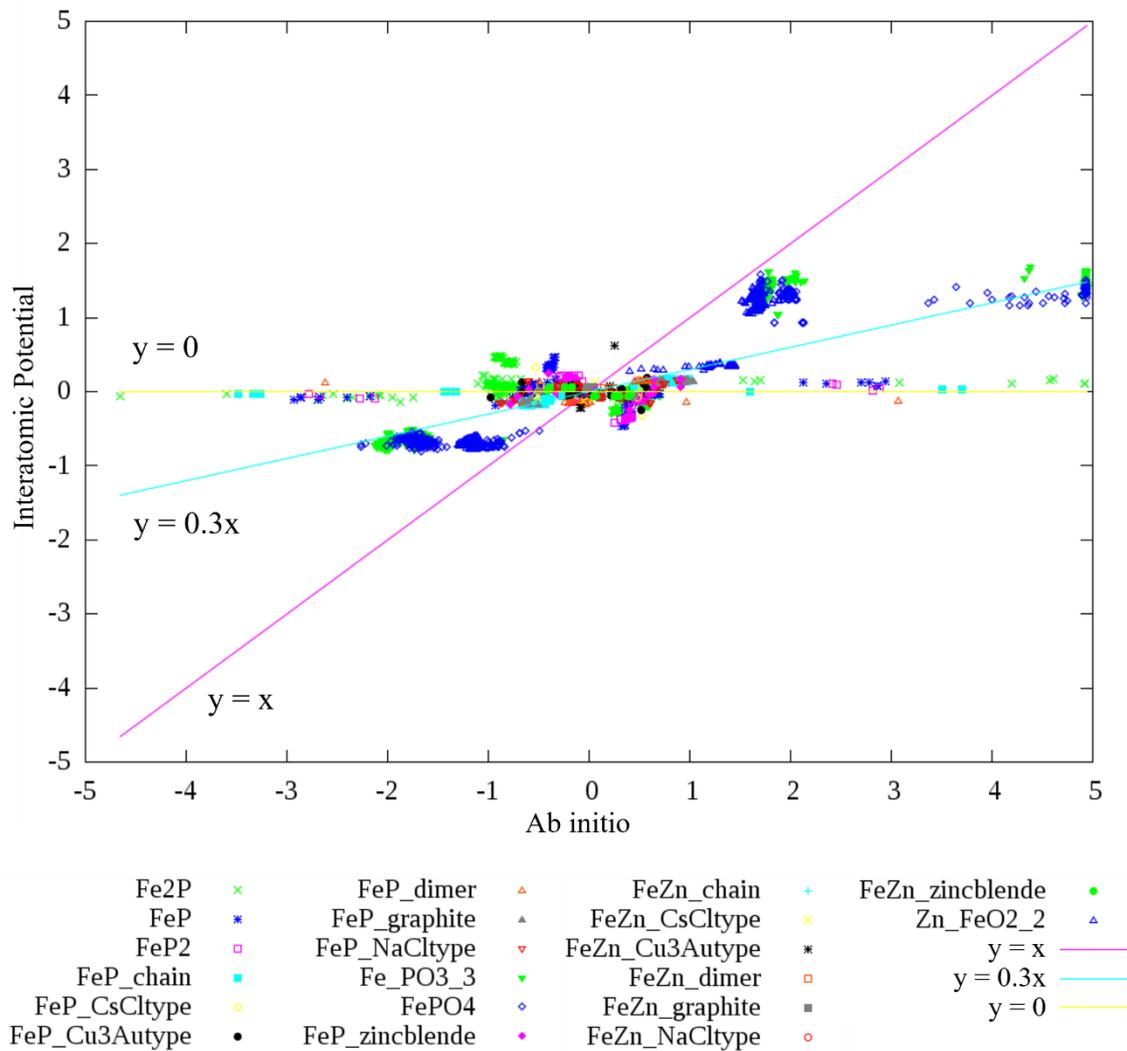


Fig. 4-4: Charge correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

4.4 摩耗粉の消化

Varlotら [31]の研究では、ZnDTPまたはホウ酸カルシウム(Calcium Borate: CB)を含む潤滑油を用いた摩擦試験が実施され、試験後に収集された摩耗粉に対してXPSによる元素分析が行われた。その結果、CBのみを含む場合では鉄表面の自然酸化膜由来の酸化鉄に対応すると考えられるO原子の1sピークが検出された。一方、ZnDTPのみを含むあるいは

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

ZnDTP および CB の双方を含む場合では、Fe 原子の存在が確認されたのみで O1s ピークは検出されなかった。つまり ZnDTP トライボフィルムが何らかの形で酸化鉄摩耗粉を消化したという可能性が示唆されている。また以上の消化現象の発生メカニズムを解明する目的で、Onodera ら [10] により Tight-Binding 量子科学計算を用いた検討が行われている。この研究により、摩耗粉の消化はすべり摩擦下においてのみ発生するトライボケミカル反応であることが明らかにされた。

本節では O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルの検証のため、ZnDTP トライボフィルム中に取り込まれた Fe_2O_3 摩耗粉を対象とした MD 計算を実施し、摩耗粉の挙動に関して上記の研究との比較を行う。また過去の研究では触れられていない具体的な構造の変化にも着目し、Fe 原子の拡散が ZnDTP トライボフィルム中のネットワーク構造に及ぼす影響について考察する。

4.4.1 計算条件

本章で作成した O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルム中に取り込まれた Fe_2O_3 摩耗粉をモデル化した。 Fe_2O_3 摩耗粉粒子は結晶構造を球状に切り抜くことでモデル化を行い、150 個の原子(60 個の Fe 原子および 90 個の O 原子)を含むモデルを作成した。この摩耗粉モデルを系の中央に配置し、その周囲にアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を形成させることで計算モデルを作成した。計算モデルの概観および解析条件を Fig. 4-5 に示す。

Simulation conditions

- The upper part of amorphous
 - Normal load: 1000 MPa
 - Velocity: 100 m/s
- The lower part of amorphous
 - Fixed
- Boundary
 - x, y, z: periodic
- Ensemble
 - NVT (350 K)
- Time steps
 - 0.002 ps × 3,000,000 steps

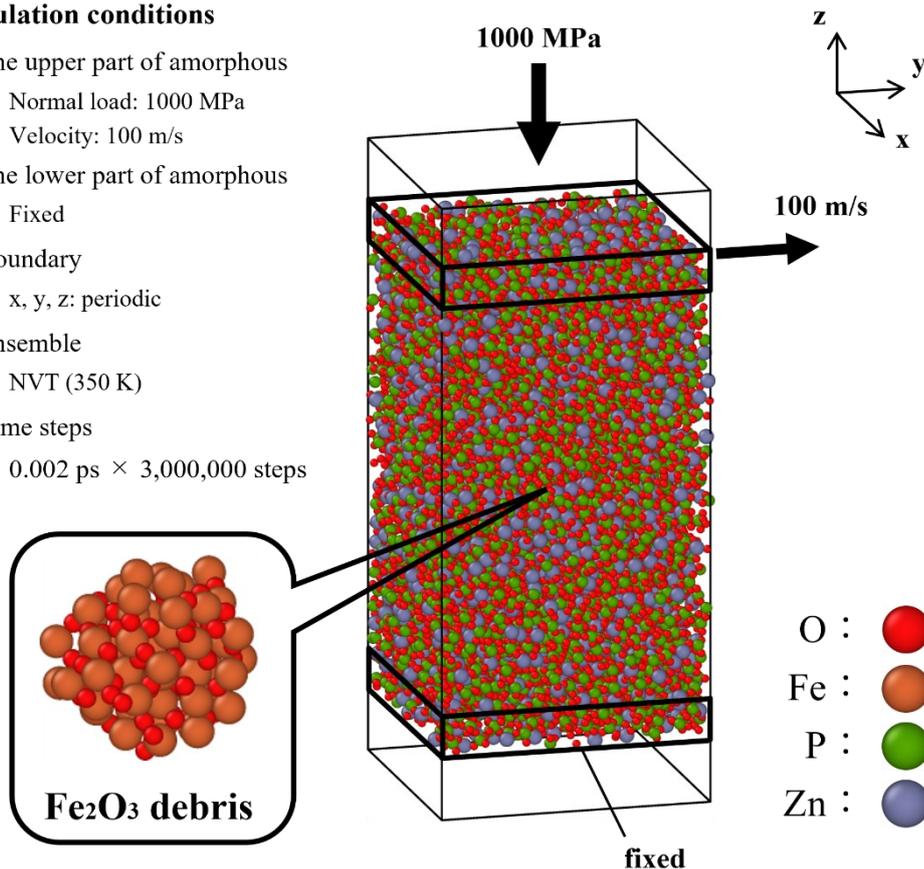


Fig. 4-5: Calculation model for digestion simulation of the Fe₂O₃ wear debris.

以上の計算モデルを使用し、Fe₂O₃摩耗粉を含むアモルファス Zn(PO₃)₂の摺動解析を行った。具体的な手順は以下の通りである。

1. 系の中心に 60 個の Fe 原子および 90 個の O 原子からなる Fe₂O₃ 摩耗粉モデルを配置した。また摩耗粉モデルを除く領域に 3600 個の PO₃ 分子および 1800 個の Zn 原子をランダム配置した。
2. NPT アンサンブルを用いて温度を 1000 K、圧力を 0.1 MPa に制御し、1000 ps の間液体状態の計算を行った。ここで Fe₂O₃ 摩耗粉モデルと Zn(PO₃)₂ が反応してしまうことを防ぐため、摩耗粉中の原子には力が作用しないように制御した。その後 20 ps の間に 350 K まで急冷し、Zn(PO₃)₂ のアモルファス構造を得た。
3. 2 で摩耗粉モデル中の原子にかけた制御を解除し、温度 350 K、圧力 0.1 MPa で 200 ps の間 NPT 計算を行うことで構造緩和を行った。
4. 系の上下端に真空領域を追加することにより、Fig. 4-5 に示したような計算モデルを作成した。
5. 下端の原子を完全に固定した。さらに上端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を負荷し、

速度 100 m/s で 6000 ps 間摺動させた。

4.4.2 計算結果

前項で説明した摺動解析の結果として、まず摺動中の Fe_2O_3 摩耗粉の挙動を観察した。初期状態で摩耗粉モデル中に含まれていた原子のみを抜粋したスナップショットを Fig. 4-6 に示す。初期状態において摩耗粉はほぼ球形であるが、摺動を開始するとまずすべり方向への変形が起こり、250 ps 前後から摩耗粉の一部が分離し始める。その後も摺動を継続するとさらに拡散が進み、摺動開始からおよそ 1500 ps 後にはほぼすべての摩耗粉原子がアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に取り込まれたことが確認された。また 0 ps のスナップショットからも分かるように、摺動を行わない状態では摩耗粉の表面がわずかに反応するのみで Fe 原子の拡散は発生しない。つまり本解析で観察された摩耗粉の消化は、摩擦により駆動されるトライボケミカル反応である。これは Onodera ら [10] の Tight-Binding 量子科学計算で確認された事実と一致しており、第一原理的に妥当な結果が得られたといえる。

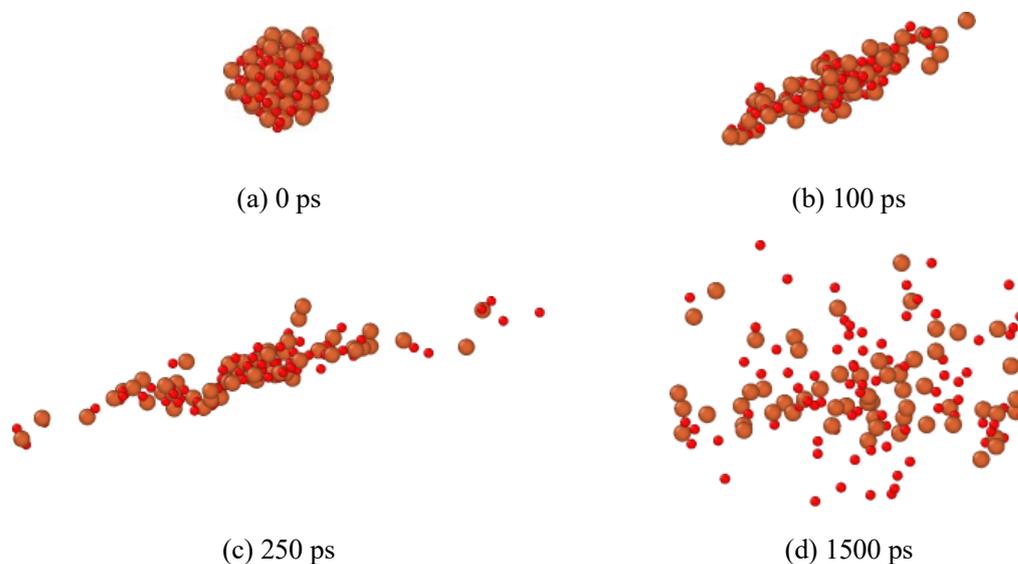


Fig. 4-6: Snapshots of the Fe_2O_3 wear debris during the sliding simulation.

摺動に伴う各元素間の配位数の変化を Fig. 4-7 に示す。まず初期状態で摩耗粉モデル中に含まれていた O 原子を O_{debris} 、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に含まれていたものを O_{film} のように分類し、Fe と O_{debris} および O_{film} との配位数を算出した。つまり $\text{Fe}-\text{O}_{\text{debris}}$ の配位数が減少し $\text{Fe}-\text{O}_{\text{film}}$ の配位数が増加するほど Fe 原子の拡散が進行したということになる。なお $\text{Fe}-\text{O}$ 間の配位数を算出するためのカットオフ距離は、モデル中の結合距離を考慮し 2.4 Å とした。Fig. 4-6 のスナップショットに示したのと同様に、摺動開始から 1500 ps までにほぼすべての Fe 原子がアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中に拡散したことが確認された。また Fe とすべて

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

のOとの間の配位数を $\text{Fe-O}_{\text{total}}$ として図中に示した。 $\text{Fe-O}_{\text{total}}$ の配位数は 6.1~6.3 程度であり、この結果はアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中の Zn-O の配位数 4.98 と比較して大きい。これは Fe^{3+} イオンと Zn^{2+} イオンとの価数の違いを反映した結果であると考えられる。また図中には、P原子に対するO原子の配位数を同様に示している。P-Oの配位数は4程度のままほぼ変動せず、摺動を行った後でも PO_4 四面体の構造が保たれることが分かった。

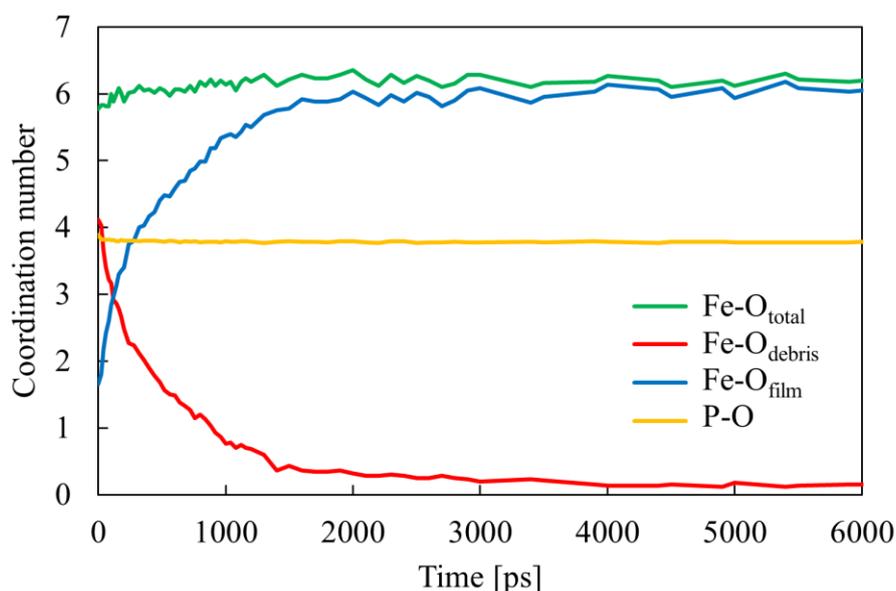


Fig. 4-7: Time history of coordination number during the sliding simulation.

次に 3.4.1 項で説明した BO/NBO および Q_i を算出し、摺動に伴うネットワーク構造の変化について確認した。まず摺動解析中に観察された BO/NBO の変化を Fig. 4-8 に示す。初期状態の BO/NBO はおよそ 0.44 であるが、摺動を開始した直後に 0.40 程度まで減少した。その後も Fe 原子の拡散が完了する 1500 ps までは継続して低下し、最終的な BO/NBO の値はおよそ 0.35 となった。また、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中で PO_4 四面体が形成するネットワーク構造の指標である Q_i の変化を Fig. 4-9 に示す。摺動を開始してから 1500 ps までの間に、長鎖リン酸に対応する Q_2 およびリン酸鎖の分岐に対応する Q_3 が減少し、短鎖リン酸に対応する Q_0 および Q_1 の割合が増加することが確認された。一方で大半の Fe 原子が拡散し終えた 1500 ps 以降には、各 Q_i の割合の変動がほぼ発生しなくなることが分かった。つまり摺動による Fe の拡散に伴い、 PO_4 四面体によるネットワーク構造が短鎖中心のものに変化するという結果が得られた。

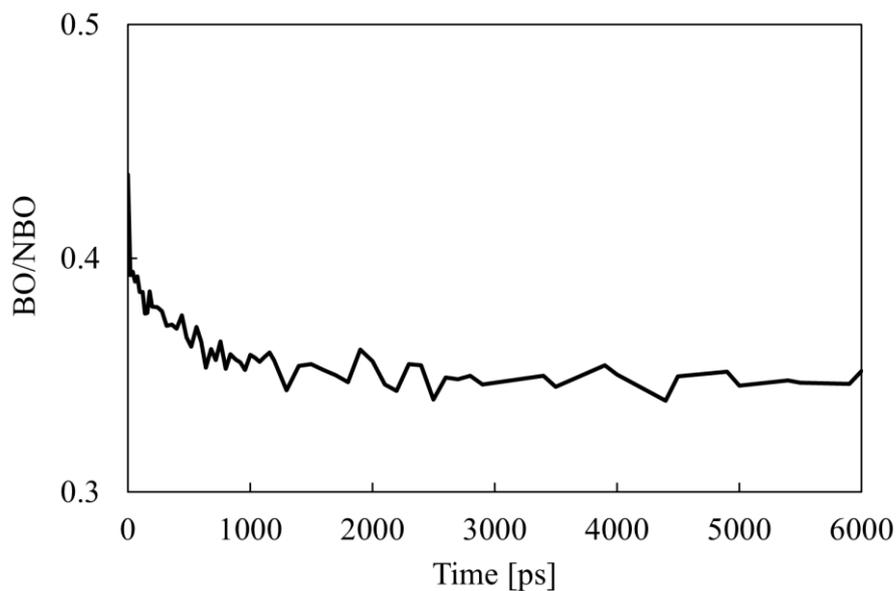


Fig. 4-8: Time history of BO/NBO during the sliding simulation.

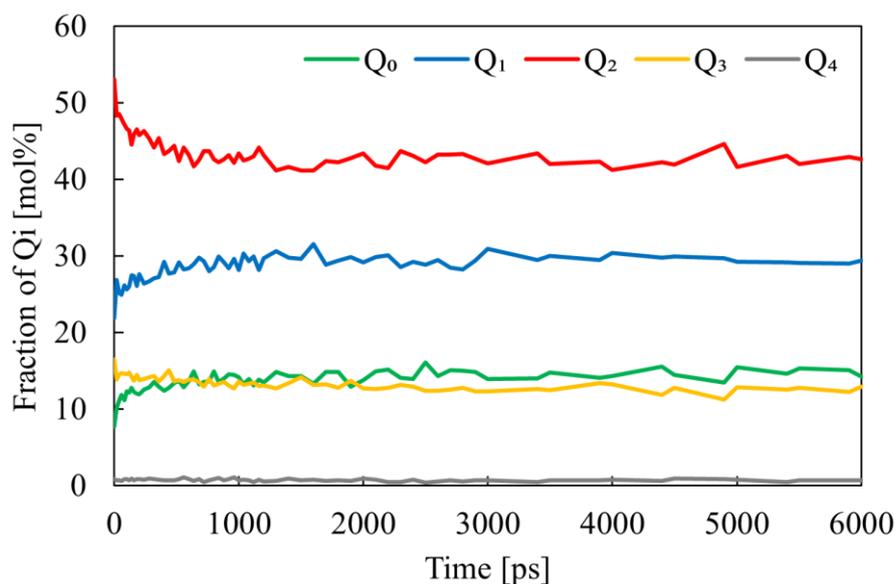


Fig. 4-9: Time history of Q_i fraction during sliding simulation.

4.4.3 Fe原子の拡散によるトライボフィルムの構造への影響

前項では、摺動によって摩耗粉中のFe原子が拡散するのに伴い、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に含まれるリン酸鎖が短鎖化することを確認した。ただしこの解析のみでは、拡散したFe原子の反応という化学的効果の寄与と、摺動時の圧力やせん断応力といった物理的効果の寄与とを分離することができない。そこで本項では、 Fe_2O_3 摩耗粉中に含まれる原子数を

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

400個(160個のFe原子と240個のO原子)とした場合および摩耗粉を配置せずアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のみを摺動した場合について、前項と同様の手順により摺動解析を行う。なお本項では、前項で作成した150原子からなる摩耗粉を含むモデルをN150モデルと呼称する。同様に400原子からなる摩耗粉を含むモデルをN400モデル、摩耗粉を含まないモデルをN0モデルと定義することとする。

まずN400モデルについての結果を示す。前項と同様に $\text{Fe-O}_{\text{total}}$ 間、 $\text{Fe-O}_{\text{debris}}$ 間、 $\text{Fe-O}_{\text{film}}$ 間、P-O間それぞれの配位数を算出した結果をFig. 4-10に示す。N150モデルから摩耗粉に含まれる原子数を増加させたことにより、すべてのFeが拡散し終わるまでに必要な摺動時間が増加したことが分かる。N150モデルの場合ではおよそ1500 psでほぼすべての $\text{Fe-O}_{\text{debris}}$ 結合が $\text{Fe-O}_{\text{film}}$ 結合に置換されたが、摩耗粉を400原子とした場合では6000 ps経過後も一定量の $\text{Fe-O}_{\text{debris}}$ 結合が存在している。一方、 $\text{Fe-O}_{\text{total}}$ およびP-Oの配位数については前項の場合と同様であり、これらはトライボフィルム中に拡散した鉄原子の個数によらずほぼ一定であることが分かった。また摺動時間に対する各 Q_i の割合の変化をFig. 4-11に示す。前項のN150モデルの場合ではおおむね1500 psまでに Q_i の変化が収まったが、N400モデルの場合では1500 ps以降も緩やかにではあるがネットワーク構造の変化が継続していることが分かる。これはFig. 4-10で確認したように、1500 ps以降にもFe原子の拡散が進むことが原因であると考えられる。

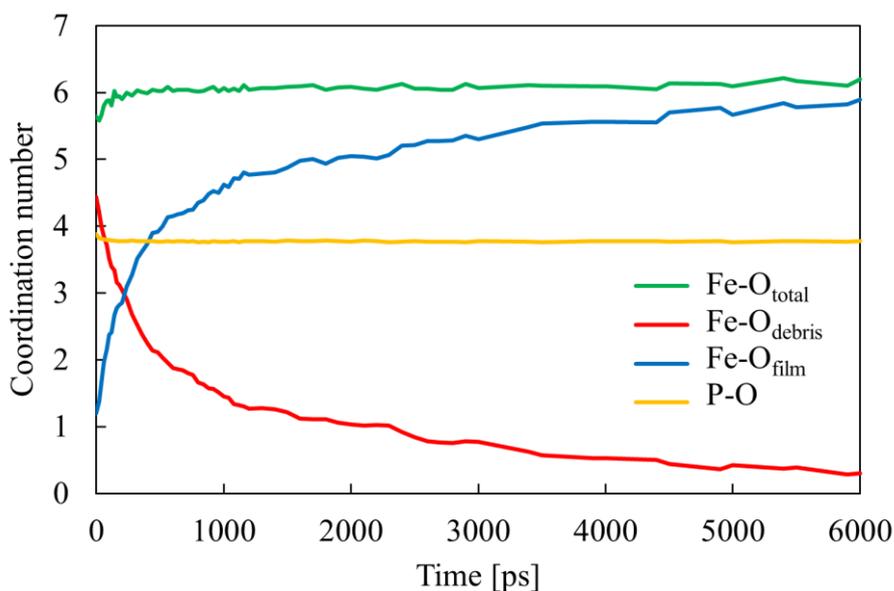


Fig. 4-10: Time history of coordination number during sliding simulation with N400 model.

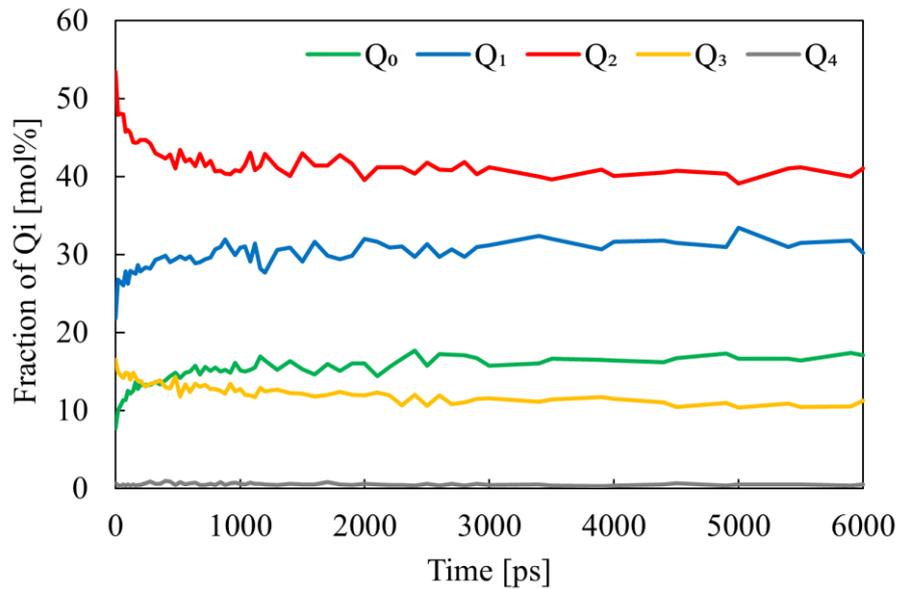


Fig. 4-11: Time history of Q_i fraction during sliding simulation with N400 model.

次に N0 モデル, つまりアモルファス $Zn(PO_3)_2$ のみをを摺動させた場合の結果について述べる. 摺動解析中の Q_i の割合の変化を Fig. 4-12 に示す. この場合でも摺動開始から 300 ps 程度はネットワーク構造の変化が起こるため, 摺動による圧力やせん断応力など, 摩耗粉中の Fe 原子の拡散とは異なる要因によりリン酸鎖の解重合が引き起こされる可能性が示された. しかし各 Q_i の割合の変化量は摩耗粉を含む N150 モデルや N400 モデルを使用した場合と比較して小さく, 上記の要因によるネットワーク構造の変化への影響は限定的であると考えられる.

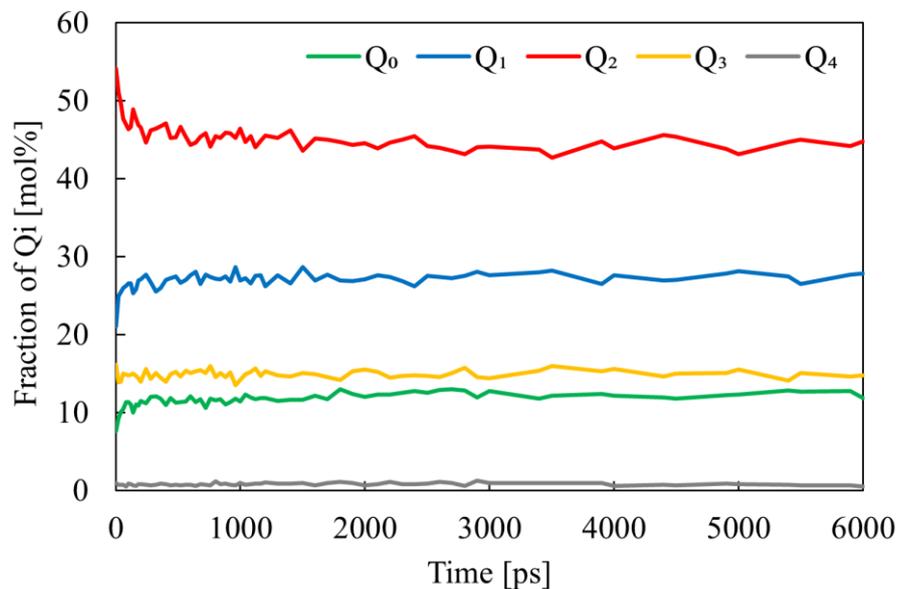


Fig. 4-12: Time history of Q_i fraction during sliding simulation with N0 model.

最後に、上記3通りのモデルを用いた摺動解析においてそれぞれ観察した BO/NBO の変化を Fig. 4-13 に重ねて示す。なお、図中の青線は Fig. 4-8 に示した結果の再掲である。摺動を開始した直後の挙動は N0 モデルを含むいずれの場合においても同様であるため、この部分の BO/NBO の低下は摩耗粉の有無とは関係なく発生するものであると推測される。一方で摩耗粉を含む場合はその後も継続して BO/NBO が低下し、ほぼすべての Fe 原子が拡散し終わる時刻からは BO/NBO がほぼ一定の値をとるようになる。また N150 モデルと N400 モデルを比較した結果、摩耗粉に含まれる原子の個数、つまり拡散した Fe の個数が多いほど、BO/NBO が大幅に低下することが分かった。

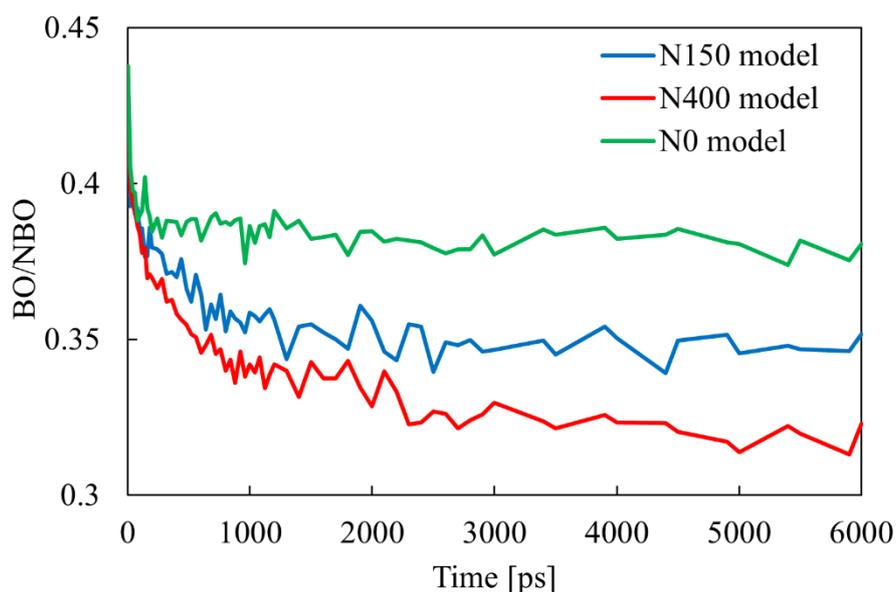


Fig. 4-13: Time history of BO/NBO during sliding simulations with N0 model, N150 model, and N400 model.

以上の結果を踏まえると、摺動時に発生するリン酸鎖の解重合は、ZnDTP トライボフィルム中に拡散した Fe 原子の反応という化学的要因と、摺動に伴う圧力やせん断応力といった物理的要因の両方によって引き起こされる現象であるといえる。また配位数に関する計算結果を考慮すると、拡散した Fe 原子はおよそ 6 個の PO₄ 四面体との間で結合を形成するものと考えられる。つまり摩耗粉から供給された Fe 原子は BO を介した P-O-P 結合を置換する形で ZnDTP トライボフィルム中のネットワーク構造に組み込まれ、その結果として NBO を介した P-O-Fe 結合を形成する。これは系の正電荷の総数が増加した際に、リン酸鎖が解重合して負電荷を供給することにより電荷のバランスが適正化されるという、Martin ら [32] により提案された解重合のメカニズムに一致する結果である。

4.5 ZnDTP トライボフィルム－酸化鉄界面の反応

実験 [3] [4] [5]では, ZnDTP トライボフィルムの最下層, つまり酸化鉄との界面付近に Fe/Zn 混合リン酸塩を含む層が形成されることが報告されている. また Minfray ら [9]や Onodera ら [33]により実施された古典 MD 計算では, 界面における Fe と Zn の陽イオン交換により上記の Fe/Zn 混合層が形成されることが再現された.

本節では, ZnDTP トライボフィルムと鉄表面に形成された自然酸化膜との界面を対象とした摺動解析を行い, 同様のトライボケミカル反応が再現可能であることを確認する. さらにこの反応に伴うトライボフィルム中の構造変化について調べる.

4.5.1 計算条件

3.4.2 項で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルと, 鉄表面の自然酸化膜を模擬したアモルファス Fe_2O_3 モデルを結合させることにより, ZnDTP トライボフィルムと自然酸化膜との界面をモデル化した. 摺動を開始する直前の界面モデルの概観を Fig. 4-14 に示す.

Simulation conditions

- The upper part of $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$
 - Fixed
- The lower part of Fe_2O_3
 - Normal load: 1000 MPa
 - Velocity: 100 m/s
- Boundary
 - x, y, z: periodic
- Ensemble
 - NVT (350 K)
- Time step
 - $0.002 \text{ ps} \times 1,000,000 \text{ steps}$

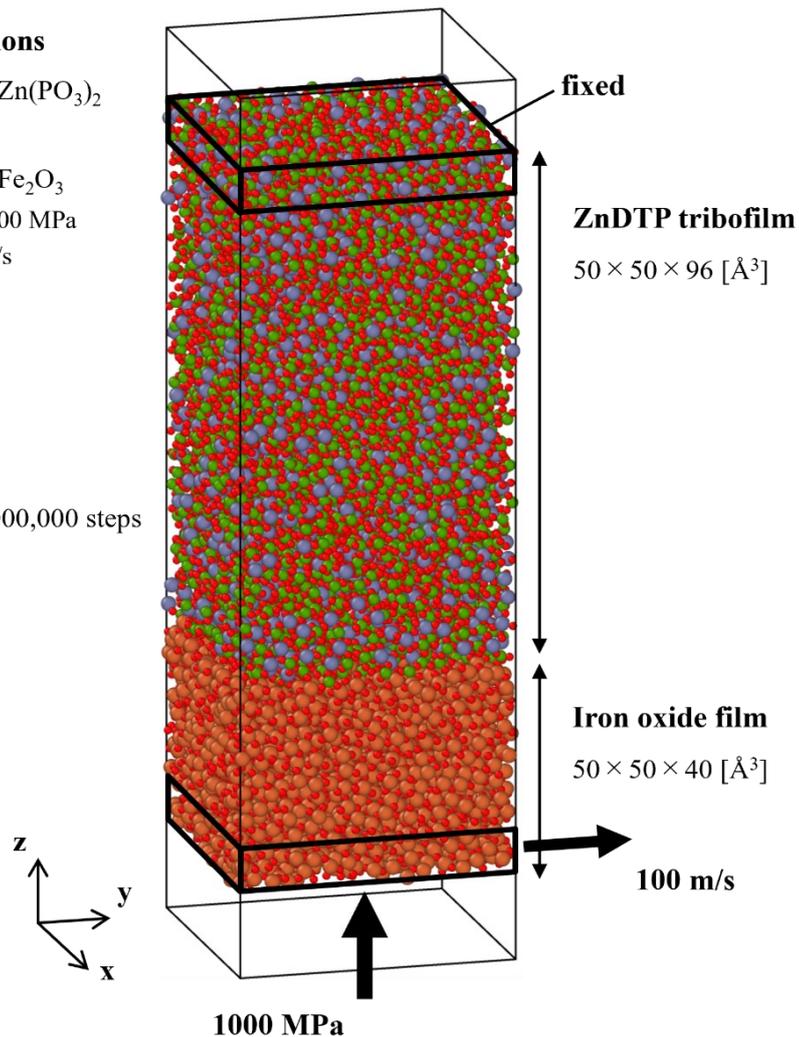
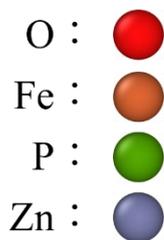


Fig. 4-14: Calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film.

以上の計算モデルを使用し、界面のトライボケミカル反応を対象とした摺動解析を行った。具体的な計算手順を以下に示す。

1. 4000 個の PO_3 分子および 2000 個の Zn 原子を $50 \times 50 \times 100 \text{ [\AA}^3\text{]}$ の系にランダム配置し、3.4.2 項と同様の手法でアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルを作成した。ただし後の手順で別のモデルと結合させることを考慮し、系の変形は z 方向のみ自由とした。
2. 4320 個の O 原子および 2880 個の Fe 原子を $50 \times 50 \times 40 \text{ [\AA}^3\text{]}$ の系にランダム配置し、4000 K で 20 ps の間液体状態を計算する。その後 1 ps の間に 350 K まで急冷し、200 ps の間緩和計算を行うことでアモルファス Fe_2O_3 モデルを作成した。ここで系の変形は z 方向のみ自由とした。
3. 1 および 2 でそれぞれ作成したモデルを結合させ、系の上下端に真空領域を追加することで Fig. 4-14 に示したような界面モデルを作成した。

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

4. 系の上端の原子を完全に固定した。さらに系の下端の原子に 0.1 MPa 相当の荷重を負荷した状態で 100 ps の間緩和計算を行った。
5. 系の上端の原子は固定したまま、系の下端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を負荷し、速度 100 m/s で 2000 ps 摺動させた。

4.5.2 計算結果

前項で述べた摺動解析の結果として、2000 ps の間摺動を行った後のスナップショットを Fig. 4-15 に示す。Fe と Zn の混合層が形成されていることを観察するため、図中には界面近傍の Fe 原子と Zn 原子のみを抜粋した拡大図も示している。摺動後には Fe 原子がアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 側に、Zn 原子がアモルファス Fe_2O_3 側に拡散し、Fe と Zn の混合層が形成された。さらに界面近傍の領域について、O-P 間、O-Zn 間、O-Fe 間のカットオフ距離をそれぞれ 1.9 Å, 2.5 Å, 2.4 Å として結合を表示した拡大図を Fig. 4-16 に示す。拡散した Fe 原子は O 原子を介して P 原子と結合しており、またこの結合を形成する P 原子は 4 つの O 原子と結合していることが観察された。つまりアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中に拡散した Fe 原子は PO_4 四面体と結合しており、実験 [3] [4] [5] で確認されているのと同様に Fe/Zn 混合リン酸塩を含む層が形成されていることが確認された。

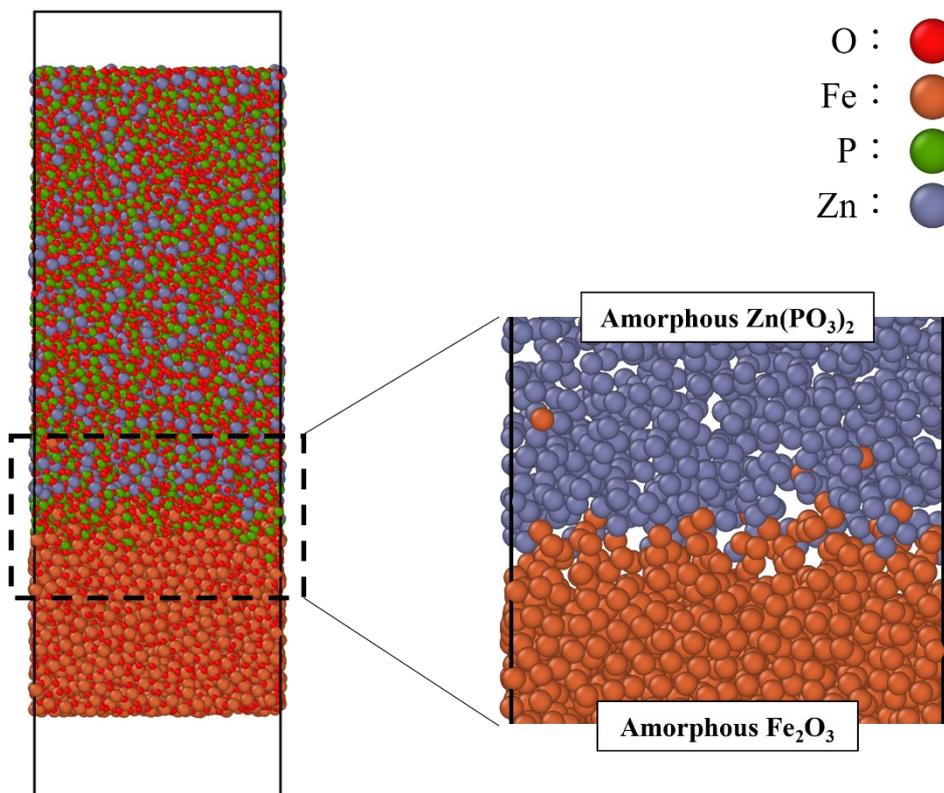


Fig. 4-15: Snapshots of the $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface model after 2000 ps sliding. Right: enlarged view, only Fe and Zn atoms are shown.

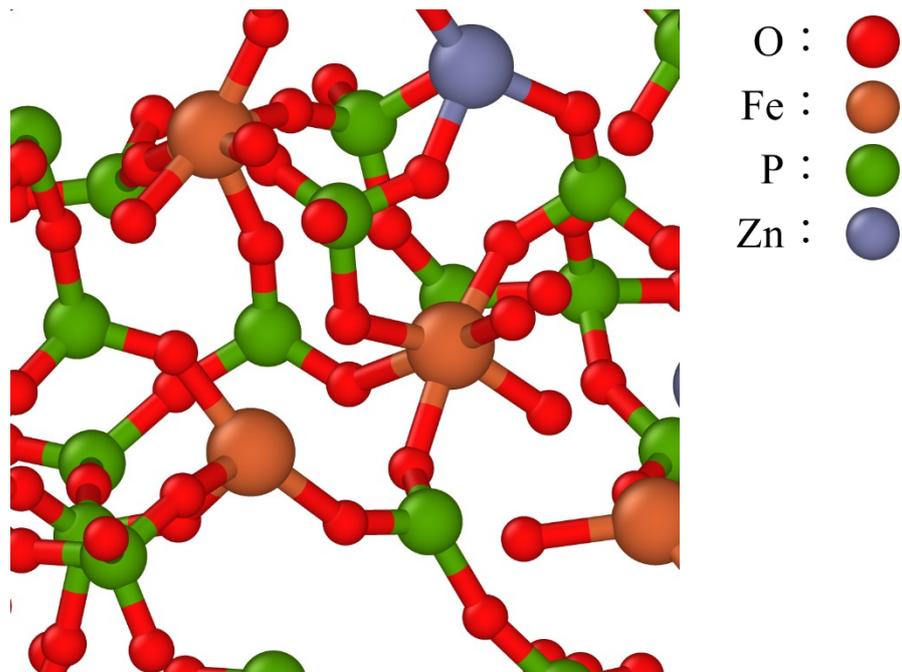
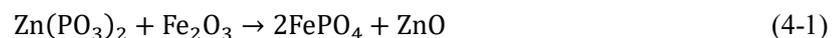


Fig. 4-16: Enlarged view of the $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface after 2000 ps sliding.

Fig. 4-15にはFeとZnのみを抜粋した界面近傍の拡大図を示したが、これらに加えてPを表示した拡大図をFig. 4-17に示す。Oは系全体に広く分布しているため省略した。上記の通り界面近傍にFe/Zn混合リン酸塩を含む層(Fe/Zn phosphate layer)が存在するが、さらにその下側にZnをほとんど含まないFeとPのみが混合した層(Fe/P mixed layer)が形成されている。これら2つの層のそれぞれについて、3.4.1項で説明した Q_i を算出した結果をTable 4-1に示す。Fe/Zn phosphate layerでは Q_0 および Q_1 の割合が多く、短鎖リン酸を中心とする PO_4 ネットワーク構造が形成されていることが分かる。これはFig. 1-3に示したような界面近傍の構造と一致する結果である。またFe/P mixed layerでは、およそ半分程度の PO_4 四面体が Q_0 となり分離して個別に存在していることが分かる。Znが存在しない領域の Q_0 は FePO_4 に対応した結合状態を表すため、Fe/P mixed layerでは局所的に FePO_4 に類似した構造が形成されていることが分かった。ここでMartinら[32]の研究では、特に本解析で扱ったような極圧下の摺動において、以下のようなトライボケミカル反応が発生することが示されている。



本解析の摺動後の界面で観察された FePO_4 の層は上記のような反応により形成されたものであると考えられる。したがって、本解析は極圧下において発生するトライボケミカル反応をよく再現したものであるといえる。

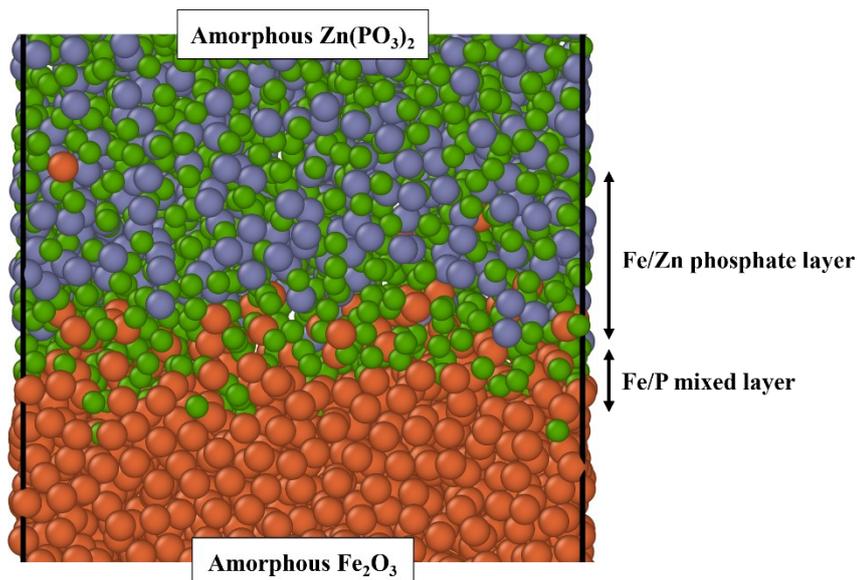


Fig. 4-17: Enlarged view of the Zn(PO₃)₂/Fe₂O₃ interface, only Fe, P, and Zn atoms are shown.

Table 4-1: Q_i fraction in the Fe/Zn phosphate layer and the Fe/P mixed layer.

	Q _i fraction [mol%]				
	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
Fe/Zn phosphate layer	18.2	33.0	33.2	14.7	0.9
Fe/P mixed layer	49.3	33.1	15.5	1.4	0.7

4.5.3 摺動に伴う界面の構造変化

前項では摺動前後について界面の状態を比較したが、本項では摺動途中の界面の変化について述べる。

まず各時刻の界面近傍の Fe 原子の拡散について観察するため、Fe 原子のみを抜粋したスナップショットを Fig. 4-18 に示した。摺動を開始してから 600 ps 前後までは Fe 原子がアモルファス Zn(PO₃)₂ 側に拡散するが、600 ps から摺動が終了する 2000 ps まではほとんど拡散が進展していないことが分かった。この原因を明らかにするため、摺動解析中の原子の運動についての観察を行った。摺動を開始してから 20~40 ps 間、200~220 ps 間、600~620 ps 間、1000~1020 ps 間のそれぞれについて、20 ps 間に全原子が移動した軌跡を Fig. 4-19 に示す。図中には、アモルファス Zn(PO₃)₂ とアモルファス Fe₂O₃ との界面を黄色の実線で示した。本解析ではアモルファス Fe₂O₃ の下端の原子に図中右方向の速度を与えているため、摺動を開始するとこれらの原子が右方向に変位する。また上端の原子を固定しているため、上端側と下端側の原子間で相対変位、つまりすべりが発生する。図中には

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

このすべりが発生している位置を黄色の破線で囲って示した。まず 20~40 ps の結果に着目すると、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に含まれる原子はほとんど移動しておらず、界面近傍でアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ とアモルファス Fe_2O_3 との間にすべりが発生していることが分かる。このすべり位置ではせん断応力による原子の混合が生じており、これにより Fe 原子のアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 側への拡散が発生する。次に 200~220 ps 間では、すべり位置がやや上方に移動していることが分かる。またすべり位置より下側のアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 部分に含まれる原子が、下端のアモルファス Fe_2O_3 部分によって駆動される形で変位する。ただし、ここではわずかではあるが界面近傍でもすべりが発生していることが観察された。一方、Fe 原子の拡散が発生しなくなる 600 ps 以降では、すべり位置がさらに上方に移動し、界面近傍では相対変位がほぼ発生しなくなっていることが分かる。つまり摺動解析の途中で Fe 原子の拡散が停止するのは、すべり位置が界面からアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 側に移動したことで、Fe を含む領域と含まない領域間でのせん断応力による原子の混合が発生しなくなるためである。またすべり位置が上方に移動したという結果から、摺動によりアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 内に何らかの構造変化、あるいは力学的特性の変化が発生している可能性が考えられる。

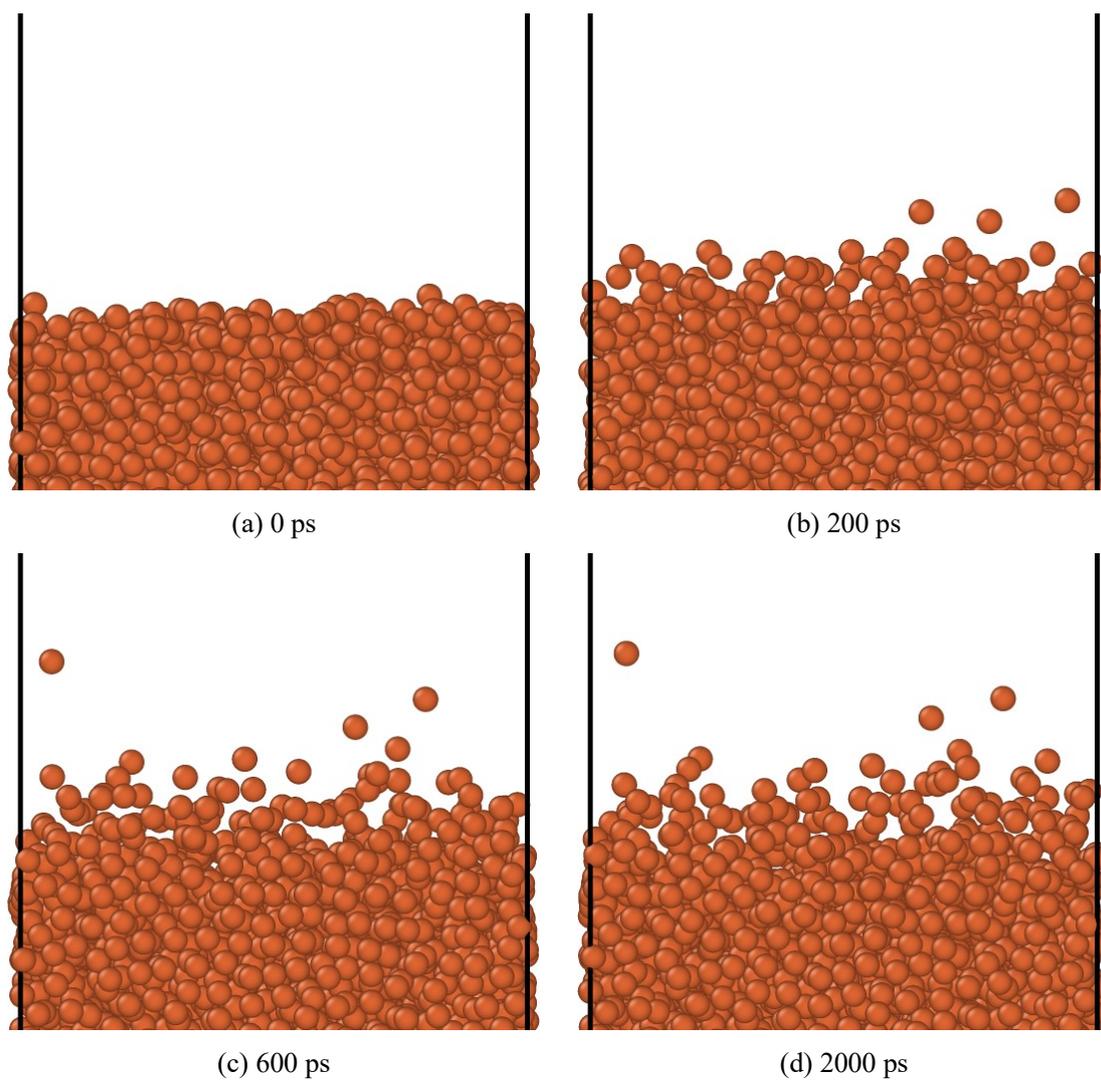


Fig. 4-18: Snapshots of Fe atoms in the $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface at each sliding time.

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

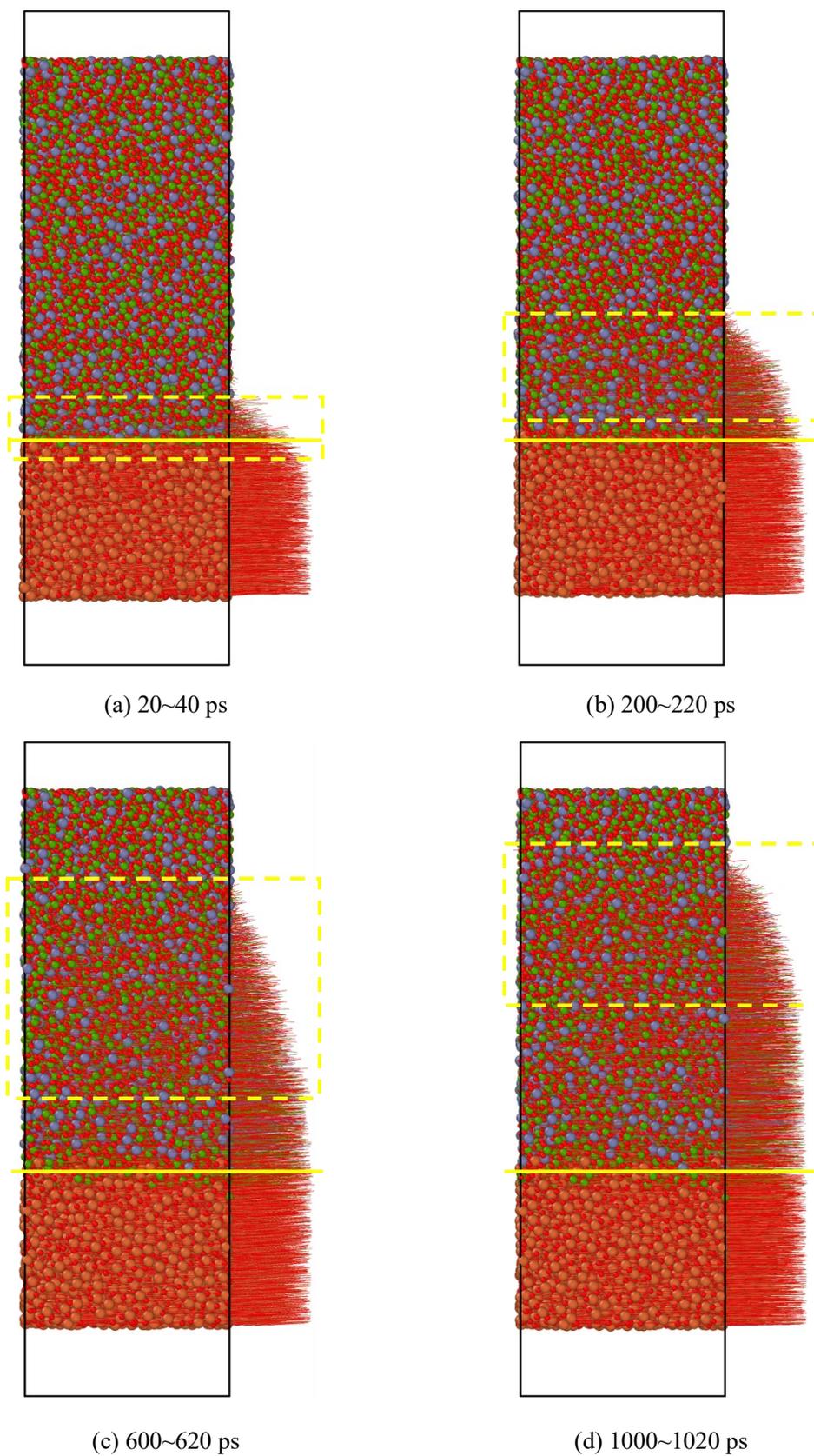


Fig. 4-19: Trajectory of atoms in the interface model for each 20 ps.

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

次に摺動に伴う構造の変化について調べるため、モデル中のアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 部分を3層の領域に分割し、それぞれの領域中における BO/NBO の変化を算出した。ここで Fig. 4-20 に示すように、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ とアモルファス Fe_2O_3 との界面からおおよそ 5~25 Å の領域を Layer 1, 25~45 Å の領域を Layer 2, 45~65 Å の領域を Layer 3 と定義した。これら3層の領域の BO/NBO の時間変化を Fig. 4-21 に示す。摺動を開始すると、まず界面に最も近い Layer 1 の BO/NBO が低下し、リン酸鎖が短鎖化する。これは前項で示したように、Fe 原子の拡散により短鎖リン酸を中心とする Fe/Zn 混合リン酸塩を含む層が形成されたためであると考えられる。その後 Layer 2, Layer 3 の順に BO/NBO が低下する。この2層は Fe 原子を含まないため、これらの短鎖化は4.4節で確認したように、摺動に伴う圧力およびせん断応力によって引き起こされたものであると考えられる。この結果と Fig. 4-19 に示した原子運動の軌跡を比較すると、BO/NBO が低下した領域、つまりリン酸鎖が短鎖化した領域がアモルファス Fe_2O_3 と一体となって変位しているということが分かる。この結果は、リン酸鎖の短鎖化によりアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のせん断剛性が向上した、あるいは酸化鉄への接着性が向上したことを意味している。ここで Onodera ら [33]の研究で実施された、MDにより算出した構造や物性を FEM に反映させる手法を用いたナノインデントレーションシミュレーションでは、Fe 原子の拡散により ZnDTP トライボフィルム全体が硬質化するとともに、酸化鉄基板への接着性が向上することが示されている。本解析で得られた結果はこれと定性的に一致するものである。またトライボフィルムのせん断剛性が向上(硬質化)し、なおかつ自然酸化膜からの剥離が発生しにくくなるという結果は、つまりリン酸鎖の短鎖化によりトライボフィルムの耐摩耗性が向上する可能性を示している。

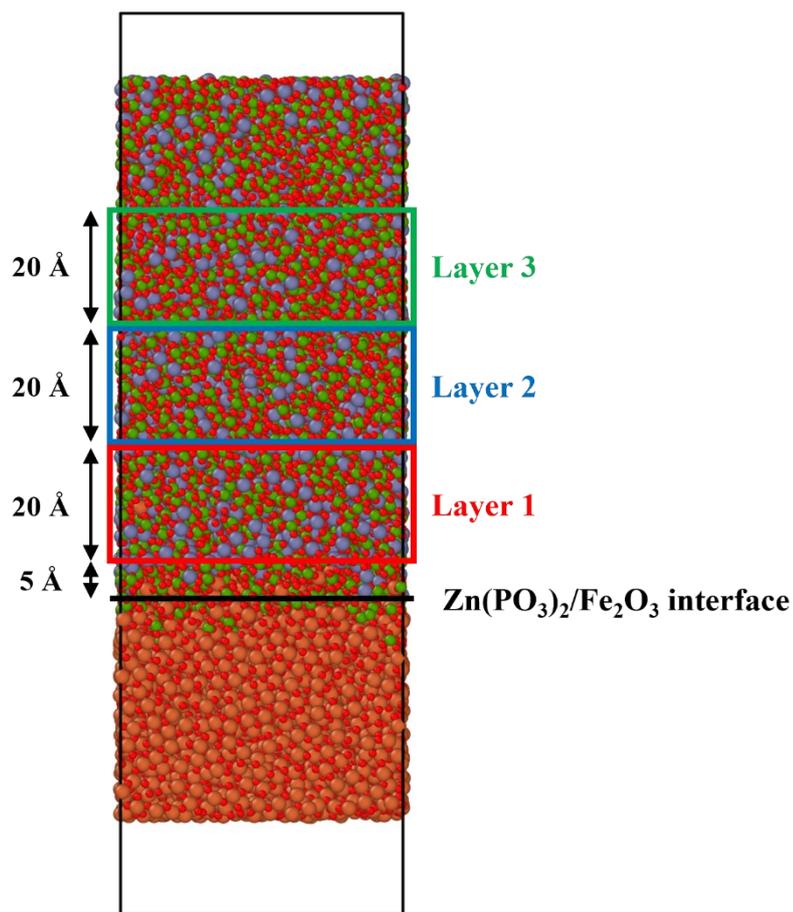


Fig. 4-20: Definition of three layers for calculating BO/NBO.

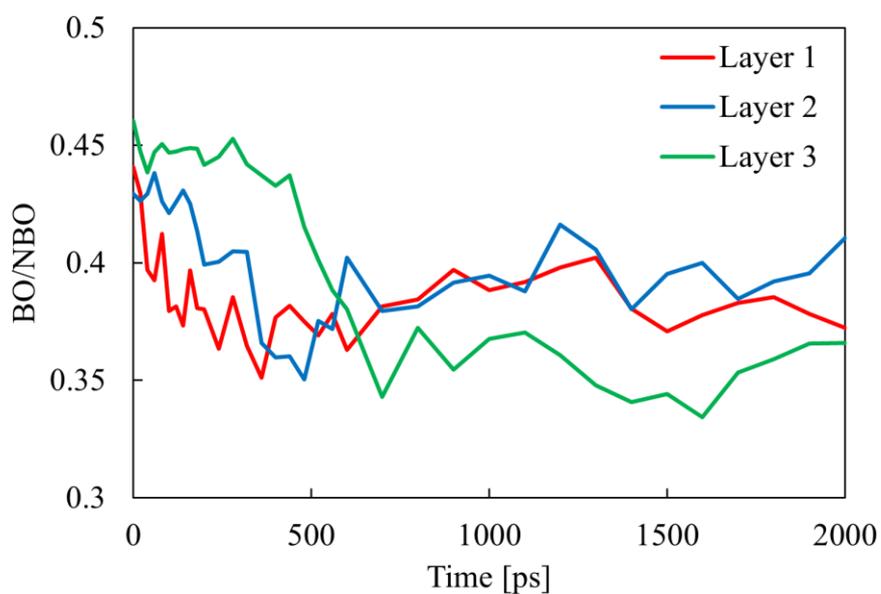


Fig. 4-21: Time history of BO/NBO in each layer during sliding simulation.

第4章 O-Fe-P-Zn系原子間ポテンシャル開発

一方、実験 [8]では摺動に伴いトライボフィルムが結晶化することが確認されており、それが耐摩耗性の向上の要因であると報告されている。そこで結晶化についての検討のため、P-P間、Zn-Zn間、P-Zn間の partial RDF をそれぞれ Fig. 4-22 から Fig. 4-24 に示した。P-P間についてのみピーク的大幅な変化がみられる。これはリン酸鎖の短鎖化により第一近接に相当する PO_4 四面体同士の結合、すなわち BO を介した P-O-P 結合が減少し、短鎖化したリン酸鎖がやや規則的に並ぶようになったためである。上記の耐摩耗性の向上は、これによりやや結晶寄りの性質を示すようになったためであると考えられる。一方、他の元素間については特定の位置でピークが観察されることはなく、明確な結晶化の発生は確認されていない。これは本解析の摺動時間が、現実の系と比較して極めて小さいことが原因と考えられる。短鎖化したリン酸鎖が規則的に配列することで一種の結晶構造を形成するという現象は、比較的長時間の摺動により発生するものである可能性が高い。そのため本解析の時間スケールの範囲内では、結晶化初期の現象に相当すると考えられるリン酸鎖の解重合は発生したものの、トライボフィルムの結晶化を再現するには至らなかったのだと考えられる。

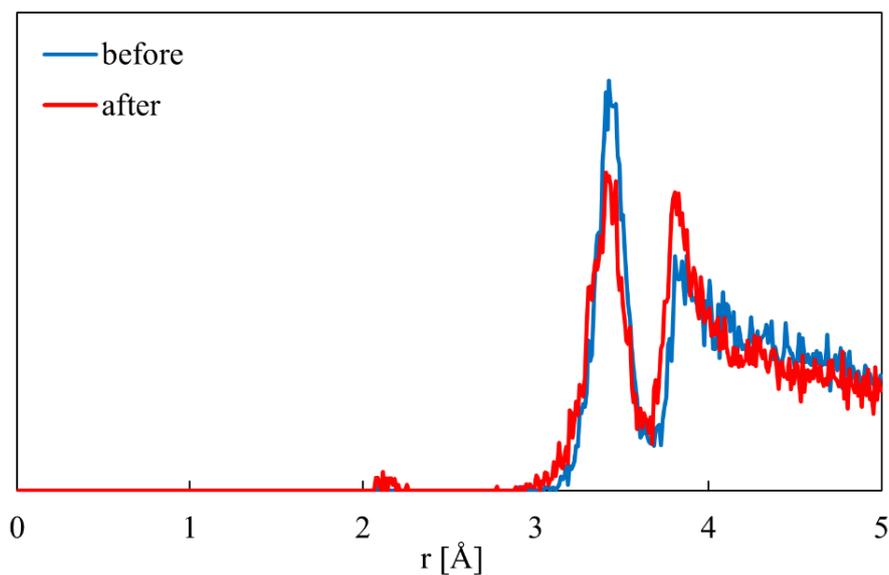


Fig. 4-22: Comparison of P-P partial RDF between before and after sliding.

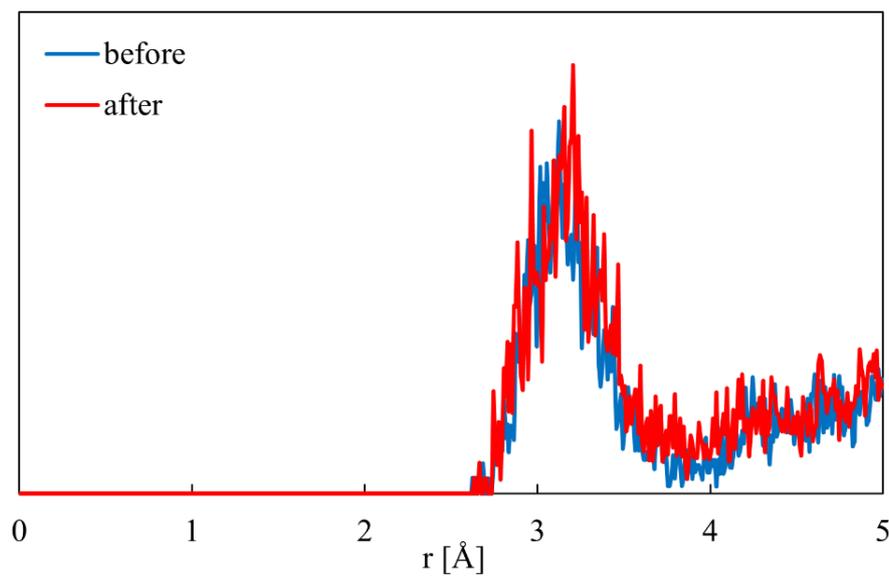


Fig. 4-23: Comparison of Zn-Zn partial RDF between before and after sliding.

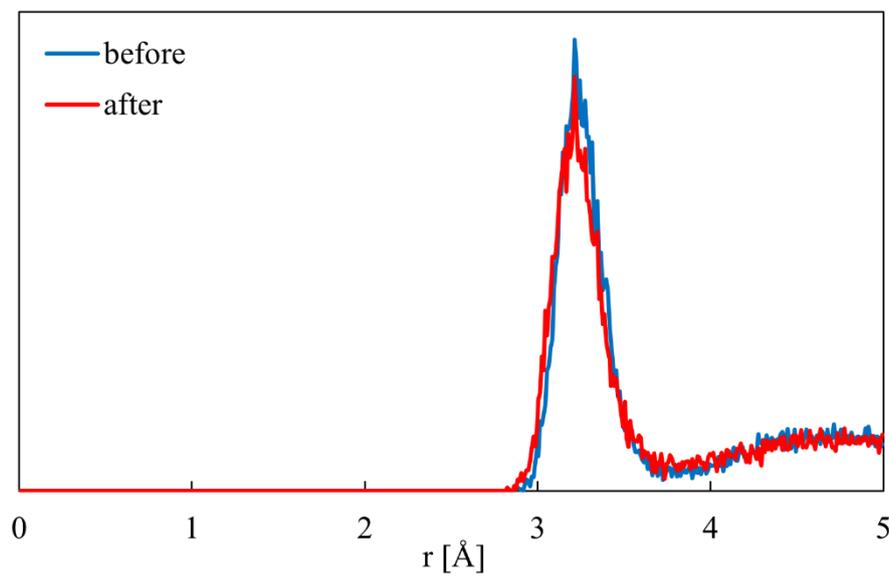


Fig. 4-24: Comparison of P-Zn partial RDF between before and after sliding.

4.6 結言

本章では、前章で開発した O-P-Zn 系原子間ポテンシャルおよび小林 [20] が開発した O-Fe 系原子間ポテンシャルをベースとし、新たに O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルを開発した。基本的な結晶構造に加え、酸化鉄とアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ との界面構造などをフィッティングに使用した。得られた原子間ポテンシャルは、第一原理計算により算出したエネルギーや力をよく再現することを確認した。一方で O-Fe 間の電荷については、その絶対値がやや過大評価されるポテンシャルとなった。

作成した原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルム中に取り込まれた Fe_2O_3 摩耗粉を対象とした摺動解析を実施した。これにより、摩耗粉の消化が摩擦の存在下でのみ発生するトライボケミカル反応であることを確認した。これは Onodera ら [10] の Tight-Binding 量子科学計算と一致する結果となった。さらに摩耗粉に含まれる原子数を増加させた場合および摩耗粉を配置しない場合についても同様に摺動解析を行い、Fe 原子の拡散が ZnDTP トライボフィルムの構造に与える影響について考察した。その結果、ZnDTP トライボフィルム中のリン酸鎖の解重合は摺動時の圧力およびせん断応力と Fe 原子の拡散の両方に起因するものであることを明らかにした。またトライボフィルム中に拡散した Fe 原子の数が多いほど、リン酸鎖の鎖長がより大きく減少することが分かった。

また同様の原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルムと自然酸化膜との界面を対象とした摺動解析を行った。摺動に伴い Fe 原子のアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 側への拡散が起こり、その結果として実験 [3] [4] [5] で確認されているものと同様の Fe/Zn 混合リン酸塩を含む層が形成されることを再現した。また Fe/Zn 混合層の下側に FePO_4 を中心とした層の形成されており、特に極圧下において発生すると考えられるトライボケミカル反応をよく再現した結果が得られた。さらに摺動によりリン酸鎖が短鎖化されたことで、トライボフィルムのせん断剛性および酸化鉄への密着性が向上することが分かった。これは Onodera ら [33] のナノインデンテーションシミュレーションと一致する結果であるが、実験 [8] で確認されているようなトライボフィルムの結晶化は発生しなかった。

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

5.1 緒言

ZnDTP トライボフィルムの主な組成は酸素, リン, 亜鉛からなるメタリン酸亜鉛であるが, 一方でリンに対して 30~50%程度の硫黄が含まれることが報告されている [34]. Martin ら [32]や Heuberger ら [35]の研究によれば, トライボフィルム中の硫黄原子は亜鉛や酸素と化合物を形成し, 主に ZnS や ZnSO₄などの形で存在していると考えられている. また一部の硫黄原子はリン酸鎖中の酸素原子を置換する可能性があるが, この結合状態の硫黄は容易に反応し ZnS の形成を促すと考えられている. また Hsu ら [36]により, トライボフィルムと鋼基板の界面近傍に硫黄を多く含む層が存在することが報告されている. これは極圧下の摺動で表面のトライボフィルムが除去された際, 露出した鉄新生面と硫黄とが優先的に反応することで形成されるものであると考えられている. このようにいくつかの研究で ZnDTP トライボフィルム中の硫黄に関する議論が行われてきたが, これらは実験を基にした推測によるものであり, 硫黄の結合状態やその役割については解明されていない部分が極めて多い. そこで本章では, 前章までに作成した O-Fe-P-Zn 原子間ポテンシャルを S に関して拡張し, 硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムを扱うための O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルを開発する. また作成したポテンシャルを使用し, ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間で発生するトライボケミカル反応に対する硫黄の寄与を明らかにする.

5.2 ポテンシャルフィッティング

5.2.1 フィッティングに用いた構造および物性値

フィッティングに用いる構造として、まずSを含む各元素の組み合わせに特有の構造を選定した。Sは単体で環状分子を形成するため、環状の S_8 分子や S_6 分子などを教師データとして使用した。同じく分子構造が中心となるO-S系については、 SO_2 、 SO_3 、 SO_4 などSに対するOの配位数を変化させた構造を用いた。Fe-S系は同じ組成であっても異なる結晶構造をとる場合があり、非常に多くの結晶構造が存在することが知られている。まずFeSの構造としては、磁硫鉄鉱(Pyrrhotite)などに見られるNiAs型結晶や、Mackinawite中に含まれる層状の結晶構造を使用した。FeS₂は黄鉄鉱(Pyrite)や白鉄鉱(Marcasite)として自然界に存在しているため、これらの結晶構造も教師データとして使用した。なおPyrite型のFeS₂は、NaCl型結晶におけるNaの位置をFe原子で、Clの位置をSの2量体で置換したような結晶構造をとる。P-S系の構造としては、安定なP₄S₃分子に加え、PS₄四面体が4つ積み重なった構造であるP₄S₁₀分子を用いた。さらにPS₂、PS₃、PS₄分子のようにPに対するSの配位数を変化させた構造を教師データに含めた。Zn-S系の構造には、閃亜鉛鉱(Sphalerite)型およびウルツ鉱(Wurtzite)型の2種類のZnS結晶を使用した。O-Fe-S系およびO-Zn-S系の構造としては、鉄および亜鉛の硫酸塩であるFeSO₄やZnSO₄を用いた。また上述のように、一部のS原子はZnDTPトライポフィルム中でリン酸鎖のO原子を置換する可能性がある。そこでZn(PO₃)₂結晶に含まれるいくつかのO原子をS原子に置換したZnP₂S_xO_{6-x}構造を作成し教師データとして用いた。

また前章までと同様に、S単元系についてはFig. 2-1に示した構造を、Sを含む各種2元系についてはFig. 2-2に示した構造を教師データとして使用した。さらに各元素の組み合わせについて多様な密度および組成のアモルファス構造を作成し、これらを教師データとして用いた。

O-Fe-P-Zn-S系のフィッティングでは、以上の構造のエネルギー、力、電荷に加え、Fe-S系およびZn-S系の安定な結晶構造の格子定数や体積弾性率を教師データとして用いた。最終的にフィッティングに使用した構造は約4200個、物性値は約184000個となった。

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

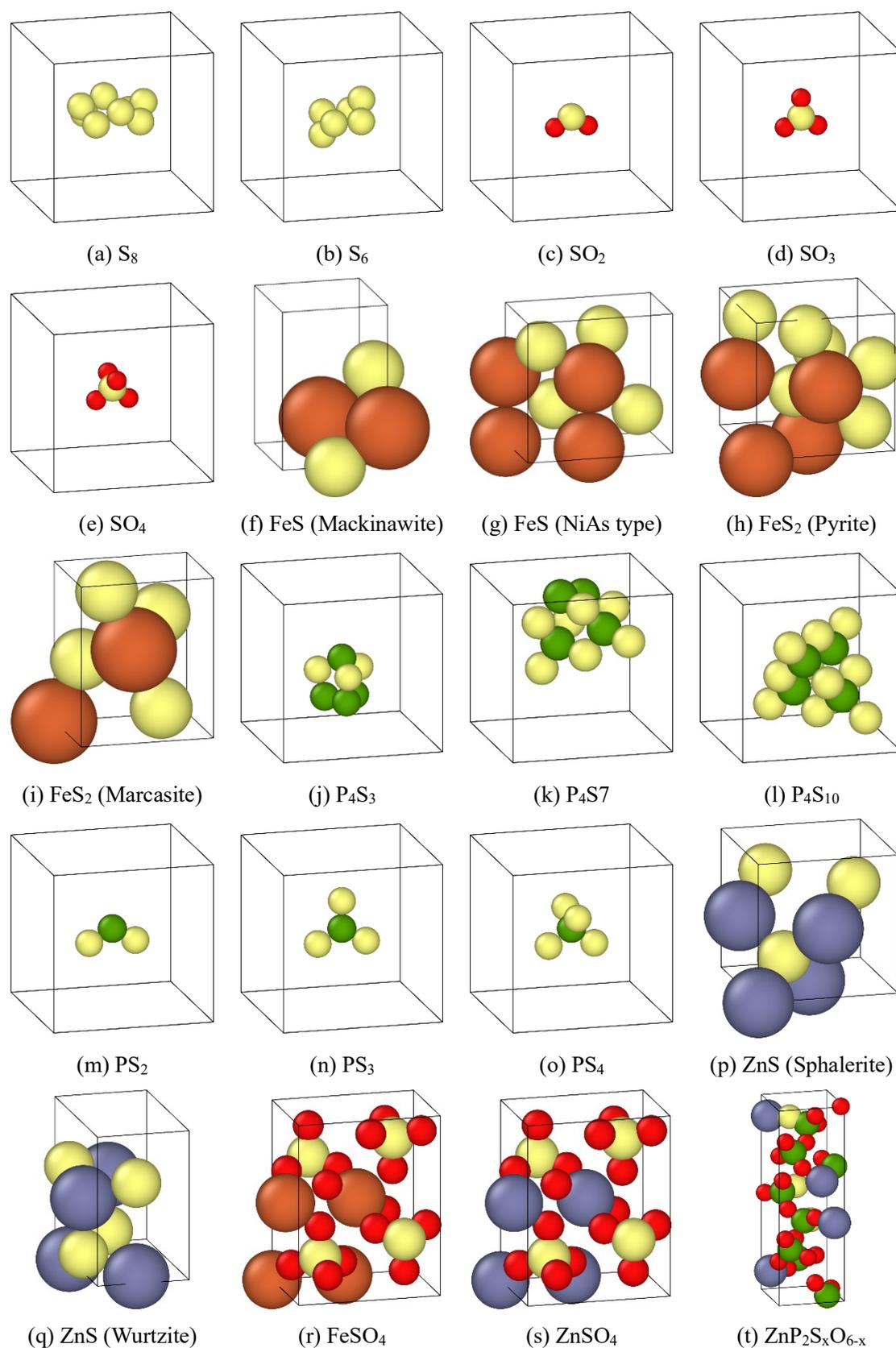


Fig. 5-1: Snapshots of structures used for O-Fe-P-Zn-S potential fitting.

5.2.2 ポテンシャルパラメータの選定

本項では、O-Fe-P-Zn-S系のカットオフ距離と平衡原子間距離に対応したパラメータである R_e について説明する。

S単元系のカットオフ距離には、 S_8 分子同士が接近した場合の分子間距離を考慮して4.65 Åを用いた。O-S系は、リン酸鎖のO原子をS原子が置換した場合に、隣接する PO_4 四面体中のO原子を含む距離として4.15 Åとした。Fe-S系はMackinawite結晶の層状構造において、隣接する層間のFe-S間原子間距離を含む距離として4.48 Åを用いた。P-S系については、 PS_4 四面体が並んだ P_4S_{10} などの分子中で、あるP原子に対して隣接する PS_4 四面体のS原子を含む4.7 Åを用いた。Zn-S系のカットオフ距離はWurtzite結晶中の第二近接を考慮して4.95 Åとした。

R_e については、それぞれの系における最安定構造中の結合距離を反映して決定した。S単元系については S_8 分子中の結合距離を考慮し、2.0~2.1 Åの探索範囲を設定した。同様に分子構造が安定となるO-S系については SO_2 や SO_3 分子中の結合距離を考慮して1.4~1.5 Åを、P-S系については P_4S_3 分子中の結合距離を考慮して2.0~2.1 Åをパラメータの探索範囲とした。Fe-S系、Zn-S系については、それぞれ硫化鉄、硫化亜鉛系結晶中の結合距離を考慮し、2.2~2.4 Åおよび2.3~2.4 Åの探索範囲を設定した。

5.3 フィットティング結果

5.3.1 エネルギーと力

エネルギーと各原子に作用する力について、作成した原子間ポテンシャルおよび第一原理計算により算出した結果をそれぞれFig. 5-2, Fig. 5-3の相関図に示す。P-Zn-S系アモルファスのごく一部で力が小さめに算出される構造がみられるものの、大半の構造のエネルギーおよび力について高い相関が得られており、十分に第一原理計算を再現可能な原子間ポテンシャルが得られたといえる。

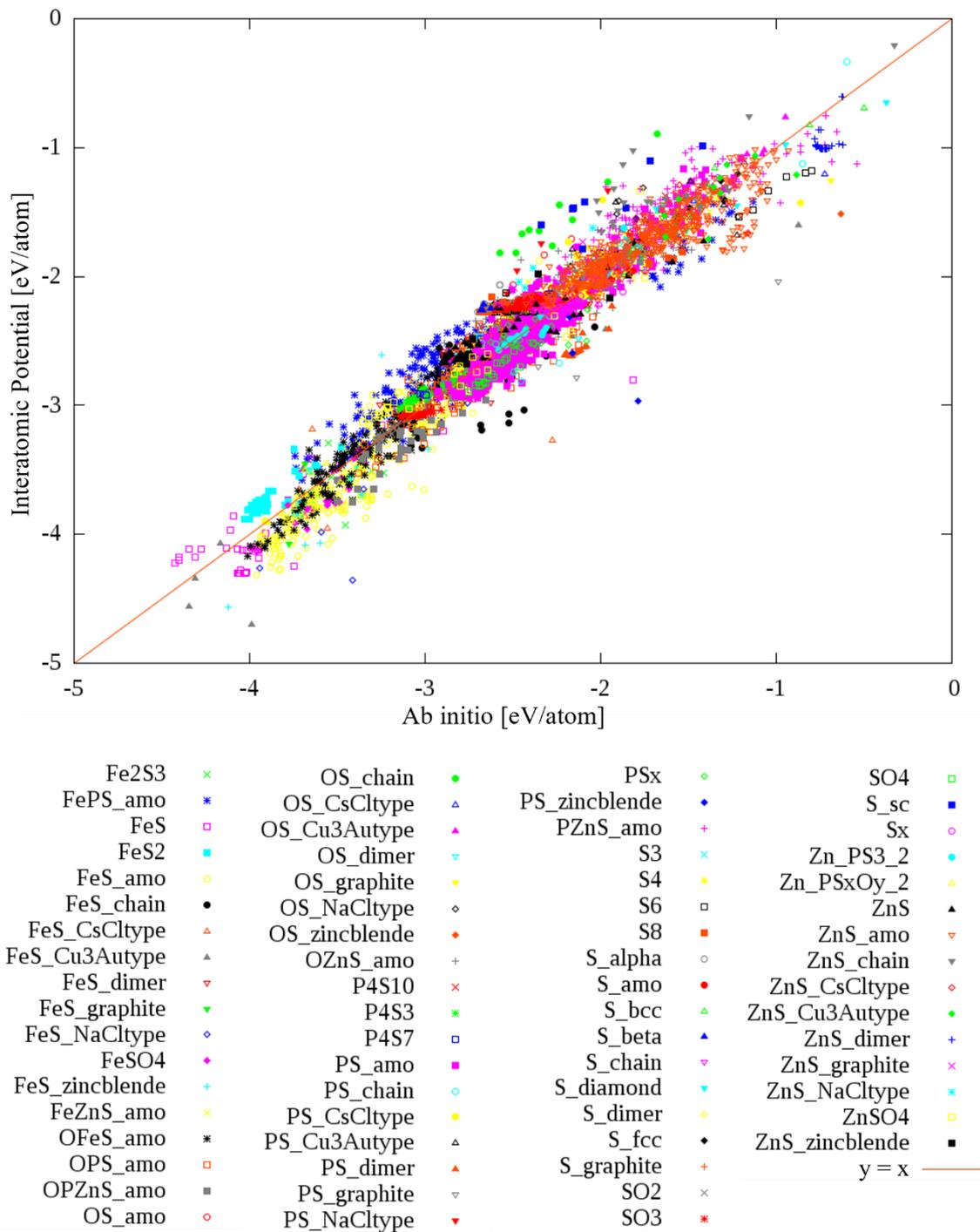


Fig. 5-2: Energy correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

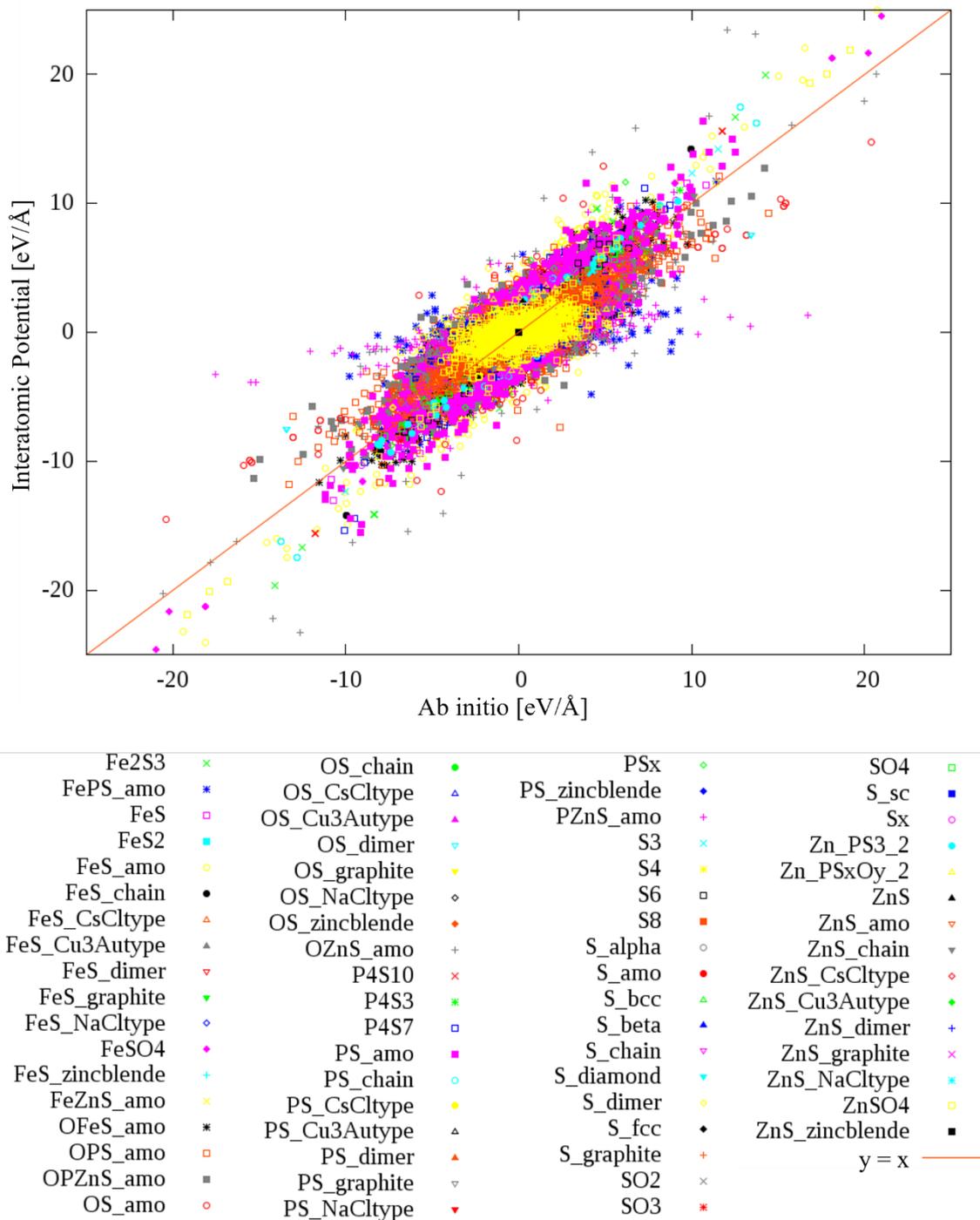


Fig. 5-3: Force correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

5.3.2 電荷

第一原理計算および作成した原子間ポテンシャルを用いた MD 計算により算出した電荷を比較したものを Fig. 5-4 に示す。図中には比較のため $y=0.3x$ および $y=0$ の直線を示して

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

いる。FeSO₄に着目すると、 $x=+2$ 付近のプロットに対応する Fe の電荷が過大評価されていることが分かる。前章で説明した通り、この電荷のずれを修正するためには O-Fe 系のパラメータを修正する必要がある。また O-S 系や Zn-S 系の高配位の構造の電荷がやや過大評価されるが、これらは配位数依存性の再現のために作成した不安定な構造であるため、実際の MD 計算にはほぼ影響しないものであると考えられる。

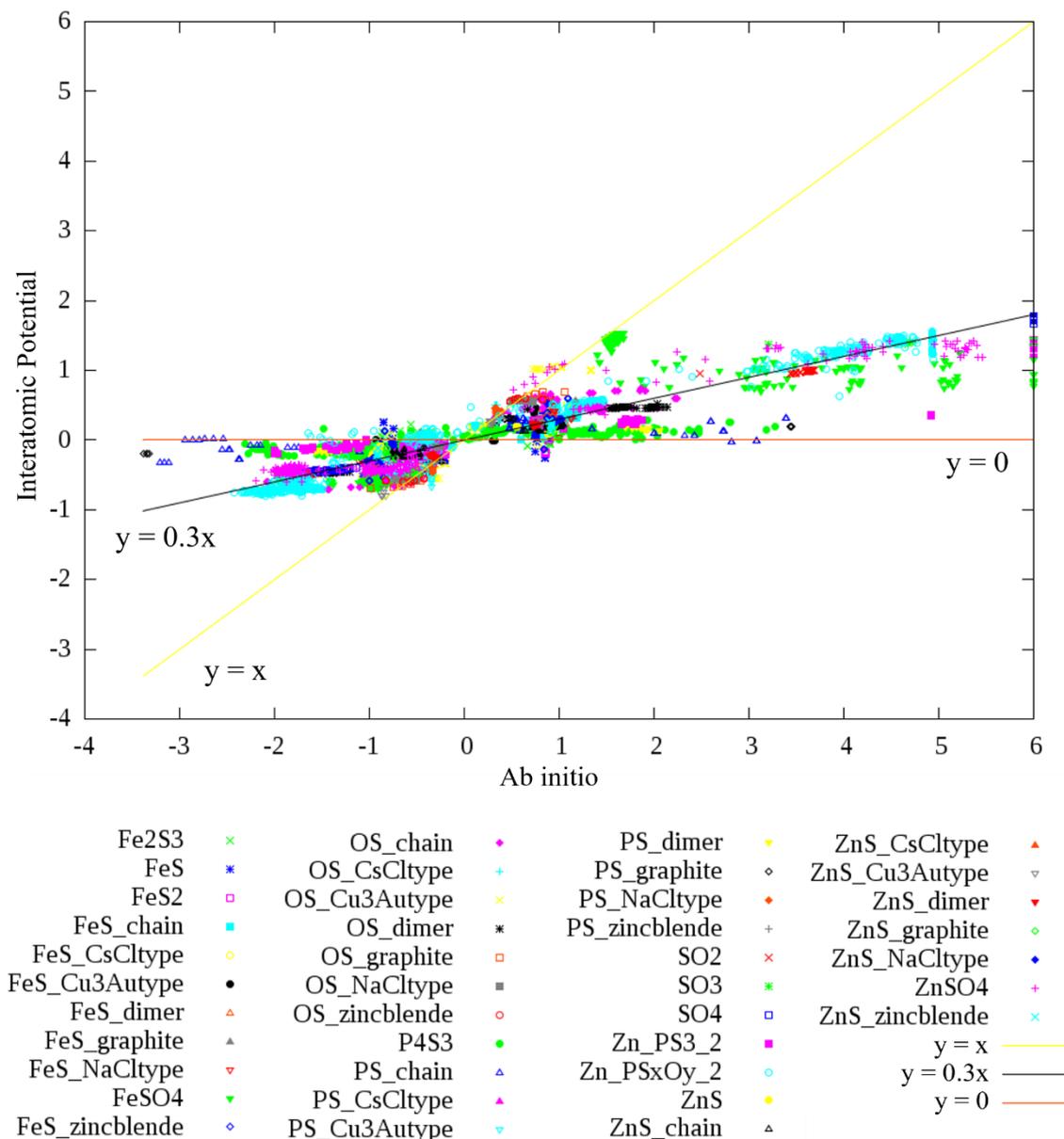


Fig. 5-4: Charge correlation chart between Ab initio calculation and our interatomic potential.

5.3.3 結晶構造の物性値

Fe-S 系, Zn-S 系結晶構造の格子定数および体積弾性率について、作成したポテンシャル

第 5 章 O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャル開発

を用いて算出した結果と実験値との比較を行った。結果を Table 5-1 に示す。上述の通り Mackinawite 型の FeS は層状の結晶構造を形成するが、本ポテンシャルでは層間距離がやや過大評価されるという結果となった。その他の結晶の格子定数については、実験値をよく再現する結果が得られた。また体積弾性率については、いずれの構造においても実験値とおおむね一致することを確認した。

Table 5-1: Properties comparison for metal sulfide crystals between our interatomic potential and experimental data.

	This work (MD)	Exp.
Mackinawite (FeS)		
lattice constant a, b [\AA]	3.504	3.674 ^a
lattice constant c [\AA]	5.284	5.033 ^a
bulk modulus [GPa]	42.0	39.0 ^b
Pyrite (FeS ₂)		
lattice constant a, b, c [\AA]	5.501	5.418 ^c
bulk modulus [GPa]	147.2	147.9 ^d
Sphalerite (ZnS)		
lattice constant a, b, c [\AA]	5.358	5.409 ^e
bulk modulus [GPa]	70.6	75.0 ^e
Wurtzite (ZnS)		
lattice constant a, b [\AA]	3.781	3.823 ^f
lattice constant c [\AA]	6.125	6.261 ^f
bulk modulus [GPa]	73.1	75.8 ^f

^a Reference [37].

^b Reference [38].

^c Reference [39].

^d Reference [40].

^e Reference [41].

^f Reference [42].

5.4 トライボケミカル反応における硫黄の寄与

5.4.1 硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムのモデル化

前章までは ZnDTP トライボフィルムの主要な構造であるアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ をモデルとして採用したが、実際の組成では O/P 比が 2.8~3.7, S/P 比が 0.3~0.5, Zn/P 比が 0.7~1.3 程度であることが報告されている [34]. そこで本項では、上記の組成に基づいて硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムをモデル化する。モデル作成の手順は以下の通りである。

1. 4000 個の PO_3 分子および 2000 個の Zn 原子に加え、2800 個の O 原子、1600 個の Zn 原子、1600 個の S 原子をランダム配置した。初期の系のサイズは $63 \times 63 \times 80$ [\AA^3]とした。
2. NPT アンサンブルを用いて温度を 800 K, 圧力を 0.1 MPa に制御し、1000 ps の間液体状態の計算を行った。その後 20 ps の間に 350 K まで急冷し、アモルファス構造を得た(メルトクエンチ法)。
3. 2 で作成したアモルファス構造に対し、NPT アンサンブルで温度 350 K, 圧力 0.1 MPa に制御して 200 ps の緩和計算を行った。

以上の手順により作成した計算モデルの概観を Fig. 5-5 に示す。またモデル中の硫黄を含む部分の拡大図を Fig. 5-6 に示す。拡大図には原子間の結合を示しているが、ここで結合の有無を判定するためのカットオフ距離として、O-P 間には 1.9 \AA , O-Zn 間には 2.5 \AA , O-S 間には 1.9 \AA , Zn-S 間には 2.9 \AA を用いた。拡大図の結合を観察した結果、モデル中の S 原子の多くは O 原子を介して Zn 原子と結合するが、一部の S 原子は Zn 原子と直接結合を形成していることが分かった。

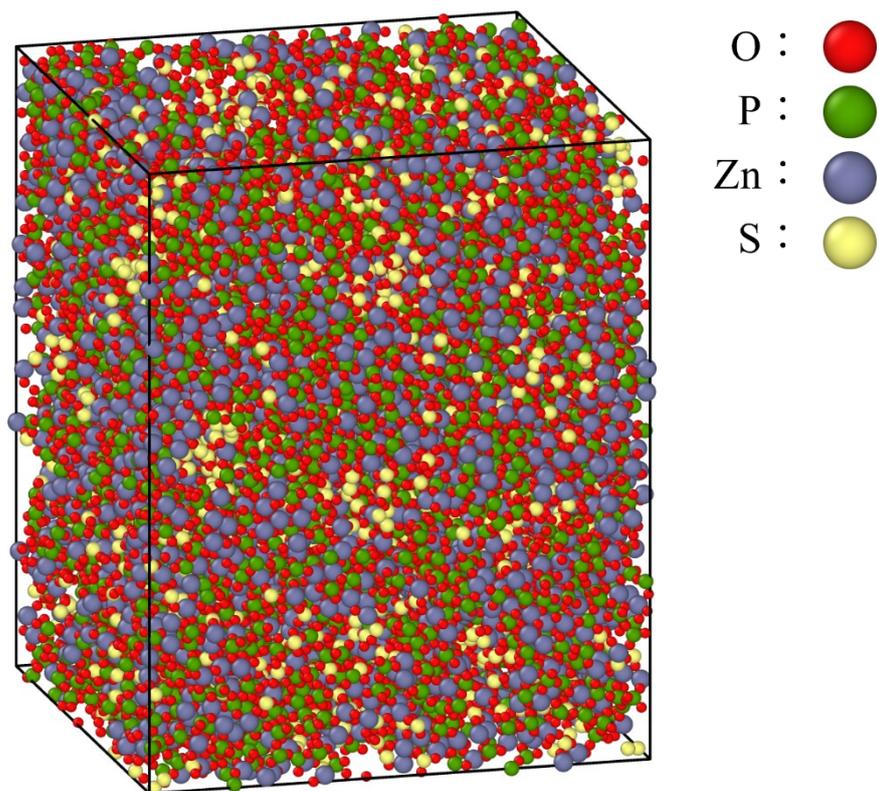


Fig. 5-5: Calculation model of sulfur-additive ZnDTP tribofilm.

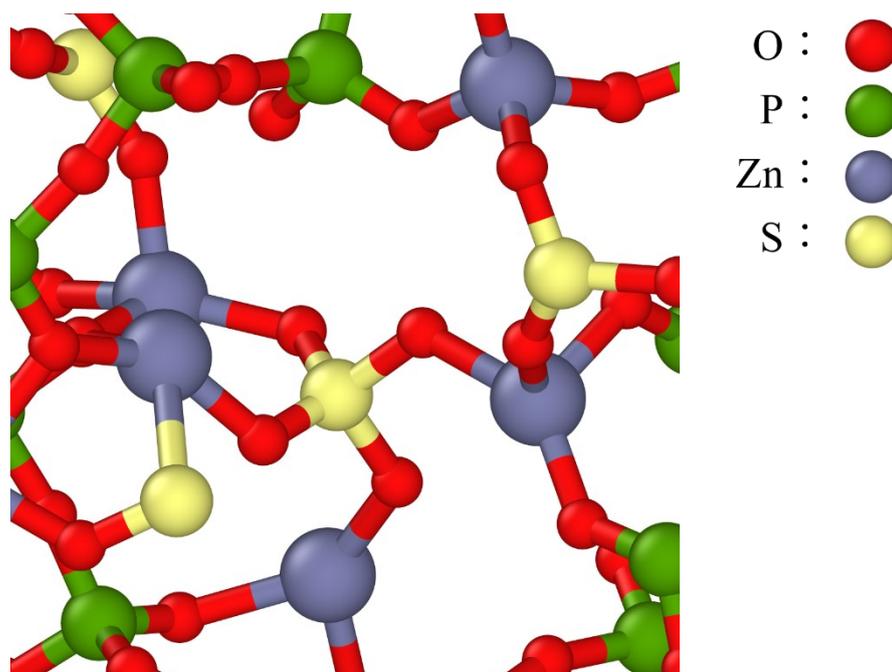


Fig. 5-6: Enlarged view of the calculation model of sulfur-additive ZnDTP tribofilm.

次に作成したモデルについて算出した物性値を Table 5-2 に示す。表には比較のため、

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

3.4.2項で作成したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ の物性値を示している。配位数を算出するためのカットオフ距離として、P-O間に1.9 Å, Zn-O間に2.5 Å, S-O間に1.8 Å, S-P間に2.3 Å, S-Zn間に2.9 Åを用いた。まずP-O間の配位数に着目すると、配位数がおおむね4程度であることから、大半のP原子は PO_4 四面体を形成していることが確認された。一方Zn-O間の配位数は、硫黄を含まないアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルと比較してやや小さくなった。またBO/NBOおよび Q_i の結果より、 PO_4 ネットワーク構造がやや短鎖中心のものになっていることが分かる。これらは3.4.3項で述べたように、系に含まれるZnが増加した際にZn-Oの配位数が減少し、リン酸鎖が短鎖化されることに対応した結果であると考えられる。次にSの配位数に着目すると、Sは主にOまたはZnとの間で結合を形成しており、S-P結合がほぼ形成されていないことが分かる。またSがOを介してどの原子と結合しているかを確認するため、S-O-P結合、S-O-Zn結合、S-O-S結合の個数をそれぞれ算出した。その結果、Sに結合するOの大半はZnとも結合しており、S-O-P結合およびS-O-S結合はほぼ存在しないことが分かった。つまり本モデル中のS原子は大半がS-O-Zn結合を形成しており、一部がZnと直接結合してS-Zn結合を形成している。S-O-Zn結合は ZnSO_4 中に、S-Zn結合は ZnS 中にみられる結合であるため、本モデル中に含まれるS原子は ZnS や ZnSO_4 に類似した結合状態をとるものと考えられる。これは過去の研究 [32] [35]における、 ZnDTP トライボフィルム中のSが形成する化合物が ZnS や ZnSO_4 であるという推測におおむね一致する結果である。しかし、 ZnS 結晶や ZnSO_4 結晶中のS原子の配位数が4であるのに対し、本モデル中のS原子に結合するO原子の個数は1~4程度、Zn原子の個数は1~2程度であるから、これらの結晶構造と比較するとS原子1個あたりが形成する結合の本数がやや少ない結果となった。この点については、第一原理MDなどとの比較を行うことにより、モデルの妥当性の評価を行う必要があるといえる。

Table 5-2: Structural properties of the sulfur-additive ZnDTP tribofilm model and the amorphous Zn(PO₃)₂ model.

	Sulfur-additive model	amorphous Zn(PO ₃) ₂ model
Bond length [Å]		
P-O	1.5~1.9	1.5~1.9
Zn-O	1.8~2.5	1.8~2.5
S-O	1.4~1.8	
S-Zn	2.3~2.9	
Coordination number		
P-O	3.72	3.88
Zn-O	4.09	4.98
S-O	1.96	
S-Zn	0.16	
Density [g/cm ³]		
	2.44	3.12
BO/NBO		
	0.41	0.44
Q _i [mol%]		
Q ₀	14.8	8.1
Q ₁	23.2	20.7
Q ₂	43.0	52.9
Q ₃	16.9	17.4
Q ₄	0.9	0.9

5.4.2 計算条件

前項で作成した硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムのモデルを使用し、酸化鉄との界面を対象とした摺動解析を行う。これにより、酸化鉄とのトライボケミカル反応において硫黄が果たす役割を調べる。本項の摺動解析において、摺動を開始する直前のモデルの概観を Fig. 5-7 に示す。

Simulation conditions

- The upper part of sulfur-additive ZnDTP tribofilm
 - Fixed
- The lower part of iron oxide film
 - Normal load: 1000 MPa
 - Velocity: 100 m/s
- Boundary
 - x, y, z: periodic
- Ensemble
 - NVT (350 K)
- Time step
 - 0.002 ps \times 1,000,000 steps

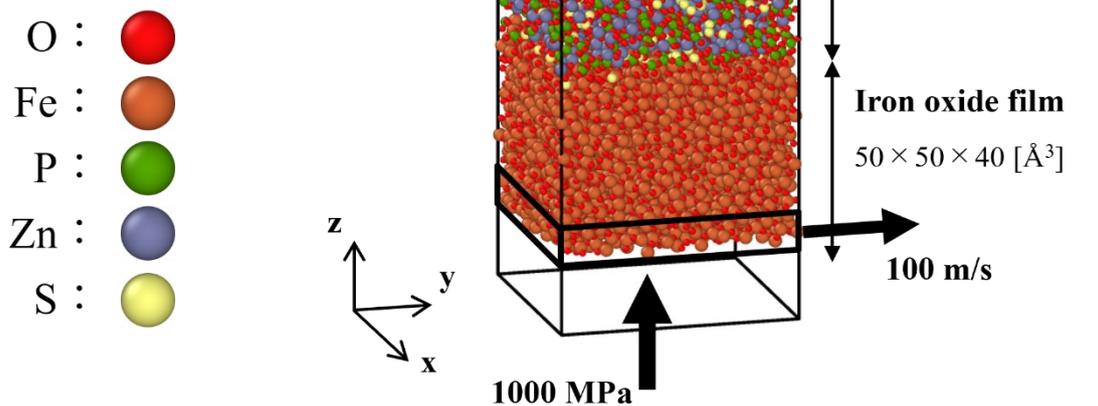


Fig. 5-7: Calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film.

以上のモデルを用いた摺動解析により、界面のトライボケミカル反応において硫黄が果たす役割について調べた。具体的な手順は以下の通りである。

1. 4000個のPO₃分子と3600個のZn原子、2800個のO原子、1600個のS原子を50 × 50 × 160 [Å³]の系にランダム配置し、5.4.1項と同様の手法でアモルファスZn(PO₃)₂モ

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

デルを作成した。ここで系の変形はz方向のみ自由とした。

2. 4320個のO原子および2880個のFe原子を $50 \times 50 \times 40$ [\AA^3]の系にランダム配置し、4000 Kで20 psの間液体状態を計算する。その後1 psの間に350 Kまで急冷し、200 psの間緩和計算を行うことでアモルファス Fe_2O_3 モデルを作成した。ここで系の変形はz方向のみ自由とした。
3. 1および2でそれぞれ作成したモデルを結合させ、系の上下端に真空領域を追加することでFig. 5-7に示したような界面モデルを作成した。
4. 系の上端の原子を完全に固定した。さらに系の下端の原子に0.1 MPa相当の荷重を負荷した状態で100 psの間緩和計算を行った。
5. 系の上端の原子は固定したまま、系の下端の原子に1000 MPa相当の荷重を負荷し、速度100 m/sで2000 ps摺動させた。

5.4.3 計算結果

前項の摺動解析の結果として得られた界面のスナップショットをFig. 5-8に示す。また界面の詳細な観察のため、FeとP、FeとZn、FeとSの2元素ずつを表示した拡大図をFig. 5-9に示した。O原子は系全体に広く分布しているため拡大図では省略した。まず4.5節で行った摺動解析と同様に、Fe原子の拡散によりFeとZnの混合層が形成されていることが分かる。また本解析でもZnが存在するFe/Zn混合層の下側にFeとPが混合した層が形成されているが、この層にはS原子が含まれていることも観察された。この層に含まれるS原子はO原子を介してFe原子と結合しており、主に FeSO_4 に近い構造が形成されていると考えられる。つまりFe/Zn混合層の下側には、Feのリン酸塩および硫酸塩を多分に含む層が形成されるという結果となった。また、界面より上側のP原子、S原子、およびFe原子の分布に着目すると、P原子を多く含む領域とS原子を多く含む領域とが明確に分離しており、拡散したFe原子はS原子を多く含む領域にはほとんど存在していないことが分かる。このような現象は摺動を開始する前には観察されていないため、これらの領域は摺動に伴う機械的混合により形成されたものである。一方、O原子およびZn原子はこれらの領域に等しく分布していることから、Pを多く含む領域では $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ が、Sを多く含む領域では ZnSO_4 に近い構造が現れているものと考えられる。つまり摺動を行ったことにより、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ が形成する PO_4 ネットワークの中に、 ZnSO_4 の微小結晶領域のようなものが形成されるという結果が得られた。

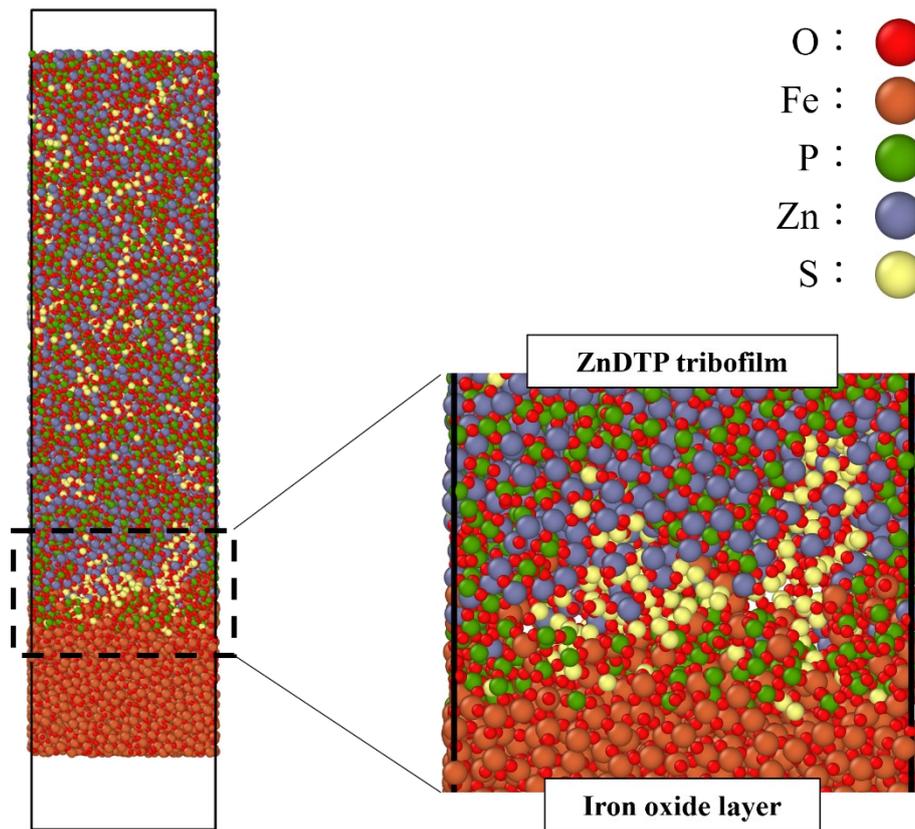
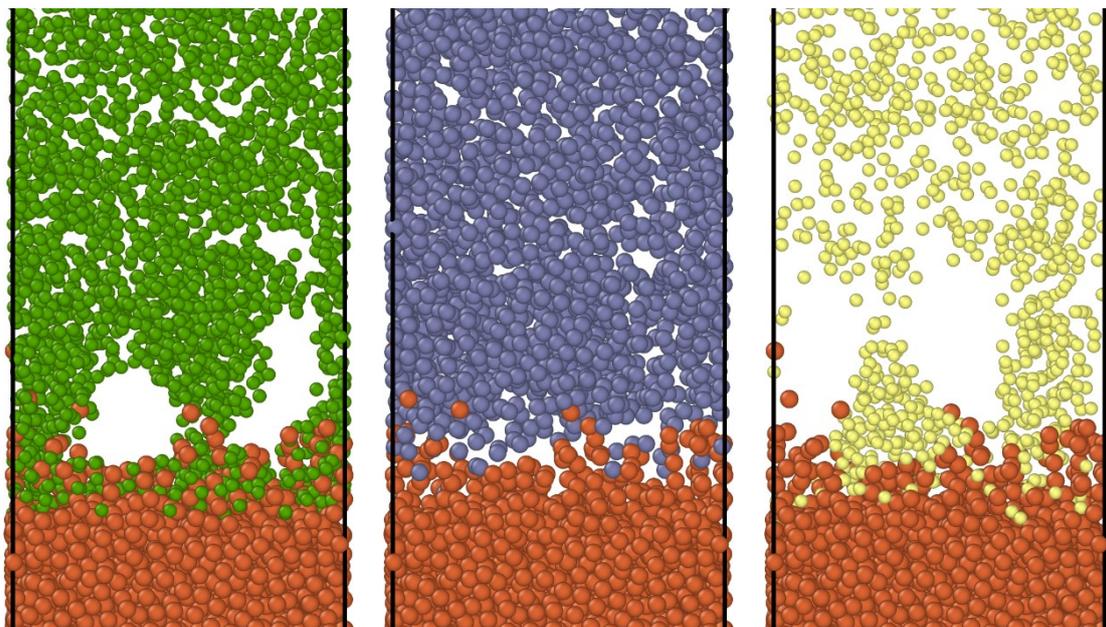


Fig. 5-8: Snapshots of the interface model after 2000 ps sliding.



(a) Fe and P atoms.

(c) Fe and Zn atoms.

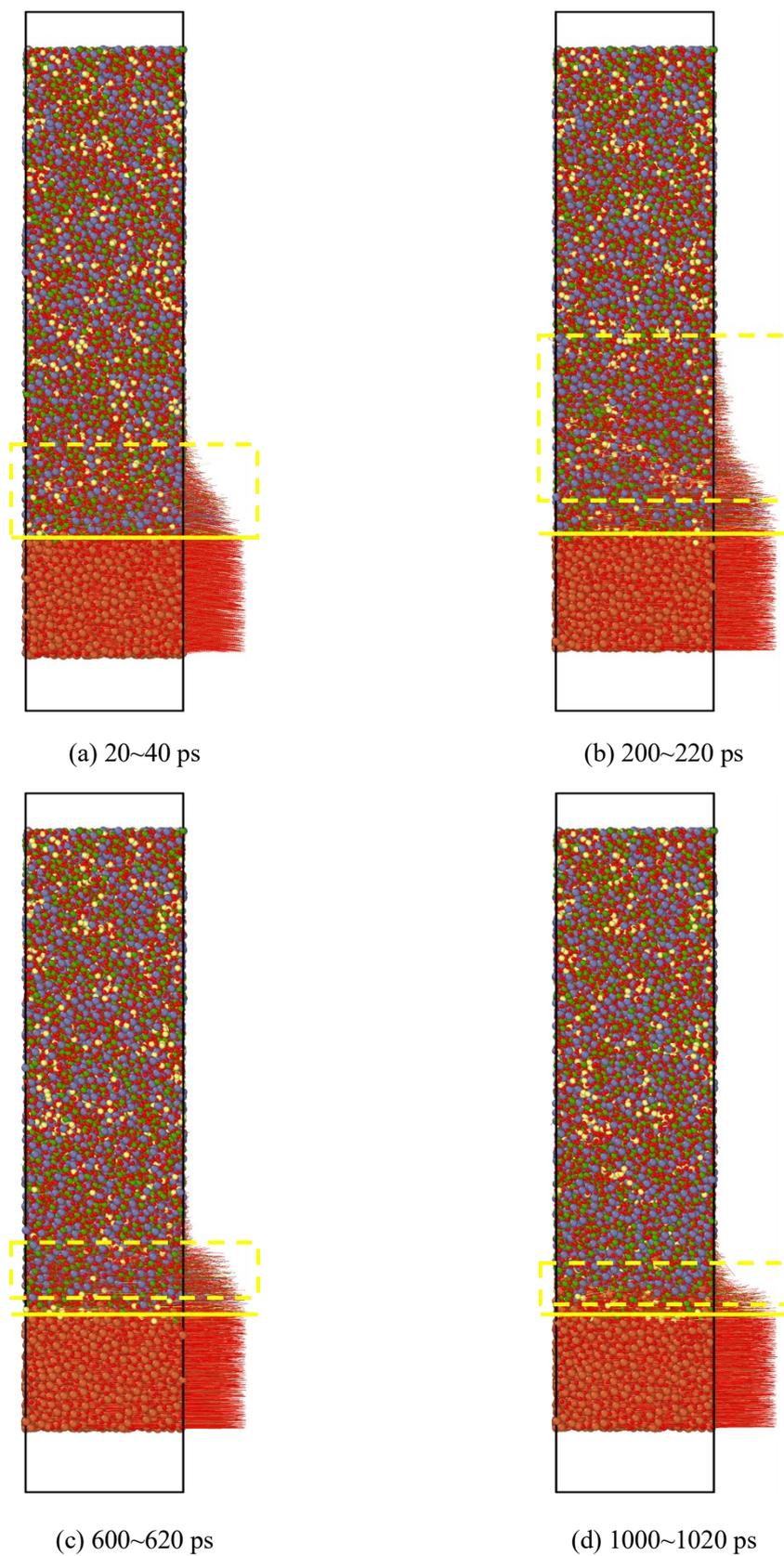
(d) Fe and S atoms.

Fig. 5-9: Enlarged view of the interface, only each type of atoms are shown.

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

次に摺動中の原子の運動について調べるため、20 ps 間で各原子が移動した軌跡を Fig. 5-10 に示した。Fig. 4-19 と同様に、黄色の実線で ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄膜との界面を、黄色の破線ですべり位置を示している。本解析でも下端の原子に右方向の速度を与えているため、摺動を開始すると酸化鉄膜中に含まれる原子の右方向への変位が発生する。また摺動の初期段階では界面よりもやや上側でもすべりが発生することが分かるが、十分時間が経過した後ではトライボフィルムと酸化鉄膜との界面の近くでのみすべりが発生していることが分かる。すべり位置よりも下側のトライボフィルム部分には Fe 原子が多く含まれており、本解析でも Fe/Zn 混合層が形成されることでせん断剛性および酸化鉄への接着性が向上することが確認された。ただし、4.5 節で行った摺動解析と大きく異なる点として、すべり位置が上方に移動するような現象が発生しなかった。この点については、上述の $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ と ZnSO_4 とが分離したことが原因として挙げられる。4.5 節の解析では、まず界面近傍の $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ に含まれる PO_4 四面体のネットワーク構造が変化し、それがより上側の $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ の構造変化を促すことで、系全体に構造の変化が伝播したものと考えられる。一方、本解析では界面から近い位置に ZnSO_4 を多く含む領域が存在したため、 PO_4 のネットワーク構造の変化がその領域以上には伝播しなかった可能性が高い。この結果に関しては、まず ZnSO_4 の微小結晶領域の形成が実際に起こり得るものであるかどうかについて、第一原理 MD などとの比較を行うことにより、本解析の妥当性を検証する必要があるといえる。また観察された ZnSO_4 の微小結晶領域は、実際のトライボフィルムと比較すると極めて小さいものであるが、本解析のスケールでは十分大きく無視できないものであった。つまり本解析のスケールが原因でこのような領域の影響が過剰に出ている可能性も考えられるため、系のスケールをより大きくした場合についても比較を行う必要がある。

第5章 O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャル開発

**Fig. 5-10: Trajectory of atoms in the interface model for each 20 ps.**

5.5 結言

本章では、前章で開発した O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルに対して S に関するパラメータを追加し、O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルを開発した。フィッティングの際には、各元素に固有の分子構造や結晶構造に加え、ZnDTP トライボフィルム中で硫黄が取り得る結合状態を含む構造を教師データとして使用した。また一部の結晶構造については、実験により報告されている格子定数や体積弾性率などもフィッティングに用いた。得られた原子間ポテンシャルは、第一原理計算により算出したエネルギーや力、実験で報告されている結晶の特性をよく再現することを確認した。

作成した原子間ポテンシャルを使用し、硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムのモデル化を行った。モデル中の S 原子は主に O 原子を介して Zn 原子と、あるいは Zn 原子との間で直接結合を形成しており、ZnS や ZnSO₄ に近い状態となっていることが分かった。しかしこれらの結晶構造と比較すると、S 原子の配位数がやや小さい結果となった。

また同様の原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間で発生するトライボケミカル反応に対する硫黄の寄与について調べた。摺動に伴い界面近傍で P 原子および S 原子が Fe₂O₃ と反応し、Fe/Zn 混合層の下側に FePO₄ と FeSO₄ を含む層が形成された。また硫黄を含まない場合とは異なり、ZnDTP トライボフィルムモデルと自然酸化膜モデルとの界面が凝着するような現象は発生しなかった。この原因としては ZnSO₄ の微小結晶領域の形成が挙げられるが、実際にこのような微小結晶が形成され得るものであるかどうかについてはより詳細な検討が必要である。

第6章 結論と今後の課題

6.1 結論

本研究では、ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間で発生するトライボケミカル反応の再現およびトライボケミカル反応における硫黄の寄与について調べることを目的とし、上記の現象をMDで扱うためのO-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャルの開発を行った。以下に本研究により得られた知見をまとめる。

原子間ポテンシャルの開発については、本研究では高本-熊谷ポテンシャルの関数形を使用し、O-Fe-P-Zn-Sの5元系を取り扱うためのポテンシャルパラメータを作成した。作成したO-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャルは、分子系や結晶系を含む幅広い構造のエネルギーや力について、第一原理計算をよく再現可能であることを確認した。電荷についてはBader電荷解析により算出した値の30%を目標値として合わせ込みを行い、共有結合とイオン結合とのバランスを適切に表現可能な原子間ポテンシャルとなった。また作成したO-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャルを使用し、第3章、第4章、第5章ではそれぞれMD計算を行った。

第3章では、ZnDTP トライボフィルムを模擬したアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ モデルの作成を行った。作成したモデルは、配位数や密度などの物性値について実験値をよく再現することを確認した。また実際の系とおおむね同様の PO_4 ネットワークが得られており、本モデルがZnDTP トライボフィルムを適切に再現したものであることを確認した。さらに組成に応じた PO_4 ネットワーク構造の変化に関して実験値との比較を行い、作成したO-P-Zn系原子間ポテンシャルの妥当性確認した。

第4章では、ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間で発生するトライボケミカル反応に関する摺動解析を行った。摩耗粉の消化現象を対象としたMD計算では、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中に配置した Fe_2O_3 粒子が摺動下においてのみ拡散することを再現した。この解析の結果、摺動に伴う圧力とせん断応力およびアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中に拡散したFeイオンの2つの要因により、 PO_4 四面体からなるリン酸鎖が解重合されることが明らかになった。鉄表面に形成された自然酸化膜とZnDTP トライボフィルムの界面を対象としたMD計算では、摺動に伴う陽イオン交換により、界面近傍にFe/Zn混合リン酸塩を含む層が形成されることを再現した。またこの解析では、極圧下の摺動において形成されることが考えられている FePO_4 に類似した結合状態を含む層が形成された。さらにリン酸鎖が解重合されるに伴い、アモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のせん断剛性および酸化鉄への接着性が向上することを確認した。

第5章では、ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間のトライボケミカル反応に対する硫黄の寄与について調べるため、まず硫黄を含むZnDTP トライボフィルムのモデル化を行

第6章 結論と今後の課題

った。作成したモデルに含まれる S 原子は、主に Zn-S 結合あるいは Zn-O-S 結合を形成しており、ZnS や ZnSO₄ に類似した結合状態をとることが分かった。これは過去の研究で推測されている硫黄の存在形態とおおむね一致しており、本モデルが一定の妥当性を有していることが確認された。また上記モデルと酸化鉄膜との界面を対象とした摺動解析を行った。2000 ps の摺動の結果、Fe の拡散により形成された Fe/Zn 混合層の下側に、FePO₄ および FeSO₄ を多分に含む層が形成された。またこの解析では ZnDTP トライボフィルムと自然酸化膜との界面が凝着するような現象は発生しなかったが、これは ZnSO₄ の微小結晶領域が形成されたことが原因と考えられる。

6.2 今後の課題

本研究では O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルを開発し、ZnDTP トライボフィルムのトライボケミカル反応を対象とした MD 計算を行った。しかし ZnDTP トライボフィルムの摩擦・摩耗特性やトライボケミカル反応のメカニズム解明のためには多くの課題が残っている。

まず原子間ポテンシャルに関しては、本研究では特に S を含む部分に関する妥当性の確認が十分であるとはいえない。これは過去に硫黄を対象とした ZnDTP トライボフィルムに関する研究が行われた例が少なく、実験などとの比較を行うことが困難であったためである。この点については第一原理 MD などの手法を用いて類似のシミュレーションを行い、その結果との比較により妥当性を担保することが必要であると考えられる。また本研究では O-Fe 系のパラメータとして開発方針の異なる小林 [20] のものを使用しているため、特に電荷に関して本研究で作成したポテンシャルとの間に齟齬が生じている。したがって、O-Fe 系についても電荷の合わせ込みの方針を統一して再フィッティングを行うことが必要である。

また本研究では、ZnDTP トライボフィルムに含まれている C や H などの元素を省略している。しかし Berkani ら [43] の研究では、ZnDTP トライボフィルムに関するトライボケミカル反応を発生させるためには、Goethite などの水酸化鉄が必要である可能性が示されている。より実用的な適用について考えると、一般に潤滑油添加剤として ZnDTP と MoDTC が併用されている点も考慮する必要がある。MoDTC に含まれる Mo と S の化合物である MoS_2 は層状の構造を形成し、その層間が極めてせん断されやすいという特徴から、この構造がトライボフィルムの低摩擦化において重要であると考えられている。したがって、トライボケミカル反応の解明およびトライボフィルムの摩擦・摩耗特性に関する検討のためには、H や Mo などの元素を扱うことができるように原子間ポテンシャルを拡張することが必要であるといえる。

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

3章から5章で作成した O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルのパラメータを以下に示す。1体パラメータ, 2体パラメータ, 3体パラメータをそれぞれ Table A-1, Table A-2, Table A-3 に記載する。

Table A-1: O-Fe-P-Zn-S interatomic potential: Parameters for one element.

	O	Fe	P	Zn	S
χ [eV/charge]	11.504134	3.0582630	4.9734062	2.1164652	6.9992158
J [eV/charge ²]	14.688761	10.013277	11.437026	19.998779	9.0501997
N_0 [charge]	6.0208360	3.1808594	5	2	6
$N_{Neutral}$ [charge]	8.0277919	13.072233	8	8	8

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

Table A-2: O-Fe-P-Zn-S interatomic potential: Parameters for two elements.

	O-O	O-Fe	O-P	O-Zn	O-S
A_1 [eV]	920.29287	2862.2734	2537.1895	8856.0334	5955.5652
A_2 [eV]	1899.1216	591.05737	3343.6634	9511.3374	1824.4493
A_3 [eV]	617.54034	350.69833	2034.9039	2179.1761	135.32961
B_1 [eV]	902.25857	150.47950	583.43877	92.081949	371.59834
B_2 [eV]	769.14837	195.92014	16.325998	4629.8484	115.97919
B_3 [eV]	366.09180	5.1015998	198.81728	118.24315	87.410049
λ_{A_1} [eV]	4.3460445	4.6131140	4.9987936	5.4007948	5.0122454
λ_{A_2} [eV]	3.8049888	4.4234185	4.6135245	6.1625692	7.8693482
λ_{A_3} [eV]	4.4833231	3.6637490	4.4958956	4.6489738	7.1012838
λ_{B_1} [eV]	3.1921999	1.8681008	2.6276557	2.0623686	6.4728690
λ_{B_2} [eV]	3.3812012	5.6418740	1.9687093	6.5043965	1.8119084
λ_{B_3} [eV]	5.5790920	0.8003979	7.5700893	3.6178886	3.9091697
$n_1(i-j)$	2.9798094	7.9983297	9.9688172	9.9898492	2.7899048
$n_2(i-j)$	2.9798094	8.4110337	9.9688172	9.9898492	2.7899048
$\sigma(i-j)$	2.9798094	6.9096917	9.9688172	9.9898492	2.7899048
$n_1(j-i)$	1.7600837	4.0240356	7.0160836	9.9726602	5.8899463
$n_2(j-i)$	1.7600837	3.5996917	7.0160836	9.9726602	5.8899463
$\sigma(j-i)$	1.1770928	3.5822479	7.0160836	9.9726602	5.8899463
$p(j-i)$	2.0504768	2	2	2	2
$p(j-i)$	2	2	2	2	2
$g_1(i-j)$	1.2064494	1.4816520	2.7297191	2.1282543	2.6632766
$g_2(i-j)$	2.7326554	0.8293641	0.6837440	0.3929140	1.8731861
$g_1(j-i)$	1	1.3054923	2.7969395	0.5905830	2.5047120
$g_2(j-i)$	1	1.5073777	0.5397701	2.1530969	2.1023155
R_{e1} [Å]	0.9845194	1.9945196	1.5974299	1.9928158	1.4463892
R_{e2} [Å]	1.1617288	1.8135126	1.5026784	1.9698518	1.4770643
R'_{c2} [Å]	2.7388273	2.5471428	2.6388273	2.7142814	2.9
B'_c [Å ⁻¹]	1.2	1.3657668	1.3	0.9057668	1.25
α [Å ⁻¹]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c [Å]	9	9	9	9	9
γ [Å ⁻¹]	0.7120620	0.6591181	0.8484258	0.5529107	0.6432486

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	Fe-Fe	Fe-P	Fe-Zn	Fe-S	P-P
A_1 [eV]	4473.3895	9599.8545	9988.9107	9631.0477	2154.7208
A_2 [eV]	257.85484	181.61228	3323.1006	1812.6628	1928.5893
A_3 [eV]	469.53925	8955.2417	7615.1029	2213.0372	1172.2972
B_1 [eV]	1018.3367	7001.3689	5274.4579	140.76228	584.04476
B_2 [eV]	2100.9821	4665.9179	7281.1713	67.696076	1992.5455
B_3 [eV]	17.211744	59.653097	404.84805	78.101107	1984.2595
λ_{A_1} [eV]	4.2379756	4.7452457	4.2913607	4.5169754	3.0405661
λ_{A_2} [eV]	2.5503009	5.2125798	4.3849496	4.1168930	3.9388790
λ_{A_3} [eV]	8.2740549	4.6517950	4.9098330	4.2546095	3.0145210
λ_{B_1} [eV]	4.0408568	6.7209656	5.5908276	1.5196856	1.8845649
λ_{B_2} [eV]	4.0472177	6.9131422	5.8175881	4.8291844	4.4240274
λ_{B_3} [eV]	0.6204765	1.2565348	2.4822263	4.9996828	4.3105091
$n_1(i-j)$	3.2591887	4.6014878	8.6312215	1.5081319	1.7563647
$n_2(i-j)$	4.0722467	4.6014878	8.6312215	1.5081319	1.7563647
$\sigma(i-j)$	6.1246443	4.6014878	8.6312215	1.5081319	1.7563647
$n_1(j-i)$	0.7653632	1.4130937	5.4260988	2.5370092	1.3259807
$n_2(j-i)$	0.7748293	1.4130937	5.4260988	2.5370092	1.3259807
$\sigma(j-i)$	0.9913451	1.4130937	5.4260988	2.5370092	1.3259807
$p(j-i)$	2	2	2	2	2
$p(j-i)$	2	2	2	2	2
$g_1(i-j)$	0.5886740	2.0585973	2.1472851	1.8520587	2.7964755
$g_2(i-j)$	0.6466118	2.7937976	2.7588086	2.3842949	1.8413775
$g_1(j-i)$	1.0717638	2.7818017	2.7469436	1.4199921	1.3540146
$g_2(j-i)$	1.2809004	2.7911122	2.7448514	2.2497420	1.6519774
R_{e1} [Å]	2.5	2.3811328	2.5985934	2.3600336	1.8715950
R_{e2} [Å]	2.5	2.3023528	2.5179915	2.2014763	2.0465089
R'_{c2} [Å]	3.1216892	3.4	3.6	3.03	2.7388273
B'_c [Å ⁻¹]	1.2601626	1.25	1.2	1.45	1.2
α [Å ⁻¹]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c [Å]	9	9	9	9	9
γ [Å ⁻¹]	0.5915242	0.7104247	0.5220291	0.6389020	0.8642553

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	P-Zn	P-S	Zn-Zn	Zn-S	S-S
A_1 [eV]	1307.7103	6261.7971	7021.7905	6728.4865	8209.7893
A_2 [eV]	2513.3476	5605.7762	181.45625	6368.5176	2237.3531
A_3 [eV]	886.45065	497.20779	126.62126	1427.7311	128.09342
B_1 [eV]	152.58191	202.53889	874.82956	16.963225	2494.3194
B_2 [eV]	1218.4890	231.16100	1915.6517	125.00937	250.90441
B_3 [eV]	282.07747	105.21491	2.5912122	94.291141	62.090553
λ_{A_1} [eV]	6.4807780	3.9967587	3.4107621	4.0657012	3.7213523
λ_{A_2} [eV]	4.8627426	4.5476564	2.4198848	7.4937880	3.9552495
λ_{A_3} [eV]	6.6472982	3.6988452	4.1430744	3.8468244	2.9217054
λ_{B_1} [eV]	6.8410640	5.5707497	2.9800808	3.8208710	3.0667207
λ_{B_2} [eV]	7.8606240	1.6377181	2.9133808	1.7085561	3.8194707
λ_{B_3} [eV]	6.1710777	6.4367340	0.8479477	5.3606411	1.2347339
$n_1(i-j)$	7.8450927	1.0189521	1.5456818	1.2804972	2.7188622
$n_2(i-j)$	7.8450927	1.0189521	0.4328722	1.2804972	2.7188622
$\sigma(i-j)$	7.8450927	1.0189521	8.6898824	1.2804972	2.7188622
$n_1(j-i)$	5.3119311	2.5173906	0.7653632	5.6672719	0.9509782
$n_2(j-i)$	5.3119311	2.5173906	0.7748293	5.6672719	0.9509782
$\sigma(j-i)$	5.3119311	2.5173906	0.9913451	5.6672719	0.9509782
$p(j-i)$	2	2	2	2	2
$p(j-i)$	2	2	2	2	2
$g_1(i-j)$	1.6668568	2.2707485	1.6558071	1.4131535	1.7950755
$g_2(i-j)$	1.9835077	1.7694302	1.8260716	2.7970276	2.1538550
$g_1(j-i)$	1.1266851	2.6539809	1.0717638	1.9457758	1.4646629
$g_2(j-i)$	1.2353836	2.4258715	1.2809004	2.3701191	2.2699010
R_{e1} [Å]	2.3759987	2.0518011	2.8001335	2.3947696	2.0203152
R_{e2} [Å]	2.3652638	2.0575294	2.8941097	2.3187471	2.0440807
R'_{c2} [Å]	3.1216892	3.3	3.1216892	3.5	3.25
B'_c [Å ⁻¹]	0.9601626	1.4	1.2601626	1.45	1.4
α [Å ⁻¹]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c [Å]	9	9	9	9	9
γ [Å ⁻¹]	0.4014586	0.8858802	0.3269661	0.5441062	0.9252799

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

Table A-3: O-Fe-P-Zn-S interatomic potential: Parameters for three elements.

	p [\AA^3]	c	d	h
O-O-O/1	5.4070557	1.4868122	5.5084411	-0.9079948
O-O-O/2	2.7571048	0.3398634	5.0958489	-0.2092584
O-O-Fe/1	5.1371000	1.6098396	0.6222542	0.4575339
O-O-Fe/2	3.4219612	0.4052957	2.0159892	-0.4826335
O-O-P/1	0.6379188	0.6743347	1.2669820	0.7208227
O-O-P/2	2.3731933	1.5048488	0.0292752	-0.6803955
O-O-Zn/1	1.0005330	0.8249328	0.0431578	0.1548349
O-O-Zn/2	0.0168134	0.2548833	0.0132922	0.3210397
O-O-S/1	1.9898082	3.7125279	4.6572469	-0.0088537
O-O-S/2	5.6481187	0.3941450	0.2267171	0.1886181
O-Fe-O/1	6.2665513	7.1380947	3.9064629	-0.5049718
O-Fe-O/2	4.5324445	0.7187134	6.3146687	-0.4202358
O-Fe-Fe/1	2.9292235	3.1670543	2.4699062	-0.0543276
O-Fe-Fe/2	0.7926043	0.5076901	0.3321443	-0.3054584
O-Fe-P/1	0.8779338	0.0948228	1.0125299	-0.6837770
O-Fe-P/2	1.6158951	0.2066217	1.1100483	-0.9120548
O-Fe-Zn/1	4.1353040	0.9122787	6.7966129	0.0641377
O-Fe-Zn/2	1.2331737	0.0171374	0.0945833	-0.4647383
O-Fe-S/1	3.4203925	2.0182001	2.1631717	-0.3748459
O-Fe-S/2	2.1844054	0.1062142	1.5468311	-0.5959441
O-P-O/1	6.7828498	0.5441870	7.0883554	-0.3676953
O-P-O/2	6.9329202	4.5365986	2.9511271	0.1478818
O-P-Fe/1	6.5431705	6.7935420	7.5862171	-0.6549080
O-P-Fe/2	1.6843328	0.9954176	1.2662876	-0.4538911
O-P-P/1	0.9411669	1.5973912	0.8875454	-0.2034505
O-P-P/2	1.9426926	0.8361980	0.4205966	-0.9981955
O-P-Zn/1	3.7373605	2.3672512	2.6867172	-0.4160451
O-P-Zn/2	0.8124743	0.4380856	2.5994334	-0.4616743
O-P-S/1	5.0421587	0.9100414	1.4941148	-0.2261702
O-P-S/2	4.5002102	2.8541192	1.8712530	-0.6630828
O-Zn-O/1	5.0037457	8.4088866	4.5119750	-0.3616241
O-Zn-O/2	6.6505923	0.2504453	0.0986302	-0.3686001

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
O-Zn-Fe/1	4.1853202	5.8971934	6.0415638	0.1709393
O-Zn-Fe/2	1.8992086	0.3642164	1.2037180	-0.2239077
O-Zn-P/1	4.6448853	4.1633875	6.9027186	0.8717350
O-Zn-P/2	2.4397834	0.3533009	0.6543253	-0.6216591
O-Zn-Zn/1	2.9201995	7.4259603	3.6953494	0.5635610
O-Zn-Zn/2	0.1008585	0.2636955	0.2028354	-0.2599147
O-Zn-S/1	5.7397137	6.0411725	7.1731011	-0.9281373
O-Zn-S/2	2.4799147	0.1046076	1.9126351	-0.6282677
O-S-O/1	0.7154201	5.1192556	7.0256029	-0.4809542
O-S-O/2	6.5921524	4.4299931	4.0854421	-0.0540938
O-S-Fe/1	4.7166122	6.3348759	1.0336440	0.1258035
O-S-Fe/2	3.3311496	1.5028600	4.1597341	-0.6561643
O-S-P/1	1.3998336	2.8481081	4.0809009	-0.3557314
O-S-P/2	2.7084785	2.8672704	3.1663472	-0.5020919
O-S-Zn/1	2.4033287	5.2979658	4.2327336	-0.4099799
O-S-Zn/2	2.0094863	0.2379622	1.1940158	-0.6111244
O-S-S/1	5.0211934	4.2840214	1.7922263	-0.7476246
O-S-S/2	5.3521808	5.4419018	2.1761049	0.7443560
Fe-O-O/1	2.0009186	4.1869868	4.1050505	-0.8635895
Fe-O-O/2	5.2345819	2.1079947	1.4038878	0.2149364
Fe-O-Fe/1	3.5795247	1.9511969	1.4725562	-0.1287092
Fe-O-Fe/2	2.1592308	1.3104834	3.7961312	-0.6993581
Fe-O-P/1	1.1980875	0.4885875	6.3052516	-0.2994931
Fe-O-P/2	6.1952972	1.5597132	0.5899584	0.2219573
Fe-O-Zn/1	1.4411896	0.3046152	1.8947950	-0.2918225
Fe-O-Zn/2	2.4190297	3.3035757	5.1909234	-0.4997646
Fe-O-S/1	1.6115641	0.3522113	3.1789301	-0.5790663
Fe-O-S/2	2.2628672	2.9648174	3.2034874	-0.3506903
Fe-Fe-O/1	2.8499486	4.6543287	7.6889574	-0.7801525
Fe-Fe-O/2	4.3400485	3.9449091	1.3348791	-0.5611129
Fe-Fe-Fe/1	3.0874733	3.9105021	0	-0.9336272
Fe-Fe-Fe/2	4.2488877	1.5876266	0	-0.4838249
Fe-Fe-P/1	5.9558548	9.5468468	8.9690930	0.9102966
Fe-Fe-P/2	3.0312172	0.6491863	4.1742176	-0.3896026

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
Fe-Fe-Zn/1	4.8537518	1.0042367	0.0042960	-0.7543509
Fe-Fe-Zn/2	3.0535912	0.0012765	0.3096393	-0.2786038
Fe-Fe-S/1	0.6228323	4.4440759	4.1864365	-0.7376122
Fe-Fe-S/2	5.0721776	0.0924003	0.0178258	-0.2144972
Fe-P-O/1	0.2428227	0.0006501	0.0002905	0.4171652
Fe-P-O/2	5.7061113	8.0167115	2.5138869	0.2323346
Fe-P-Fe/1	1.4516011	0.1944609	1.3186230	0.0100034
Fe-P-Fe/2	5.3591410	3.1634720	6.0265464	-0.1793155
Fe-P-P/1	1.6959890	0.0575691	1.8148009	-0.2516594
Fe-P-P/2	2.4376572	3.3066430	5.2311042	0.2194173
Fe-P-Zn/1	1.8632635	0.0083083	0.1443790	-0.3722785
Fe-P-Zn/2	3.6520275	7.1848008	3.6314473	0.8505219
Fe-P-S/1	1.8477119	0.6105803	1.2582597	-0.5278747
Fe-P-S/2	0.7124088	3.6802282	2.0682961	-0.5013183
Fe-Zn-O/1	1.3446924	0.0113277	4.1021155	-0.4349379
Fe-Zn-O/2	2.7467803	3.8317948	3.5403419	-0.2067126
Fe-Zn-Fe/1	0.7927375	0.0003502	2.7212667	-0.2089494
Fe-Zn-Fe/2	1.0165444	4.3290979	3.5893372	0.2269204
Fe-Zn-P/1	0.2085885	0.2577520	0.0662835	-0.2882882
Fe-Zn-P/2	4.6284923	3.9430738	3.9218075	0.5034084
Fe-Zn-Zn/1	1.1792248	0.0005728	0.0018774	0.5580328
Fe-Zn-Zn/2	1.6809149	3.7387120	0.8802527	-0.4036166
Fe-Zn-S/1	2.7176589	0.3916087	1.4077890	-0.0347152
Fe-Zn-S/2	0.9518214	4.9487220	4.0301391	0.3448230
Fe-S-O/1	2.3523402	8.7284039	5.4156260	-0.3347356
Fe-S-O/2	0.8092376	5.2628130	0.7519165	0.1850838
Fe-S-Fe/1	1.3480567	1.8890874	5.9097471	-0.5396011
Fe-S-Fe/2	2.3533659	6.7990401	4.4191040	0.0077630
Fe-S-P/1	5.3267609	8.7010642	2.4160970	-0.2001944
Fe-S-P/2	2.4976040	0.1068412	2.1050609	-0.2957060
Fe-S-Zn/1	3.6541955	2.0561279	2.0377165	-0.2427599
Fe-S-Zn/2	2.0216457	0.4215927	2.0469435	-0.1396573
Fe-S-S/1	2.3838352	2.9287778	2.8625612	-0.4117038
Fe-S-S/2	6.8201120	0.2669603	0.9127639	-0.2733459

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
P-O-O/1	3.8581285	0.7756877	4.8538936	-0.4000993
P-O-O/2	0.4305353	1.2703913	1.2720384	-0.0216424
P-O-Fe/1	3.4686728	0.9172581	3.4421778	-0.3012885
P-O-Fe/2	2.3420906	9.5108256	7.1577169	0.5932960
P-O-P/1	0.8583539	0.2504294	2.6152114	-0.2274465
P-O-P/2	0.2219146	5.1251138	0.5800394	-0.2895974
P-O-Zn/1	4.8130414	0.3062054	1.5505950	-0.2986282
P-O-Zn/2	3.3658084	2.1035734	6.8032686	0.1036421
P-O-S/1	2.4326340	1.4731137	3.4921894	-0.5281252
P-O-S/2	4.8221095	5.3683298	4.1911300	0.3810146
P-Fe-O/1	2.3887847	8.8436679	9.9306758	-0.9784308
P-Fe-O/2	6.8406151	3.2099251	0.7470760	0.4419363
P-Fe-Fe/1	0.4001151	0.3442551	3.3311334	0.0499623
P-Fe-Fe/2	2.9494818	3.8698882	0.0700842	-0.5317548
P-Fe-P/1	1.3283337	4.5035504	2.4067818	0.1105034
P-Fe-P/2	2.3398284	0.9469282	0.2888201	-0.2922150
P-Fe-Zn/1	3.2505663	0.0075175	0.1093885	-0.3713892
P-Fe-Zn/2	6.0551011	1.3248652	1.1208661	-0.7312476
P-Fe-S/1	3.3466178	2.4275659	4.0975449	-0.0749740
P-Fe-S/2	1.4526030	3.7777498	2.5141957	-0.0828038
P-P-O/1	1.7722317	0.9841045	1.5047987	-0.6655017
P-P-O/2	1.1253886	0.2518185	1.9277114	-0.0413697
P-P-Fe/1	1.2186255	0.0008396	1.3417224	-0.2379769
P-P-Fe/2	0.0514760	0.9083481	1.7454171	0.6243856
P-P-P/1	3.9302907	0.7281942	0.6029867	0.0620131
P-P-P/2	4.0030968	3.3798626	8.2065594	-0.9436059
P-P-Zn/1	0.1291189	0.2503296	0.0025435	-0.1094525
P-P-Zn/2	3.7903166	0.9040368	1.6107874	0.0759352
P-P-S/1	2.6441761	0.0846333	2.5125222	-0.1703304
P-P-S/2	0.3905286	2.5143253	1.0394820	0.2146781
P-Zn-O/1	2.9060719	5.5848953	7.9798025	0.2367121
P-Zn-O/2	2.4649206	5.5544063	7.9191991	0.0656568
P-Zn-Fe/1	1.1838230	2.1831090	1.0362019	-0.7623556
P-Zn-Fe/2	3.1273434	4.8386942	3.7200975	0.5296390

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
P-Zn-P/1	4.6874612	3.6727708	7.9152236	0.6029973
P-Zn-P/2	4.1437094	6.1637875	4.7802660	-0.0348390
P-Zn-Zn/1	1.1806695	7.0834894	6.6208211	0.9185290
P-Zn-Zn/2	3.3556840	3.0058716	6.7821092	0.4758908
P-Zn-S/1	4.3771899	6.3757369	4.7253415	-0.2023270
P-Zn-S/2	0.5481462	4.7249881	7.7970603	0.2556454
P-S-O/1	4.8122971	0.2889682	3.3786209	-0.0653697
P-S-O/2	1.5270384	3.0189918	2.8544987	0.1031484
P-S-Fe/1	5.6982446	1.4530596	3.8877219	-0.7535893
P-S-Fe/2	2.1211901	0.9528444	5.9872502	-0.4877713
P-S-P/1	2.5075861	8.2119101	8.0931622	0.0544888
P-S-P/2	1.5646257	2.5825398	5.7051080	-0.5402823
P-S-Zn/1	5.9157821	6.2401399	4.1201821	-0.1127369
P-S-Zn/2	4.1204573	0.7136895	0.6665772	0.1475080
P-S-S/1	2.1496774	8.8724043	2.8100722	-0.2831643
P-S-S/2	2.2147399	2.4922136	7.6567495	-0.4414930
Zn-O-O/1	2.9646764	0.2505993	1.8588089	-0.4667963
Zn-O-O/2	0.2170187	0.2575786	0.0315784	-0.2028256
Zn-O-Fe/1	2.5250370	2.6991637	3.9471952	-0.4357602
Zn-O-Fe/2	3.1476150	1.0094989	4.9270976	-0.6695494
Zn-O-P/1	6.3771486	2.0532707	3.5673569	0.5307987
Zn-O-P/2	6.8267354	4.5805142	1.9785737	0.4514171
Zn-O-Zn/1	6.5781934	0.2535046	0.0177729	-0.1784013
Zn-O-Zn/2	0.1253548	0.4394885	0.0235164	0.8044426
Zn-O-S/1	5.1135026	3.9976539	1.1235818	-0.0042822
Zn-O-S/2	5.4802576	0.5132177	0.1250326	0.2213883
Zn-Fe-O/1	2.8647443	0.8721105	5.5932376	-0.4772864
Zn-Fe-O/2	3.8541396	6.1925449	6.1495266	0.7412161
Zn-Fe-Fe/1	3.5689360	0.0090188	0.0142692	0.4264238
Zn-Fe-Fe/2	6.4224495	0.3377391	0.6891834	-0.6508739
Zn-Fe-P/1	4.0024302	0.2765863	1.8900305	-0.5671335
Zn-Fe-P/2	6.8822428	5.6496617	9.1900021	0.5583379
Zn-Fe-Zn/1	0.2976758	0.0005191	0.7884152	-0.1426904
Zn-Fe-Zn/2	3.7734725	0.3983603	1.6984815	-0.2319531

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
Zn-Fe-S/1	2.8675494	0.2761522	0.4379452	-0.4601809
Zn-Fe-S/2	0.9786298	1.3974918	1.9346190	0.1843628
Zn-P-O/1	2.0963347	3.3449816	1.6951744	-0.5625183
Zn-P-O/2	3.6025754	2.0786419	3.1325896	0.4032567
Zn-P-Fe/1	3.4159458	3.2185453	5.7724611	0.2915805
Zn-P-Fe/2	3.3031937	1.2920587	3.7179549	0.4023836
Zn-P-P/1	3.3365013	7.3568785	1.7991039	0.0336659
Zn-P-P/2	4.9514015	1.7694201	4.1397280	-0.2795556
Zn-P-Zn/1	1.9935562	4.8393638	4.1537479	-0.3464762
Zn-P-Zn/2	1.7723838	4.9742443	5.9790914	0.5492287
Zn-P-S/1	4.7398199	8.9273697	3.5902880	0.9456046
Zn-P-S/2	5.4264047	2.3971234	5.3881781	-0.5611243
Zn-Zn-O/1	0.4388162	8.3541921	6.1153644	-0.3904403
Zn-Zn-O/2	3.7153347	0.3942628	0.1855365	0.0294300
Zn-Zn-Fe/1	2.3809082	0.0007064	0.0035420	0.0616389
Zn-Zn-Fe/2	5.7755798	5.3224236	8.7109981	-0.8940658
Zn-Zn-P/1	6.2756379	0.5839332	2.6441168	0.0380074
Zn-Zn-P/2	1.0180624	0.9933308	4.9701765	-0.0742750
Zn-Zn-Zn/1	3.7589212	0.2984564	0	-0.8947048
Zn-Zn-Zn/2	4.9339712	6.1532367	0	-0.1564590
Zn-Zn-S/1	5.3514002	1.2565922	2.3490825	-0.7944544
Zn-Zn-S/2	5.6167057	5.1334480	8.0732152	-0.7424235
Zn-S-O/1	0.8357686	0.0672192	1.9274076	-0.1410524
Zn-S-O/2	6.2598848	8.0789912	1.2760405	-0.6645314
Zn-S-Fe/1	2.2513709	2.9507011	4.5668869	-0.0457450
Zn-S-Fe/2	5.1590214	5.4680150	1.3800458	-0.3098850
Zn-S-P/1	2.1963727	4.4964492	4.7866484	-0.0921289
Zn-S-P/2	5.1290276	7.5126003	7.5487279	-0.0181630
Zn-S-Zn/1	3.0332325	0.0342039	3.9106815	-0.6556170
Zn-S-Zn/2	3.1823535	8.8455179	5.1240397	-0.7600154
Zn-S-S/1	1.2766430	0.0016519	2.3989337	-0.3769241
Zn-S-S/2	5.2726720	7.1732742	6.0116087	0.4951738
S-O-O/1	3.2725347	1.6272367	1.6567586	-0.4193253
S-O-O/2	2.7635929	3.2393127	9.4057642	0.5306957

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
S-O-Fe/1	2.1497504	4.7987640	4.7883053	-0.0094969
S-O-Fe/2	1.7545653	5.7301144	1.6637114	0.9522219
S-O-P/1	0.7928505	7.8933714	7.1627709	0.0564320
S-O-P/2	1.8021537	2.2133522	5.5258141	-0.4553459
S-O-Zn/1	3.1529150	0.6944564	0.6558096	-0.2561449
S-O-Zn/2	2.1291927	2.9639229	2.5698274	0.2296103
S-O-S/1	2.0827308	6.7925399	4.0410057	0.7960592
S-O-S/2	2.7744924	0.7885042	1.2625367	-0.5105143
S-Fe-O/1	3.0254315	8.3926110	5.5328373	-0.8020483
S-Fe-O/2	0.6256256	2.4021086	6.6351697	-0.8402168
S-Fe-Fe/1	3.0183622	0.6607067	0.9898742	0.4578778
S-Fe-Fe/2	1.6268929	0.6033166	0.5118777	-0.3076124
S-Fe-P/1	1.4179619	0.5972107	2.8723836	0.3055566
S-Fe-P/2	1.8489165	3.9663108	1.3847583	0.1530293
S-Fe-Zn/1	1.7625552	0.7184780	0.3642327	0.0937103
S-Fe-Zn/2	4.1885871	4.2874867	2.2964966	0.5059541
S-Fe-S/1	4.7284315	1.4609906	2.2530545	0.4348031
S-Fe-S/2	4.0689823	5.2956429	1.9692252	-0.8166022
S-P-O/1	2.3985646	3.5040926	2.7861236	-0.4810752
S-P-O/2	0.1868112	1.8885100	8.5644612	-0.6289939
S-P-Fe/1	3.3787392	1.0456312	4.6390712	-0.0095147
S-P-Fe/2	0.6558901	8.7134372	4.4944479	-0.4272202
S-P-P/1	2.1792784	2.4772645	3.0119833	-0.2283665
S-P-P/2	2.6487560	1.6495526	6.9205178	-0.2309216
S-P-Zn/1	1.2281285	0.5097726	0.5609215	0.0621969
S-P-Zn/2	5.7365336	5.6358032	1.5297775	0.0465240
S-P-S/1	3.5157697	0.4994876	1.1618981	-0.5954826
S-P-S/2	5.0143872	2.3972516	4.9639511	-0.5252053
S-Zn-O/1	3.8061436	0.2397201	2.2094360	-0.1431986
S-Zn-O/2	2.1584722	2.5858662	2.2252348	-0.2780425
S-Zn-Fe/1	0.8425552	0.0482518	0.3643408	-0.2075084
S-Zn-Fe/2	2.6850262	6.5682327	3.2613095	-0.5633183
S-Zn-P/1	1.1025381	0.4683404	3.1845267	-0.3037145
S-Zn-P/2	1.9531128	0.3197781	2.0518841	-0.1799125

付録 A O-Fe-P-Zn-S 系ポテンシャルパラメータ

	p [\AA^3]	c	d	h
S-Zn-Zn/1	1.1844993	0.1002786	1.6515164	0.0878222
S-Zn-Zn/2	2.4284045	0.1969277	1.4844141	-0.5271055
S-Zn-S/1	3.3231596	1.6351606	1.9003495	0.3502066
S-Zn-S/2	3.6124628	5.8160976	3.2450173	0.5418908
S-S-O/1	1.0931936	5.4245325	7.8921242	-0.4880730
S-S-O/2	2.0532785	4.4668152	1.1655543	-0.2075379
S-S-Fe/1	0.5331872	8.8267998	7.5511821	-0.9588051
S-S-Fe/2	3.6846070	0.5048997	7.9314781	-0.2403633
S-S-P/1	0.3176619	3.1181206	3.2419878	0.9788303
S-S-P/2	3.0436925	1.7810250	2.3871019	0.1084742
S-S-Zn/1	5.4219796	4.3452578	6.3990593	-0.9634370
S-S-Zn/2	2.3675151	0.4067025	1.1548016	-0.2078856
S-S-S/1	2.6976195	4.1963772	5.0505080	-0.2036063
S-S-S/2	2.4409112	1.7619720	0.2832219	-0.0738564

参考文献

- [1] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, “Global energy consumption due to friction in passenger cars,” *Tribol. Int.*, vol. 47, pp. 221–234, 2012.
- [2] 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.
- [3] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, K. Kato, “Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide,” *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 12, pp. 1538–1544, 2006.
- [4] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, K. Kato, “Formation Mechanism of a Low Friction ZDDP Tribofilm on Iron Oxide,” *Tribol. Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 211–216, 2007.
- [5] J. M. Martin, C. Grossiord, T. L. Mogne, S. Bec, S. tonck, “The two-layer structure of ZnDTP tribofilms Part I: AES, XPS and XANES analyses,” *Tribol. Int.*, vol. 34, pp. 523–530, 2001.
- [6] M. Crobu, A. Rossi, F. Mangolini, N. D. Spencer, “Tribochemistry of Bulk Zinc Metaphosphate Glasses,” *Tribol. Lett.*, vol. 39, pp. 121–134, 2010.
- [7] M. Crobu, A. Rossi, N. D. Spencer, “Effect of Chain-Length and Countersurface on the Tribochemistry of Bulk Zinc Polyphosphate Glasses,” *Tribol. Lett.*, vol. 48, pp. 393–406, 2012.
- [8] M. Ueda, A. Kadiric, H. Spikes, “On the Crystallinity and Durability of ZDDP Tribofilm,” *Tribol. Lett.*, vol. 67, no. 4, p. 123, Dec, 2019.
- [9] 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.
- [10] T. Onodera, J. M. Martin, C. Minfray, F. Dassenoy, A. Miyamoto, “Antiwear Chemistry of ZDDP: Coupling Classical MD and Tight-Binding Quantum Chemical MD Methods (TB-QCMD),” *Tribol. Lett.* 50:31–39, 2013.
- [11] J. E. Jones, “On the determination of molecular fields,” *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 106, No. 738, pp. 463–477, 1924.
- [12] M. I. Baskes, M. S. Daw, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Physical Review B*, Vol. 29, No. 12, p. 6443, 1984.
- [13] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, “A simple empirical N-body potential for transition,” *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, No. 1, pp. 45–55, 1984.
- [14] M. I. Baskes, “Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities,” *Physical Review B*, Vol. 46, No. 5, p. 2727, 1992.
- [15] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties,” *Phys.*

参考文献

- Rev. B, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [16] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, “ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- [17] S. Takamoto, T. Kumagai, T. Yamasaki, T. Ohno, C. Kaneta, A. Hatano, S. Izumi, “Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon,” *J. Appl. Phys.* 120, 165109, 2016.
- [18] T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai, “Development of a charge-transfer interatomic potential for Si/SiO₂ systems,” In *Extended Abstracts of International Conference on Computational Methods*, p. 75, 2004.
- [19] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, J. Eggebrecht, “Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, No. 17, pp. 8254–8282, 1999.
- [20] 小林森, “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,” 東京大学修士論文, 2020.
- [21] M. Yu, D. R. Trinkle, “Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 6, pp. 1–8, 2011.
- [22] C. F. Guerra, J. -W. Handgraaf, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, “Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD Methods for Charge Analysis,” *J. Comput. Chem.* 25,, 2004.
- [23] “LAMMPS Molecular Dynamics Simulator,” 2021.
- [24] “PHASE: First-principles Electronic Structure Calculation Program,” 2021.
- [25] M. Bionducci, G. Lichen, M. Musinu, G. Navarra, G. Piccaluga, 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.
- [26] E. Matsubara, K. Sugiyama, Y. Waseda, M. Ashizuka, 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.
- [27] B. Tischendorf, J. U. Otaigbe, J. W. Wiench, M. Pruski, B. C. Sales, “A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, 282, 147-158, 2001.
- [28] G. Navarra, A. Falqui, G. Piccaluga, 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.
- [29] J. Wiench, M. Pruski, B. Tischendorf, J. U. Otaigbe, B. C. Sales, “Review: the structure of simple phosphate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, 263&264, 1-28, 2000.
- [30] H. Inui, N. L. Okamoto, S. Yamaguchi, “Crystal Structures and Mechanical Properties of Fe–Zn Intermetallic Compounds Formed in the Coating Layer of Galvannealed Steels,” *ISIJ*

参考文献

- International, No. 9, pp. 1550–1561, 2018.
- [31] K. Varlot, J. M. Martin, C. Grossiord, R. Vargiolu, B. Vacher, K. Inoue, “A dual-analysis approach in tribochemistry: application to ZDDP/calcium borate additive interactions,” *Tribol. Lett.*, 6, 181-189, 1999.
- [32] J. M. Martin, “Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach,” *Tribol. Lett.*, vol. 6, pp. 1-8, 1998.
- [33] T. Onodera, T. Kuriaki, Y. Morita, A. Suzuki, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. D. Carpio, M. Kubo, C. Minfray, J. M. Martin, A. Miyamoto, “Influence of nanometer scale film structure of ZDDP tribofilm on Its mechanical properties: A computational chemistry study,” *Applied Surface Science*, 256, 976-979, 2009.
- [34] 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.
- [35] R. Heuberger, A. Rossi, N. D. Spencer, “XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition,” *Tribol. Lett.*, 25, 3, 185-196, 2007.
- [36] C. J. Hsu, et al., “Revealing the interface nature of ZDDP tribofilm by X-ray photoelectron spectroscopy and atom probe tomography,” *Ind. Lubr. Tribol.*, 72, 7, 923-930, 2020.
- [37] A. R. Lennie, S. A. T. Redfern, P. F. Schofield, D. J. Vaughan, “Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS,” *Mineral. Mag.*, 59, 677-683, 1995.
- [38] L. Ehm, F. M. Michel, S. M. Antao, C. D. Martin, P. L. Lee, S. D. Shastri, P. J. Chupas, J. B. Parise, “Structural changes in nanocrystalline mackinawite (FeS) at high pressure,” *J. Appl. Cryst.*, 42, 15-21, 2009.
- [39] N. Hamdadou, A. Khelil, J. C. Bernede, “Pyrite FeS₂ films obtained by sulphuration of iron pre-deposited films,” *Mater. Chem. Phys.*, 78, 591-601, 2003.
- [40] G. Simmons, F. Birch, “Elastic Constants of Pyrite,” *J. Appl. Phys.*, 34, 2736-2738, 1963.
- [41] D. Berlincourt, H. Jaffe, L. R. Shiozawa, “Electroelastic Properties of the Sulfides, Selenides, and Tellurides of Zinc and Cadmium,” *Phys. Rev.*, 129, 1009, 1963.
- [42] E. Chang, G. R. Barsch, “Pressure dependence of single crystal elastic constants and anharmonic properties of wurtzite,” *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1543-1563, 1973.
- [43] 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.

謝辞

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々からご指導およびご支援をいただきました。

泉教授には、研究に関する基本的な向き合い方から具体的な内容に至るまで、多くのことを学ばせていただきました。修士からは研究テーマを変更したことで修士論文を書き上げられるか不安でしたが、研究会や日々の相談の機会を通じて多大なご指導をいただき、無事に3年間の研究生活をやり遂げることができました。お忙しい中でも親身になってご指導いただき、誠にありがとうございました。波田野講師には、研究会や発表練習などの際に多くのご助言をいただきました。より一般的な視点からのご意見は非常に参考になり、研究に取り組む上で視野を広げる貴重な時間になりました。榎間助教には、私がMDのテーマに移ってからは研究に関して直接相談させていただく機会が多く、その度に的確なご助言をいただきました。特に修士2年に上がってからは度々気にかけてくださり、研究を進めるうえで大きな心の支えとなりました。ありがとうございました。

マツダ株式会社の宮内様、河口様、堀端様には、打ち合わせの際などに大変貴重なご意見を頂戴しました。普段の研究室内での議論とはまた異なるご意見やご指摘をいただき、その度に多くのことを勉強させていただきました。ありがとうございました。小林様には同じテーマの先輩としてご指導いただき、また就職なさってからも度々研究に関してご相談させていただきました。本テーマの研究に取り組む上で非常に多くのことを学ばせていただき、誠にありがとうございました。

研究室の秘書の皆様や先輩・同期・後輩のおかげで、3年間楽しい研究生活を送ることができました。ありがとうございました。

最後に、本研究および研究生活に関わっていただいた皆様に深甚の感謝を申し上げ、以上を私からの謝辞とさせていただきます。

以上

P. 1~P. 110 完

修士論文

37-206206 久米 一輝

指導教員 泉 聡志 教授