

修士論文

ZnDTP トライボフィルム形成のための原子間ポテンシャル
の高精度化と耐摩耗メカニズムの解明

37216222 岡澤 拓史

指導教員 波田野 明日可 講師

ZnDTP トライボフィルム形成のための原子間ポテンシャルの高精度化と耐摩耗メカニズムの解明

37216222 岡澤 拓史 指導教員：波田野 明日可 講師

Keywords: Tribofilm, Antiwear, Interatomic potential, Zinc metaphosphate, Molecule Dynamics

1 緒言

現在、世界的に環境問題に対する関心が高まっており、内燃機関自動車の摺動部における摩擦損失の低減が重要視されている。摺動部では潤滑油添加剤として ZnDTP が広く用いられており、滑り摩擦下でトライボフィルムを形成して耐摩耗性が発現することが経験的に知られているものの、そのメカニズムは未解明な部分が多い。その理由としては摺動面のナノスケールの現象をリアルタイムで追跡することが非常に困難であることが挙げられる。そのため、数値解析によるアプローチが期待されている。そこで本研究では、これらの時間・空間スケールを扱うことのできる古典分子動力学法 (MD) を用いて ZnDTP 由来トライボフィルムの耐摩耗メカニズムを解明することを目指す。トライボフィルムの摩擦 MD 計算のために開発された原子間ポテンシャルとしては小林[1]・久米[2]が作成したものがあるが、化学反応の再現や耐摩耗メカニズムの解明には至っていない。そのため、本研究ではポテンシャルの高精度化を実施し、トライボフィルムと自然酸化膜の界面における摩擦 MD 解析により、摺動中の構造変化・化学反応やそれらが耐摩耗性に与える影響について考察する。

2 計算手法

2.1 原子間ポテンシャル

本研究では以下のようなクーロン項・引力項・反発項からなる電荷移動型の高本一熊谷ポテンシャル[3]を用いた。電荷は Qeq 法により各ステップで系のエネルギーを最小化するように割り振られる。共有結合とイオン結合をバランス良く記述することのできる関数形となっている。

$$U = U_{coul} + U_{rep} + U_{cov} \quad (1)$$

2.2 ポテンシャル作成方法

高本一熊谷ポテンシャルの関数形には非常に多くのパラメータが存在する。そこで、対象の MD 計算において重要な構造を中心に様々な結晶・分子について、座標を入力値、第一原理計算 (特に DFT 計算) によって得られた凝集エネルギー・力・電荷を出力値として、その重み付き二乗誤差が最小になるようにパラメータを探索する。この際に用いる構造 (教師データ) は Fig. 1 に示すような①適用する MD 計算において重要な構造である target structure, ②多様な配位数・結合角を持つ人工的な構造である standard structure, ③メルトクエンチ法により作成したアモルファス構造である annealed structure に大別できる。これら 3 種類の教師データを用いることでロバスト性の高い原子間ポテンシャルが作成できると考えられる。

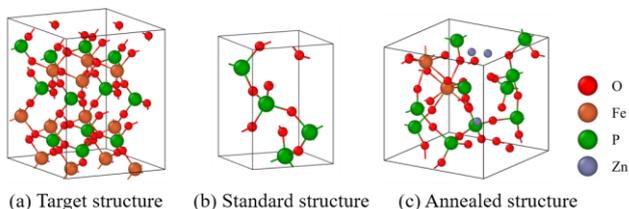


Fig. 1 Snapshot of structures used for potential fitting.

3 原子間ポテンシャルの高精度化

3.1 フィッティング方針

久米が作成したポテンシャルはリン酸鎖の状態の再現性がやや低いため、target structure として、DFT 計算で構造最適化した $(\text{PO}_3)_n$ やそれを NPT アンサンブルで振動させた構造、O-P-P 結合角を変化させた $(\text{PO}_3)_3\text{O}$ などの構造を追加した。また、滑り摩擦下で Fe/Zn 混合リン酸塩が生成されることが実験で確認されているため、これらの構造も追加した。また、パラメータの探索幅や重みなどの検討も行った。

3.2 フィッティング結果

得られた原子間ポテンシャルによる MD 計算と DFT 計算による凝集エネルギー・力・電荷の相関図をそれぞれ Fig. 2 に示す。本ポテンシャルはこれらの物性値について DFT 計算の結果を良く再現できている。

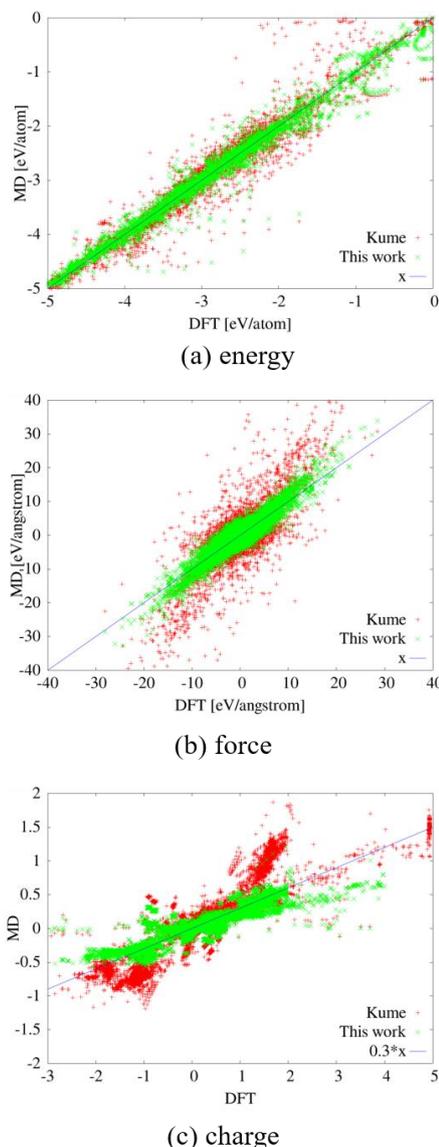


Fig. 2 Correlation chart of properties between Ab initio calculation, Kume's interatomic potential and our interatomic potential.

4 摩擦MD計算

4.1 トライボフィルムのモデル化

トライボフィルムのバルク中は長鎖リン酸を多く含むアルファスメラリン酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) を主成分とする。そこで、長鎖リン酸鎖をランダムに配置したのち圧縮することによって Fig. 3 に示すようなトライボフィルムを作成した。得られたモデルのネットワーク構造を評価するために、 PO_4 四面体同士をつなぐ酸素原子である BO (架橋酸素) とそれ以外の酸素原子である NBO (非架橋酸素) の比 (BO/NBO と、BO との結合数が i であるようなリン原子の数 (Q_i) をそれぞれ算出した。得られたモデルは配位数・結合角や Table 1 に示したネットワーク構造などについて実験値と非常に近い値であった。

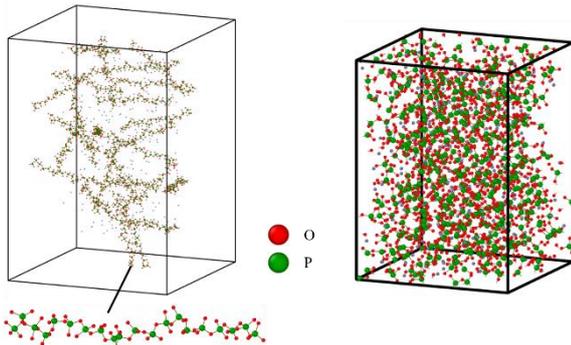


Fig. 3 Calculation model of ZnDTP tribofilm.

Table 1 Network structure between our interatomic potential, Kume's interatomic potential and experiment.

	This work	Kume [2]	Exp.
BO/NBO	0.454	0.386	0.45 ± 0.05 [4]
Q_i [mol%]			
Q_0	0.4	9.6	0.0 [5]
Q_1	12.2	25.4	10.3 [5]
Q_2	82.2	53.8	88.8 [5]
Q_3	5.0	11.0	0.9 [5]
Q_4	0.2	0.2	0.0 [5]

4.2 トライボフィルムと自然酸化膜界面の摺動解析

トライボフィルムと自然酸化膜の界面における摩擦現象を再現するために、4.1 で作成したトライボフィルムの上下を自然酸化膜で挟み、Fig. 4 に示すようなモデルを作成して摺動を行った。なお、自然酸化膜は結晶の酸化鉄 ($\text{c-Fe}_2\text{O}_3$) を、メルトクエンチ法を用いてアモルファス構造にすることで作成した。摺動中の様子を Fig. 5 に示す。界面近傍では Fe の傾斜構造及び Fe/Zn 混合リン酸塩が形成された。これは実験結果と一致するものであった。また、リン酸塩中では Fe は 3 価の陽イオンとなっており、Fe-O-P の配位数が 4 であることから、 FePO_4 が生成されていることが分かった。これは、極圧下で発生する以下のようなトライボケミカル反応が起きていることを示唆している。

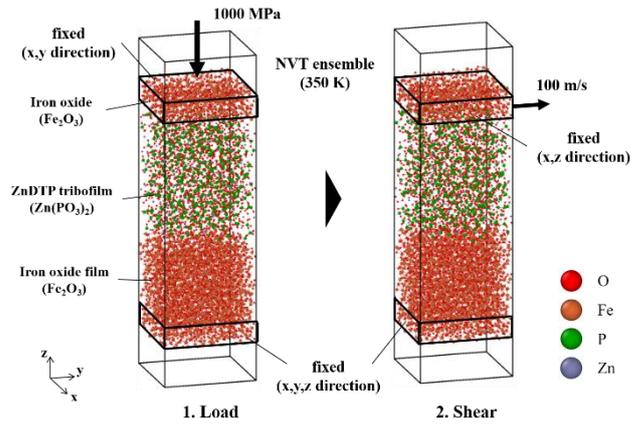
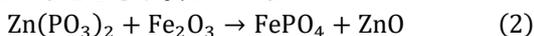


Fig. 4 Calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film.

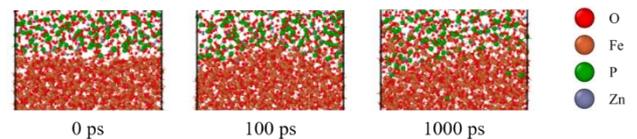


Fig. 5 Snapshot of interface model during shear.

トライボフィルムが犠牲的に滑ることで摩擦を防止しているという説が有力であるが、本研究では自然酸化膜が滑るという現象が見られた。これは本ポテンシャルで得られた自然酸化膜のせん断剛性が先行研究と比較して過剰に低くなっており、トライボフィルムのせん断剛性を上回っているためであると考えられる。よって、より現実に近い MD 解析のためには、弾性定数等の物性値もフィッティングの評価値に入れる必要がある。

5 結言

教師データやフィッティング手法の検討により、小林・久米が作成した原子間ポテンシャルを高精度化した。その結果、凝集エネルギー・力・電荷について、DFT 計算の結果を良く再現するポテンシャルが得られた。続いて、得られたポテンシャルを用いてトライボフィルムを作成し、BO/NBO や Q_i などの実験で得られているリン酸鎖の状態を良く再現した。また、トライボフィルムと自然酸化膜の界面を模擬した摺動解析を実施し、界面での Fe の傾斜構造や Fe/Zn 混合リン酸塩層の生成といったマクロ的な現象から、構造変化・化学反応といったミクロ的な現象に至るまで、実験結果と良く一致した。弾性定数等の物性値をフィッティングの評価値に加えることで、より高精度な MD 計算を行うことができると考えられる。

参考文献

- [1] 小林森, 東京大学大学院工学系研究科修士論文, 2020.
- [2] 久米一輝, 東京大学大学院工学系研究科修士論文, 2021.
- [3] S. Takamoto, et al., J. Appl. Phys., 120, 165109, 2016.
- [4] M. Crobu, et al., Tribol. Lett., vol. 39, pp. 121–134, 2010.
- [5] B. Tischendorf, et al., J. Non-Cryst. Solids, 282, 147–158, 2001.

目次

目次	1
図目次	4
表目次	7
第1章 序論	8
1.1 背景	8
1.2 先行研究	10
1.2.1 トライボフィルムの組成及び形成過程に関する研究	10
1.2.2 トライボフィルムの耐摩耗性に関する研究	11
1.3 目的	12
1.4 論文の構成	13
第2章 計算手法	14
2.1 第一原理計算	14
2.1.1 密度汎関数理論	14
2.1.2 Kohn-Sham 方程式の導出とその計算方法	14
2.1.3 擬ポテンシャル法	18
2.1.4 その他の計算条件	18
2.2 古典分子動力学法	18
2.2.1 計算方法	18
2.2.2 物性値の算出	19
2.2.3 古典 MD における電荷の扱い	19
2.2.4 古典 MD におけるクーロン項の扱い	20
2.3 古典 MD における原子間ポテンシャル	21
2.3.1 ポテンシャルの基本的な考え方	21
2.3.2 LJ ポテンシャル	22
2.3.3 BMH ポテンシャル	23
2.3.4 EAM ポテンシャル	24
2.3.5 Tersoff ポテンシャル	25
2.3.6 高本-熊谷ポテンシャル	28
2.3.7 ポテンシャルパラメータの探索範囲	32
2.4 ポテンシャル作成方法	35
2.4.1 ポテンシャル作成の概要	35
2.4.2 DFT から MD への値の変換	36
2.4.3 パラメータの探索手法	37
2.4.4 評価関数	38

2.4.5	教師データ	39
2.4.6	フィッティング指針及び注意点	43
第3章	原子間ポテンシャルの高精度化	45
3.1	フィッティング方針	45
3.1.1	O-Fe系教師データの検討	45
3.1.2	O-P-Zn系教師データの検討	46
3.1.3	O-Fe-P-Zn系教師データの検討	48
3.1.4	ポテンシャルパラメータの探索幅及び上限下限	49
3.2	フィッティング結果	50
3.2.1	O-Fe系	50
3.2.2	O-P-Zn系	55
3.2.3	O-Fe-P-Zn系	60
3.2.4	配位数依存性	64
3.2.5	角度依存性	68
3.2.6	他ポテンシャルとの比較	71
3.3	フィッティング総括	72
3.3.1	総括と高精度化・拡張性への指針	72
3.3.2	得られた知見	73
第4章	摩擦MD計算	75
4.1	トライボフィルムのモデル化	75
4.1.1	リン酸ネットワークの構造評価	75
4.1.2	配位数計算	78
4.1.3	長鎖メタリン酸亜鉛モデルの検討	78
4.1.4	結果と考察	79
4.1.5	総括	84
4.2	自然酸化膜のモデル化	85
4.3	界面摺動解析	86
4.3.1	計算モデル	86
4.3.2	結果と考察	87
第5章	結論	95
5.1	総括	95
5.2	今後の課題	95
5.2.1	ポテンシャル作成	95
5.2.2	教師データ作成	95
5.3	今後の展望	96
	参考文献	97

謝辞	102
Appendix A フィッティングパラメータ	104
Appendix B 鎖状分子の作成方法	112
Appendix C 配位数の計算とその高速化	114

目次

Figure 1 Stribeck curve.....	9
Figure 2 Molecular structure of ZnDTP.....	10
Figure 3 Suggested schematic of tribofilm.	11
Figure 4 Image of 2body wear and 3body wear.	12
Figure 5 Shape of cutoff function.	26
Figure 6 Definition of angle i-j-k.....	27
Figure 7 Shape of the angle-dependent term function.	27
Figure 8 Shape of bond order function.	30
Figure 9 Shape of function f_q	31
Figure 10 Shape of cutoff function.	32
Figure 11 Snapshot of an example of target structures.	40
Figure 12 Snapshot of one-component standard structure.	41
Figure 13 Snapshot of two-component standard structure.....	41
Figure 14 Snapshot of an example of annealed structures.	42
Figure 15 Image of teacher data in phase space.....	43
Figure 16 Snapshot of standard structures for O-Fe potential fitting.....	46
Figure 17 Snapshot of target structures for O-P potential fitting.....	47
Figure 18 Snapshot of standard structures for O-P potential fitting.....	47
Figure 19 Snapshot of target structures for O-Fe-P-Zn potential fitting.....	49
Figure 20 Energy correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe system. (upper: This work, lower: Kume).....	51
Figure 21 Force correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe system. (upper: This work, lower: Kume).....	53
Figure 22 Charge correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe system. (upper: This work, lower: Kume).....	54
Figure 23 Energy correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume).....	57
Figure 24 Force correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume).....	58
Figure 25 Charge correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume).....	59
Figure 26 Energy correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume).....	61

Figure 27 Force correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)	62
Figure 28 Charge correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume).....	63
Figure 29 Energy comparison of O-Fe structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.....	65
Figure 30 Energy comparison of O-Zn structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.....	65
Figure 31 Energy comparison of O-P structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.....	66
Figure 32 Snapshot of PO ₃ molecules of pyramidal and planar.....	67
Figure 33 Energy comparison of PO ₃ molecules of pyramidal and planar among DFT calculation, our interatomic potential, and Kume's interatomic potential.	67
Figure 34 Fe-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.9 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	68
Figure 35 O-P-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	69
Figure 36 O-P-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} using Kume's interatomic potential.....	69
Figure 37 P-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	69
Figure 38 O-Fe-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	70
Figure 39 O-P-Fe bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.9 \text{ \AA}$ and variable r_{ik}	70
Figure 40 Energy comparison of Fe ₂ O ₃ and Zn(PO ₃) ₂ among DFT calculation, our interatomic potential, BMH potential, and experiment.	71
Figure 41 Comparison of the contribution of Coulomb and non-Coulomb terms to energy of Fe ₂ O ₃ and Zn(PO ₃) ₂ between our interatomic potential and BMH potential.	72
Figure 42 Comparison of angular dependence of energy between our interatomic potential and DFT calculation.....	74
Figure 43 Bridging oxygen and non-bridging oxygen in the phosphate chain structure.	76
Figure 44 Q _i terminology for different structures in zinc metaphosphate.....	76
Figure 45 Relationship between ZnO ratio and Q _i terminology by theory.	77
Figure 46 Overviews of initial state (left) and final state (right) of tribofilm.	79
Figure 47 Time history of Q _i fraction.	80
Figure 48 Snapshot of change in state of phosphate chain during press.....	82
Figure 49 Energy comparison of parts of phosphate chain structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.	82
Figure 50 Correlation between Q ₃ and O/P ratio in phosphate glass.	83
Figure 51 Bond angle distributions of O-P-O and P-O-P in our model.	84

Figure 52 Bond angle distributions (BAD) (a) within the PO ₄ tetrahedron and (b) between PO ₄ tetrahedra. [60].....	84
Figure 53 Overview of iron oxide calculated by melt&quench method.	85
Figure 54 Overview of calculation model for sliding simulation of the interface between tribofilm and iron oxide.	87
Figure 55 Snapshot of model after 0 ps, 100 ps, 300 ps, 1000 ps, and 3000 ps sliding.....	88
Figure 56 Trajectory of atoms in model after 100 ps sliding.	89
Figure 57 Atom distribution after sliding.....	90
Figure 58 Enlarged view of the interface after sliding.....	90
Figure 59 Time history of Q _i fraction.....	91
Figure 60 Charge distribution of each atom after sliding.....	92
Figure 61 Trajectory of atoms in model after 100 ps sliding calculated by Kume's interatomic potential.	93
Figure 62 Overview of structure above (tribofilm) and below (iron oxide) initial interface after sliding.....	93
Figure 63 Snapshot of PO ₃ polymer.....	112
Figure 64 Image of how to put the vector v ₃	112
Figure 65 Definition of a,b,c,d vector in PO ₄ tetrahedron.	113
Figure 66 Definition of cutoff distance for calculating coordination number.....	114
Figure 67 Image of binary search on one-dimensional space.	115
Figure 68 Image of binary search on three-dimensional space.....	115

表目次

Table 1 Characteristics of each potential.	22
Table 2 Single parameters of Takamoto-Kumagai potential.	33
Table 3 Double parameters of Takamoto-Kumagai potential.....	33
Table 4 Triple parameters of Takamoto-Kumagai potential.....	34
Table 5 Values of energy shift.	36
Table 6 Relationship among structure, coordination, and bond angle.	42
Table 7 Matrix of correspondence between coordination number and structure in the O-Fe system.	46
Table 8 Matrix of correspondence between coordination number and structure in the O-P system.	48
Table 9 Matrix of correspondence between coordination number and structure in the O-Zn system.	48
Table 10 Cohesive energy of bccFe by DFT calculations using various functionals and experiments.	52
Table 11 Bader charge of Zn(PO ₃) ₂	55
Table 12 Bader charge of Zn(PO ₃) ₂ using all electron.	56
Table 13 Cutoff distances for calculating coordination number.....	78
Table 14 Comparison of properties of tribofilm between our model and experimental data.	80
Table 15 Comparison of properties of tribofilm between our model calculated by press and melt&quench, and experimental data.....	81
Table 16 Comparison of properties of Iron oxide (α-Fe ₂ O ₃) among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and experimental data.....	86
Table 17 Coordination number of Fe-O-P and Fe-O after sliding.....	92
Table 18 Comparison among elastic constant of tribofilm and iron oxide before and after sliding.....	94
Table 19 Single parameters of O-Fe-P-Zn interatomic potential.	104
Table 20 Double parameters of O-Fe-P-Zn interatomic potential.....	105
Table 21 Triple parameters of O-Fe-P-Zn interatomic potential.....	107

第1章 序論

1.1 背景

近年，世界的に環境問題に対する関心はますます高まっており，例えば 2015 年には国連サミットで加盟国の全会一致で採択された「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ[1]」に記載された SDGs (Sustainable Development Goals) の目標 13 では，気候変動への対策について言及されており，各国で二酸化炭素排出削減などの取り組みがなされている．先進国における二酸化炭素排出量のうち，自動車等の輸出機器が占める割合は実に 4 割にも上る[2] ことから，現在自動車業界では，CASE と呼ばれる 100 年に一度の大変革期を迎えており，内燃機関自動車から電気自動車 (EV) への移行 (CASE の E:Electric (電動化) に当たる) が推進されている．しかしながら，依然として現在使用されている自動車の大多数は内燃エンジン車である．これらの内燃機関では，ガソリン等の燃料の燃焼により熱エネルギーを運動エネルギーに変換されるが，その熱効率はわずか 4 割程度にとどまっており，さらに取り出された機械エネルギーのうち 4 割は摩擦損失として消費される[3]．それゆえ，二酸化炭素排出の抑制のためには，内燃機関の摺動部における摩擦損失をいかに低減するかが非常に大きいウエイトを占めているということが伺えるだろう．

さて，内燃機関の摺動部では通常潤滑油が用いられ，潤滑油の物性・摺動条件と摩擦係数の関係は一般に Fig1 に示すような Stribeck 曲線[4]として知られている．このグラフの横軸は Hersey 数と呼ばれる無次元数であり，粘性 η ・摺動速度 V ・荷重 P として $\frac{\eta V}{P}$ と定義される．また，Hersey 数の大きさによって境界潤滑 (Boundary lubrication)・混合潤滑 (Mixed lubrication)・流体潤滑 (Hydrodynamic lubrication) といった 3 つの領域に区分できる．境界潤滑は表面粗さに対して油膜がごく薄い領域であり，部品間で激しく接触して高摩擦となる．混合潤滑は油膜が表面粗さと同等の厚みの領域であり，低摩擦となる．流体潤滑では油膜が表面粗さに対して十分に大きいため，油膜由来の摩擦が生じるものの，部品間の摩耗は発生しない．境界潤滑では部品間で真実接触面同士の接触が発生し，潤滑油の粘性よりも界面での機械的・化学的現象が支配的となるため，潤滑油のみではもはや摩擦特性を制御できない．そのため，潤滑油に対して 1-2 割ほど添加剤を加えることで，この接触面に対し低摩擦化や低摩耗化・酸化防止などの働きかけを促すのが一般的である．

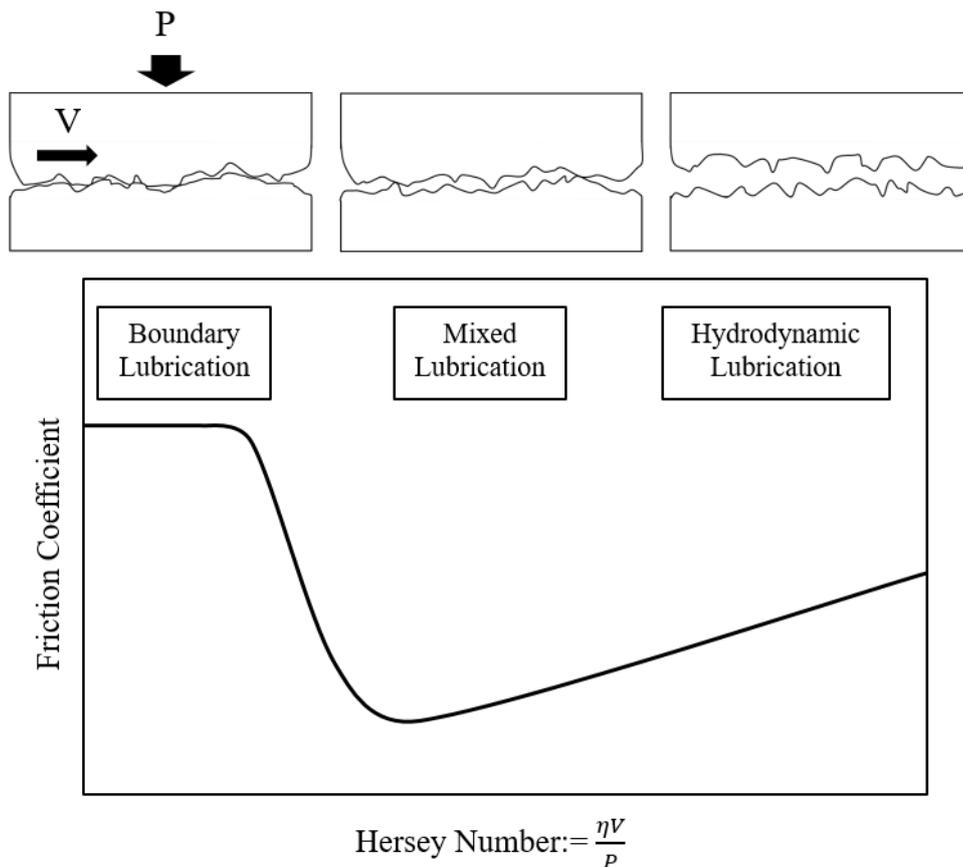


Figure 1 Stribeck curve.

潤滑油添加剤として良く用いられているものとして、Fig2 に示すようなジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zinc Dialkyldithiophosphates: ZnDTP）がある。ZnDTP は 1930 年代に導入されて以来、コストや効果の面からそれに匹敵する耐摩耗剤は未だ発見されておらず、現在でもほぼ全てのエンジンオイルに利用されている。ZnDTP を含む潤滑油添加剤の摺動時特性として、滑り摩擦により界面にトライボフィルムを形成し、耐摩耗性低減が発現することが経験的に知られている。しかしながら、トライボフィルムの形成過程や作用機構、それらが耐摩耗性に与える影響は未解明な部分が多い。これらについては次節以降で詳細を説明する。以下では、特に断りなくトライボフィルムといった場合、ZnDTP によって形成された（ZnDTP 由来）トライボフィルムを指すものとする。

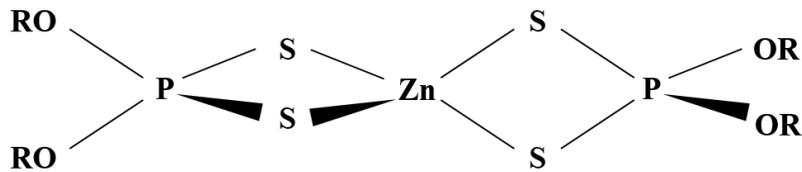


Figure 2 Molecular structure of ZnDTP.

1.2 先行研究

1.2.1 トライボフィルムの組成及び形成過程に関する研究

トライボフィルムの組成については様々な研究がなされてきた。2001年のMartinによる研究[5]では、酸化鉄上に形成されたトライボフィルムは2層構造であり、上部は主に長鎖ポリリン酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) で厚さ 10 nm 程度、バルク層は Fe/Zn 混合短鎖ポリリン酸鎖で硫化亜鉛 (ZnS) や酸化亜鉛 (ZnO) を含む濃度勾配があり、厚さ 100 nm 程度であることが観察された。また、2006年のItoによって行われたTEMによる観察[6]では、Fig3に示すように酸化鉄上に 30-130 nm のトライボフィルムが形成され、それは3層構造から成ること、最下層は厚さ 10-30 nm 程度で、Zn,Fe,S,P,O の勾配組成からなること、及び Zn,S のピークが最下層に存在し、これは鉄の場合と比較して酸化鉄に特有のものだったことが示された。

一方で、トライボフィルムの形成過程については、実際に摺動面を観察することは困難であることから、トライボフィルムの組成などの性質や熱反応との類推によって推測されているに過ぎない。2007年にItoら[7]は実験的解析を踏まえて以下のような形成過程を提案した。まず室温では ZnDTP 分子が酸化鉄表面に吸着する。60°C以上で ZnDTP 分子が分解し Zn^{2+} が遊離して酸化鉄表面のカチオン欠陥に吸着する。一方 DDP は DDP 中の硫黄と酸化鉄中の酸素は結合しない。よって、表面に亜鉛リッチで硫黄を含まない吸着層が生まれる。摺動中は機械的な混合により Zn^{2+} と Fe^{2+} の陽イオン交換が促進され、遊離した Fe^{2+} がトライボフィルム中に放出されて DDP と結合して FeS_2 が生成されると推測される。DDP の硫黄は Zn^{2+} とも反応して ZnS を形成する。また、混合により S/O 交換反応が起こり ZnO ができる。また、この過程でポリリン酸やポリチオリン酸も生成される。

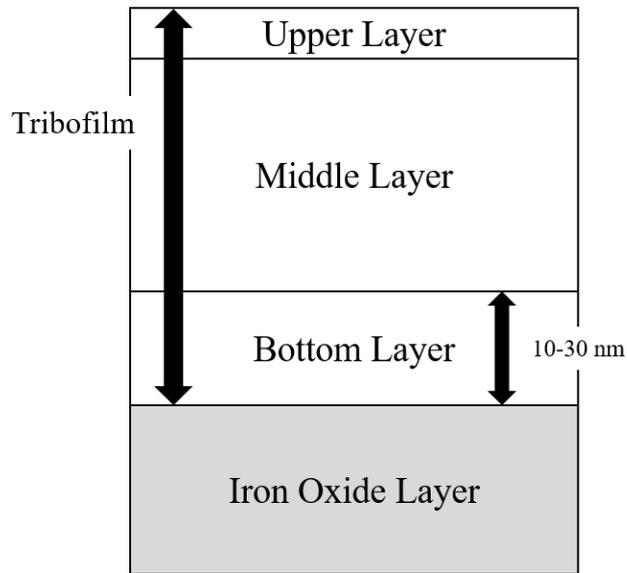
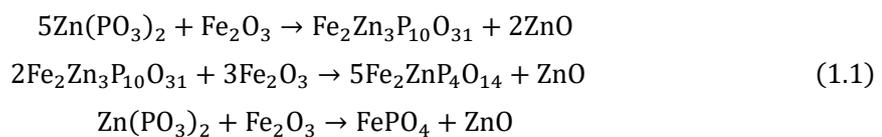


Figure 3 Suggested schematic of tribofilm.

1.2.2 トライボフィルムの耐摩耗性に関する研究

耐摩耗性に関しては Onodera らによって研究が進められている。Onodera[8]は古典 MD 及び有限要素法により、トライボフィルムと自然酸化膜のトライボケミカル反応が力学特性に与える影響を調べ、界面で生じる Fe/Zn 混合リン酸は Fe 原子の混入により膜を硬質化し剥離しやすくするものの、その連続的な傾斜構造によって膜自身が強固に接着され、膜自身の剥離が予防されることを示唆した。一方、Ueda らの研究[9]によると、トライボフィルムは摩擦の初期段階では鋼鉄基板に近い部分のみがナノ結晶であり、その外側のアモルファス構造の部分は摺動により容易に除去される。しかし、長時間の摩擦によって全領域がナノ結晶となり、膜の耐久性が上昇することを示した。また、XPS 分析では、摩擦が進むと最外層のポリリン酸構造が、長鎖（メタリン酸・ポリリン酸）から短鎖（オルトリン酸）へと変化することを確認した。さらに EDX 分析により、この変化がトライボフィルムのバルクへの鉄カチオンの拡散によって促進されること、すなわち解重合が発生していることが示された。

一方で HSAB 則に基づけば、トライボフィルム中の硬質塩基である PO_4^{3-} と硬質酸である Fe^{3+} は優先的に反応し、除去される酸化物の量によって以下の 3 種類の反応が起こる。Minfray らによると、これらの反応のうちリン酸鎖の短鎖化は 2 番目の式の解重合反応によって起こる。



さて、摩擦のなじみ過程などで排出される酸化被膜由来の摩耗粉は基板よりも硬質であり、Fig4 に示すような三元アブレシブ摩耗を引き起こすことが知られている。Martin[10]はトライボフィルムがこの氧化物摩耗粉を何らかの方法で消化しているという説を提唱し、実験により ZnDTP 無添加では氧化物の硬質摩耗粉が原因で三元アブレシブ摩耗が発生することを示唆した。この「摩耗粉の消化」現象について、Onodera[11]は古典 MD 計算及びハイブリッド量子/古典 MD 計算により、リン酸膜がトライボケミカル反応によって摩耗を引き起こす原因となる硬質な氧化物粒子を自身に取り込み、結果として硬質粒子が接触面から排除されるという摩耗防止メカニズムを提案した。

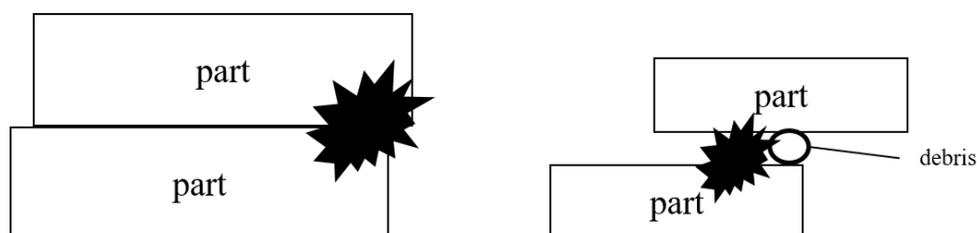


Figure 4 Image of 2body wear and 3body wear.

以上が現在知られている耐摩耗性に関する知見であるが、数値解析による手法の妥当性の確認が不十分である。例えば、Onoderaらは後述する通り固定電荷の簡易的なポテンシャルを用いて MD 計算を行っており、実際の化学反応の再現には至っていない。そのため、耐摩耗メカニズムを解明できているとは言い難い。

1.3 目的

本研究の目的は、ZnDTP 由来トライボフィルムの耐摩耗メカニズムを解明することである。耐摩耗メカニズムには摺動によるトライボフィルムの組成・構造の変化が深く関わってくると考えられるが、実験的解析ではこれらのナノスケールの現象をリアルタイムで追跡することは非常に困難であるため、数値解析によるアプローチが有望であると考えられる。そこで本研究では、構造・組成変化を再現可能かつ現実的な計算コストで解析可能である古典 MD 法を用いて摺動中の様子を再現することを目指す。また、古典 MD では所望の現象を再現できる原子間ポテンシャルの選択あるいは作成が重要である。トライボフィルムの摺動解析のための原子間ポテンシャルは小林[12]・久米[13]が作成したものがあある。しかしながら O-Fe 系と O-P-Zn 系の構造の電荷のフィッティング方針が統一されておらず、酸化鉄中の酸素とリン酸中の酸素が異なる電荷を取るなどの矛盾が生じている。それゆえ、化学反応が適切に再現できていない。また、久米が作成したトライボフィルムのモデルは実際のリン酸鎖のネットワーク構造の定量的な再現には至っていない。したがって、摺動中のトラ

イボフィルムの構造変化については再現性が低いと考えられる。そこで、本研究では小林・久米が作成した原子間ポテンシャルを改良し、構造変化や化学反応を再現可能なポテンシャルの開発も実施する。

1.4 論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章「序論」では、本研究の背景と関連する先行研究、それらを踏まえた本研究の目的について述べた。

第2章「計算手法」では、本研究で使用する計算手法である第一原理計算、古典分子動力学法とポテンシャル開発手法について述べる。

第3章「O-Fe-P-Zn系ポテンシャルの高精度化」では、小林・久米が作成した古典分子動力学法のための原子間ポテンシャルを統合して高精度化を図り、得られたポテンシャルの特徴を考察する。

第4章「硫黄非含有モデルの摩擦MD計算」では、第3章で作成したポテンシャルを用いてトライボフィルムと自然酸化膜の界面を模擬したモデルでMD計算を実施し、摺動中の構造・組成変化とそれらが耐摩耗性に与える影響について考察する。

第5章「結論」では、本研究における総括および今後の課題および展望について述べる。

第2章 計算手法

この章では、教師データの作成や作成したポテンシャルの妥当性確認に用いた第一原理計算、ポテンシャルの作成に用いたパラメータの探索手法、摩擦解析に用いた古典分子動力学法について説明をする。なお、第一原理計算は第一原理電子状態計算オープンソフトウェアである PHASE[14]を、ポテンシャルパラメータの探索は高本[15]が開発した Python のプログラムを、古典分子動力学計算は分子動力学オープンソースソフトウェアである LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [16]を使用した。

2.1 第一原理計算

2.1.1 密度汎関数理論

第一原理計算 (Ab initio calculation) は、基礎物理定数以外の実験値に依存しない量子力学の基本法則に基づいた計算手法であり、結晶構造パラメータ・電子構造・スピン状態などの様々な物性情報を得ることができる。第一原理計算には、多体問題を一体問題に帰着させて解く HF (Hartree Fock) 法や系の物理量は基底状態の電子密度の一義に決まる汎関数であるという密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) などがある。オーダーN 法など計算量を落とす試みもなされているが、一般的に計算量は $O(N^3)$ ~であり、現在の計算資源では数十~数千原子程度の系が対象となる。本節では特に Kohn-Sham 法による密度汎関数理論について説明する。

2.1.2 Kohn-Sham 方程式の導出とその計算方法

ここでは、量子力学の非相対論的な基礎方程式であるシュレディンガー方程式からスタートする。なお、原子番号が大きい元素は特殊相対論効果が無視できないため、Dirac 方程式を解くことになる。

K 個の原子核および N 個の電子からなる系において、シュレディンガー方程式は次のように表せる。ただし、簡単のためスピンは考慮していない。

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \nabla_i^2 + \sum_{n=1}^K \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \right) \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n<m}^K \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (2.2)$$

(2.2)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、原子核を構成する陽子や中性子の質量は電子の質量の 1800 倍以上であり、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。この近似は **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り、原子核の寄与は外部の場として記述できる。**Born-Oppenheimer** 近似により、式(2.1),(2.2)は下のように表される。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (2.3)$$

ただし、 V_{ext} は原子核から受ける電場（外部ポテンシャル）である。電子の運動については上記の波動方程式を解く必要があるが、波動関数は全電子の位置を引数にもち、 $3N$ 次元の関数となるため、計算量は $O(a^{3N})$ 程度（ a は定数）であり、原子数に対して爆発的に計算コストが上昇するため、実用的ではない。そこで、系の電子密度 $n(\mathbf{r})$ があらかじめ与えられているとして、電子密度から諸物理量を求めることを考える。実は、エネルギーの零点の取り方を除けば基底状態の電子密度と外部ポテンシャルは一対一に対応する。また、いかなる外部ポテンシャルに対しても成り立つ電子密度のエネルギー汎関数 $E[n(\mathbf{r})]$ が存在する。これらはそれぞれ **Hohenberg-Kohn** の第一定理・第二定理と呼ばれる。これにより、以下のように電子密度を全空間で積分すると全電子数になるという拘束条件下でのエネルギー汎関数の最小化問題に帰着できる。

$$\text{minimize } E[n(\mathbf{r})], \text{ subject to } \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.4)$$

ここで、全エネルギー汎関数を以下のように 4 項に分解する。

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

第 1 項 $T[n(\mathbf{r})]$ は運動エネルギー汎関数、第 2 項は古典的な電子相互作用によるエネルギー汎関数である。しかしながら、これらの項のうち $T[n]$ と $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ は厳密な表式が知られておらず、 $T[n(\mathbf{r})]$ に LDA 近似（後述）を施すと非常に精度が低くなることが知られている

（Thomas-Fermi モデル）。そこで、Kohn と Sham は電子間相互作用のない仮想的な系（Kohn-Sham の補助系）における運動エネルギー汎関数 $T_s[n(\mathbf{r})]$ を導入して、

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E'_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

とした。ここで、 $T_s[n(\mathbf{r})]$ は相互作用がないことから各々の電子の運動エネルギーの和で表すことができ、

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

となる。また、 $E'_{XC}[n(\mathbf{r})]$ は交換相関汎関数と呼ばれ、実際の系の運動エネルギーと補助系の運動エネルギーとの差分項 $T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]$ や複雑な電子相互作用などが含まれ、式(2.6)の右辺第 1,2,4 項に含まれない全ての相互作用がこの項に押し付けられている。これにより、全エネルギー汎関数は、以下のように書ける。

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ + E'_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

さらに、電子密度 $n(\mathbf{r})$ も各々の波動関数の寄与の和として以下のように書けると仮定する。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

ただし、 ϕ は規格化されており、

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

を満たしているものとする。これを用いて全エネルギー汎関数をさらに書き下すと、

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \int \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ + E'_{XC}[n(\mathbf{r})] + \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

式(2.11)を解くために Lagrange の未定乗数法を用いる。ただし、規格化条件により、上々式の N^2 個の拘束条件を満たす必要がある。未定乗数 μ_{ij} を導入して、

$$F[n(\mathbf{r})] = E[n(\mathbf{r})] - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \quad (2.12)$$

とおくと、 ϕ_i^*, ϕ_i, μ (for each i)に対する $F[n]$ の変分が全て0になれば良いので、例えば式(2.11)の右辺第1項、

$$\sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

の項の ϕ_k^* に関する変分を考えると、 $i = k$ の項のみ残り、

$$\int \delta\phi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.14)$$

これが任意の $\delta\phi_k^*(\mathbf{r})$ に関して成り立たなければならないので、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\phi_k(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.15)$$

となる。式(2.11)の残りの項もほぼ同じ形であり、結局、

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\phi_k(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq k)} \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq k)} \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E'_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}\phi_k(\mathbf{r}) \\ & + V_{ext}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_j \mu_{kj}\phi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

と書ける。ただし、

$$\frac{\delta E'_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E'_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E'_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}\phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

である。 μ_{kj} は対称行列となるので対角化して整理すると、以下のような N 本の方程式を得る。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E'_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}\right]\phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k\phi_k(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

これこそが Kohn-Sham 方程式であり、左辺の大括弧内の各項はそれぞれ、原子核の運動エネルギー、外場が作る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 (Hartree ポテンシャル)、交換相関ポテンシャルに相当する。Kohn-Sham 方程式は1電子についての波動関数の方程式となっているが、左辺には電子密度が含まれており、この電子密度を求めるには他の全ての電子の波動関数が必要である。よって、解析的に解くことはできず、以下のようなアルゴリズムによって self-consistent に解かれる。① まず初期の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を適当に与える。② 電子密度を用いて Kohn-Sham 方程式を解き、各電子の波動関数を得る。③ 波動関数から電子密度 $n(\mathbf{r})$ を計算する。④ 計算した電子密度 $n(\mathbf{r})$ と与えた電子密度が十分に近ければ、それが基底状態の電子密度である。そうでなければこの電子密度を用いて②~④の手順を繰り返す。以上の方法により、精度良く電子密度を得ることができ、電子密度から諸物理量を得ることができる。計算量は、原子数を N とすると電子数も $O(N)$ 程度、基底関数も $O(N)$ 程度であるから、全体として $O(N^3)$ 程度となり、多項式時間で解くことができる。

ところで、Kohn-Sham 方程式中の交換相関汎関数は、前述の通りその厳密な表式は未だに分かっていないため近似が必要である。例えば交換相関汎関数が局所的な電子密度のみで表されるとする LDA (Local Density Approximation) や、局所電子密度とその勾配を用いる GGA (Generalized Gradient Approximation)などが良く用いられる。さらに電子密度の二次導関数を含む meta-GGA, hybrid-GGA, generalized-RPA など様々な近似手法が提案されており、階層的に分類できることからこの様子はヤコブのはしごと呼ばれている。しかしながら、必ずしもはしごの上段にいくほど精度が向上するというわけではなく、現在でも GGA などが

計算コストや精度の面で優れているとされ、広く用いられている。また、GGAのもとで様々な汎関数を用いられており、本研究では、その中でも Perdew, Burke, Ernzerhof が開発した PBE 汎関数[17]を採用した。

2.1.3 擬ポテンシャル法

実空間で短い周期で振動する平面波を考慮すると、非常に大きくカットオフエネルギーを取らなければならない。強く束縛された原子の内核軌道はこのような性質を持っている一方で、実際の物性に大きく影響するのは価電子のみである。そこで、内核軌道の電子密度を滑らかな（展開しやすい）密度関数であらかじめ置き換えてしまい、価電子に対するポテンシャルと考えて計算するという擬ポテンシャル法が良く用いられている。この場合価電子のみを考慮すれば良いため、計算コストが小さいという利点がある。

擬ポテンシャル法を大別するとフローズンコア法と PAW 法がある。また、フローズンコア法はさらにノルム保存型 (NCP), ウルトラソフト型 (USPP) などに分類できる。ノルム保存型は原子の中心からある距離内で電荷量が一致しある距離以上でポテンシャルが一致するようにしたものであり、ウルトラソフト型はノルム保存条件を外して非常に滑らかな擬波動関数を用いるものである。本研究ではウルトラソフト型の擬ポテンシャル[18]を用いた。

2.1.4 その他の計算条件

一般にセルサイズが小さいほど k 点を多くとる必要がある。本研究では、 k 点数とセル長 (\AA) の積が 10 以上となる最小の偶数を採用した。例えば $3 \times 6 \times 6 [\text{\AA}^3]$ の系では $4 \times 2 \times 2$ k 点として計算を行った。また、 k 点の位置は Monkhorst-Pack 法[19]により決定した。波動関数のカットオフエネルギーは 36 Hartree とした。また、エネルギーの収束条件は基本的に 10^{-10} Hartree, 力の収束条件は 2×10^{-5} Hartree/Bohr とした。

2.2 古典分子動力学法

2.2.1 計算方法

分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) とは、各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、量子力学的な効果を導入する必要がある。これは第一原理分子動力学法と呼ばれ、精度良く計算できる一方、各イテ

レーションで電子密度の収束計算を行う必要があり、計算コストが非常に大きい。元素の種類や系にもよるが、具体的には数十原子程度（10000-100000 pm³）で 1 ps 程度の計算を一般的な計算機で行うだけでも数時間～数日かかる。それに対し、電子の相互作用等を含めた原子間ポテンシャルを天下一の与え、その勾配を用いて系を時間発展させるのが古典分子動力学法である。古典 MD は一般に第一原理 MD と比較して精度は劣るものの計算コストが小さい。原子間ポテンシャルの詳細については次節で述べる。本研究のメインである摩擦解析は、空間方向が 1-10 nm³、時間方向が 1-10 ns 程度を必要とし、扱う系が比較的大きいため、古典 MD を用いた。

有限温度における具体的な古典 MD 計算のアルゴリズムは以下のようになる。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原子間ポテンシャルを用いて原子間力を算出する。③微小時間 Δt 後の原子の位置と速度を算出し、原子配置を更新する。④種々の物性値を算出し、温度や圧力など系の制御を行う。⑤設定した時間に到達するまで②から再計算する。それぞれについての詳細は後述する。

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。

2.2.2 物性値の算出

原子間力は与えられたポテンシャルの空間微分によって得られる。

また、原子配置の算出については、数値積分として速度 Verlet 法が良く用いられる。1 原子に関する運動方程式は、

$$M \frac{d^2 r}{dt^2} = F \quad (2.19)$$

と表され、位置の二階微分である加速度を中心差分により近似すると、

$$M \left(\frac{r(t + \Delta t) - 2r(t) + r(t - \Delta t)}{(\Delta t)^2} \right) = F \quad (2.20)$$

これより、

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F}{M} (\Delta t)^2 \quad (2.21)$$

を得る。これは 2 次精度でありながらシンプレティック性を有しており、長時間のシミュレーションにおいて誤差が増大しない利点を持つ。

2.2.3 古典 MD における電荷の扱い

電荷は本来電子密度分布として表現される量であるが、古典 MD では電荷は各原子に割り当てられるスカラー量として表現される。また、MD 計算の際に初期値として各原子に電

荷を与える固定電荷法と MD の計算中に電荷が動的に変化する可変電荷法がある。固定電荷は酸化数が時間変化しないような系に対しては有効である一方、そうでない系では化学反応等が正確に記述できない。本研究で扱う摩擦解析では酸化還元反応等により界面の原子の酸化数が変化して化合物を作る様相を捉えることが目的の一つであるため、可変電荷を用いた。可変電荷は計算コストが高く、一般に固定電荷と比較して 10~100 倍程度の計算時間を要するとされている。

電荷移動の手法としては電荷平衡法と可変電荷 MD がある。前者は、電荷に依存したエネルギー項を含む系全体のエネルギーが最小になるように電荷を割り振る方法であり、後者は原子の座標の運動とともに電荷も力を受けて運動する方法である。本研究では電荷平衡法として Qeq 法[20]を用いている。

2.2.4 古典 MD におけるクーロン項の扱い

古典 MD のポテンシャル関数形にはイオン結合を表現するためにクーロン力由来の項がしばしば導入される。クーロン項の表式は以下である。

$$U_{coul} = \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.22)$$

これを MD で用いる際に、①無限遠点での挙動と②近距離での挙動の 2 つの問題点がある。以下ではその詳細を述べる。

①無限遠点における挙動

クーロン力由来のエネルギーは距離 r に対して原子対当たり $O(1/r)$ で減衰する一方、ある原子から距離 r に存在する原子数はおおよそ $O(r^3)$ のオーダーで増加するため、トータルで見ると無限遠で発散してしまう。よって、カットオフによる効率化ができないという問題が発生する。それどころか、周期境界条件においては無限遠まで考慮しなければならないことになる。例えば原子間距離及び電荷量を 1 に正規化した NaCl 結晶のクーロン項の値は、あるナトリウムイオンを中心として距離 1 にある塩化物イオンの寄与、距離 $\sqrt{2}$ にあるナトリウムイオンの寄与、距離 $\sqrt{3}$ にある塩化物イオンの寄与、…を考えると以下のような級数が得られ、この和は収束しないことが知られている。

$$U_{coul} = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \quad (2.23)$$

この問題の解決策としては、ewald による方法や wolf による方法[21]が有名である。

ewald による方法は、近距離は実空間のまま計算し、遠距離はフーリエ変換によって逆格子空間上で計算するという方法である。しかしながら、周期境界でない MD 計算での使用には疑問が残るとされている。wolf による方法では、ewald と同様に近距離と遠距離に分離し、近距離は電荷中性条件などの仮定を基に計算する。表式は以下の通りとなる。

$$U_{coul} \sim \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \lim_r \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right) - \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{2R_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \sum_i q_i^2 \quad (2.24)$$

②近距離での挙動

クーロン由来のエネルギーは $r \rightarrow 0$ の極限で発散する。そのため、実際の MD 計算では距離が十分に近いとエネルギーが莫大な値となってしまう、オーバーフローなどを引き起こす可能性がある。Louwen など[22]により以下のような経験的補正がなされている。

$$r \sim \left(r^3 + \frac{1}{\gamma^3} \right)^{\frac{1}{3}} = r_{eff} \quad (2.25)$$

2.3 古典 MD における原子間ポテンシャル

本節では、古典 MD 法で用いられる様々な原子間ポテンシャルについて説明する。

2.3.1 ポテンシャルの基本的な考え方

原子間の相互作用は化学結合としてしばしば分類されることが多い。化学結合の中でも共有結合・イオン結合・金属結合については寄与が大きいので、各ポテンシャルはその物理的意味を反映させたものとなっていることが多い。逆に、MD における原子の挙動は全て原子間ポテンシャルによって決定されるため、これらの結合をできるだけ反映させたポテンシャルが望ましい。しかしながら、全ての物質や現象を第一原理と同程度の精度で表現することのできる万能な原子間ポテンシャルは不可能であるとされている。また、様々な結合が反映された複雑なポテンシャルであるほど、計算負荷は大きくなるのが一般的である。したがって、古典 MD を扱う以上は、所望の物性値・現象を所望の精度で計算・再現できるような原子間ポテンシャルを正しく選定し、さらに必要に応じてパラメータを定めることが非常に重要となってくる。

さて、原子間ポテンシャルは大別すると古典ポテンシャルと機械学習ポテンシャルの 2 通りがある。前者はあらかじめ関数形が決められており、関数形に含まれるパラメータを実験値や DFT の結果に合うようフィッティングして決定する。後者は原子座標などの入力とエネルギーなどの出力の間の実験値や DFT の結果をもとに機械学習によって学習する。なお、一般的には機械学習ポテンシャルの入力は対称関数などの物理的対称性を持つ量に変換してからネットワークを通すことで、物理的意味を損なわないようにする。有名なものとしては PFP[23] や aenet[24] などが挙げられる。古典ポテンシャルと機械学習ポテンシャルではそれぞれ関数形・ネットワークに依存するものの一般には後者の方が計算コストが大きい。本節では主に古典ポテンシャルについて概説する。

古典の原子間ポテンシャルの全ポテンシャルエネルギーは全原子の位置に依存すると仮定すると、以下のように1体項、2体項、3体項、…の和で表現できる（クラスター展開）。

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_j u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_j \sum_k u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.26)$$

n 個の原子についての全ての組み合わせを考えるとこの項数は $2^n - 1$ 項となり、原子数とともに爆発的に増加してしまう。そこで、通常は2体項あるいは3体項までを考慮することが多い。このようにクラスター展開の低次の項からなる関数形を持つポテンシャルは多体クラスターポテンシャルと呼ばれ、stillinger-weberポテンシャルなどがその代表例である。それに対し、より高次の項からなる多体効果をボンドオーダーを介して2体項の形式で記述する方法もあり、これはボンドオーダーポテンシャルと呼ばれる。tersoffポテンシャルなどがその例である。なお、1体項は零点の取り方に関連し、電場などの外場がない限り通常は0とされる。つまり、原子そのものの持つエネルギー量は0となる。

ところで、カットオフにより近傍原子のみを考えて計算量を落とすという手法はMDでは良く見られ、古典ポテンシャルでは適当なカットオフ関数を用いて実現される。また、機械学習ポテンシャルでは近傍の寄与を対称性関数として記述する方法がしばしば用いられる。さらに、配位数の計算の際に近傍原子を二分探索などで高速に列挙することができ、ポスト処理においても有用な手法である（Appendix C 参照）。

なお、以下で説明するポテンシャルを含む様々なポテンシャルについてのパラメータセットがNIST[25]で公開されている。

本節では、代表的なポテンシャルについて、関数形とその大まかな挙動、各項の物理的意味、適用範囲を中心に説明する。Table1に本節で紹介するポテンシャルの概要を示す。

Table 1 Characteristics of each potential.

Potential	charge	covalent	ion	metal
LJ	fixed	×	×	×
BMH	fixed	×	○	×
EAM	fixed	×	×	○
Tersoff	fixed	○	×	△
Takamoto-Kumagai	move	○	○	△

2.3.2 LJポテンシャル

LJ (Lennard-Jones) ポテンシャル[26]は2体ポテンシャルであり、関数形は以下の通りである。

$$U = \sum_i \sum_j u(r_{ij}) \quad (2.27)$$

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right\} \quad (2.28)$$

ここで、 ϵ 、 σ がポテンシャルパラメータである。

p 乗の項は斥力項、 q 乗の項は引力項を表し、このバランスによってエネルギーが決まる。関数の挙動としては、 $r \rightarrow 0$ の極限で $+\infty$ に発散し、 $r \rightarrow \infty$ の極限で 0 になり、最小値がただ一つ存在する。この最小値は安定点におけるエネルギーであり、最小値を与える r は格子定数と良く一致する。良く用いられるのは、 $p = 12, q = 6$ の(6,12)ポテンシャルであり、この場合6乗の引力項はロンドン分散力を表す。

適用範囲としては、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できるほか、非常に単純な関数形で扱いやすい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。イオン結合を持つ結晶に対してはクーロン項や短距離斥力項を追加することもある。

2.3.3 BMH ポテンシャル

BMH (Born-Mayer Huggins) ポテンシャル[27][28]は2体ポテンシャルであり、主にイオン結合を持つ結晶構造に対して用いられる。関数形は以下の通りである。

$$U = \sum_i \sum_j u(r_{ij}) \quad (2.29)$$

$$u(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} b \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (2.30)$$

$$A_{ij} = 1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \quad (2.31)$$

$$C_{ij} = \frac{3\alpha_i \alpha_j E_i E_j}{2(E_i + E_j)} \quad (2.32)$$

$$D_{ij} = \frac{9C_{ij}}{4e^2} \left(\frac{\alpha_i E_i}{N_i} + \frac{\alpha_j E_j}{N_j} \right) \quad (2.33)$$

A はポーリング因子、 b は反発パラメータ、 σ はイオン半径、 ρ はソフトネスパラメータ、 C, D がポテンシャルパラメータである。

式(2.30)の第1項はクーロン項、第2項はBorn-Mayer斥力項、第3項は双極子-双極子分散項、第4項は双極子-四極子分散項であり、第3,4項は前2項と比較すると微小であることから省略されることも多い。基本的には異なるイオン間での引力と斥力項がバランスする形である。なお、クーロン項は前述のように $r \rightarrow 0$ 及び $r \rightarrow \infty$ で発散する問題があるため、それぞれ点電荷補正・wolf和による方法が取られる。

この他に代表的な2体ポテンシャルとしては、現在分光データのフィッティングに用いられているMorse長距離(Morse/Long-range: MLR)ポテンシャルのもととなったMorseポ

テンシャル[29], 鉄を再現するための Jonson ポテンシャル[30]などがある. 2 体ポテンシャルはいずれも関数形が比較的簡易であることから良く用いられており, 例えばトライボフィルム MD 計算としては, 小野寺が界面摺動解析で LJ ポテンシャルと BMH ポテンシャルを用いている. しかしながら, 2 体ポテンシャルは結合角や配位数などの多体の効果が取り入れられていないため, 結晶の欠陥や表面, 弾性定数や異なる結晶間の物性値の違いなどが正しく表現できないという問題があり, よりこれらの詳細な挙動を再現したい場合は多体ポテンシャルが用いられることが多い. 次項以降ではこの多体ポテンシャルについて説明する.

2.3.4 EAM ポテンシャル

EAM ポテンシャル[31]は Daw と Baskes により提案された多体ポテンシャルであり, 密度汎関数理論をもとに理論的裏付けが強いポテンシャルを目標として開発された. 主に金属結合系に用いられる. 関数形は以下の通りである.

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} u(r_{ij}) - \sum_i F(\bar{\rho}_i) \quad (2.34)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho(r_{ij}) \quad (2.35)$$

式(2.34)の右辺第 1 項は主に斥力を表現する 2 体項である. 全原子対についての和から成る項であり, 愚直に計算すると $O(N^2)$ の計算量だが, 実際にはカットオフにより近傍原子のみ考慮されるため $O(N)$ 程度となる. 第 2 項は引力を表す埋め込み項であり, この項が金属結合を表現している. $\bar{\rho}_i$ は背景電子密度と呼ばれ, 式(2.35)に示すように周囲の電子によるエネルギーを近似的に表現している. この項により 2 体ポテンシャルでは表現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.

2 体項 V , 埋め込み関数 F , 部分電子密度 ρ については様々な関数形が提案されており, これらは Zhou[32]によって以下のように一般化されている.

$$V(r) = \frac{A \exp\left(-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right)}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \exp\left(-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right)}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.36)$$

$$F(\rho) = \frac{f_e \exp\left(-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right)}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} \quad (2.37)$$

$$E(\rho) = \begin{cases} \sum_i^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i & (\rho < \rho_n) \\ \sum_i^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i & (\rho_n \leq \rho < \rho_0) \\ F_e \left(1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right) \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta & (r_{ij} \leq R_2) \end{cases} \quad (2.38)$$

これらの関数について具体的な表式を持つポテンシャルは、代表的なものとして FS (Finnis-Sinclair) ポテンシャル[33]や MEAM ポテンシャル[34]などがこれまでに提案されている。なお、状態密度の2次モーメント近似により結合エネルギーは配位数の1/2乗オーダーになることが導出され、FS ポテンシャルはこの形となっている。

2.3.5 Tersoff ポテンシャル

Tersoff ポテンシャル[35]は共有結合系の再現に適した多体ポテンシャルである。シリコンや炭素などで見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。

$$U = \sum_i \sum_j u(r_{ij}) \quad (2.39)$$

$$u(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \{ V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij}) \} \quad (2.40)$$

$$V_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_A r_{ij}) \quad (2.41)$$

$$V_A(r_{ij}) = B \exp(-\lambda_B r_{ij}) \quad (2.42)$$

式(2.39)より関数形としては2体項のみだが、式(2.40)中の b_{ij} はボンドオーダーと呼ばれ0から1の値を取り、これが多体の効果を持つ値となっている。また、式(2.41)中の V_R は斥力項、 V_A は引力項でこれらがバランスしており、ボンドオーダー b_{ij} が大きくなると引力の寄与が増大するという挙動になっている。

また、 $f_c(r_{ij})$ 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滑らかに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式(2.40)のようにポテンシャル関数に掛け合わせている。

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq R_1) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left\{ \frac{\pi(r_{ij} - R_1)}{R_2 - R_1} \right\} \right] & (R_1 < r_{ij} < R_2) \\ 0 & (r_{ij} \geq R_2) \end{cases} \quad (2.43)$$

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。概形は Fig5 の通りである。

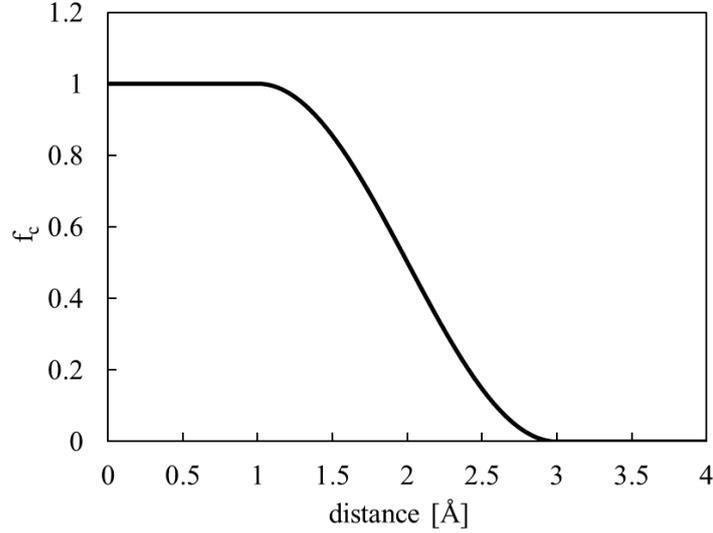


Figure 5 Shape of cutoff function.

Tersoff ポテンシャルの大きな特徴であるボンドオーダー b_{ij} は、配位数や結合角など周囲の環境の情報を持っており、具体的な表式は以下の通りである。

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^\eta)^{-\delta} \quad (2.44)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik})g(\theta_{ijk}) \exp\{p(r_{ij} - r_{ik})^q\} \quad (2.45)$$

$$g(\theta_{ijk}) = a \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right\} \quad (2.46)$$

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。式中の ζ_{ij} が配位数に相当する量であり、 ζ_{ij} に対して b_{ij} が単調減少するような関数とすることで、配位数に応じた結合力の変化が表現される。Tersoffポテンシャルでは、ボンドオーダー中の δ, η が独立なパラメータとなっているが、 $\delta = 1/2\eta$ とすると配位数の1/2乗オーダーとなり、先述した状態モーメント近似に一致する。 ζ_{ij} はさらにカットオフ関数 $f_c(r_{ik})$ ・角度依存項 $g(\theta_{ijk})$ ・距離差依存項の積で表現される。なお、 θ_{ijk} は Fig6 に示すように原子*i*を中心とした $\angle jik$ の大きさを表す。

$g(\theta_{ijk})$ は $\theta_{ijk} = \arccos(h)$ のとき最小値を取る関数である。Fig7 に $a = c = d = 1, h = -0.5$ としたときのグラフを示す。

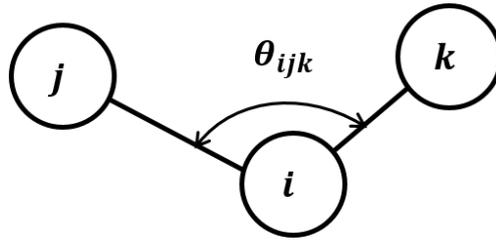


Figure 6 Definition of angle i-j-k.

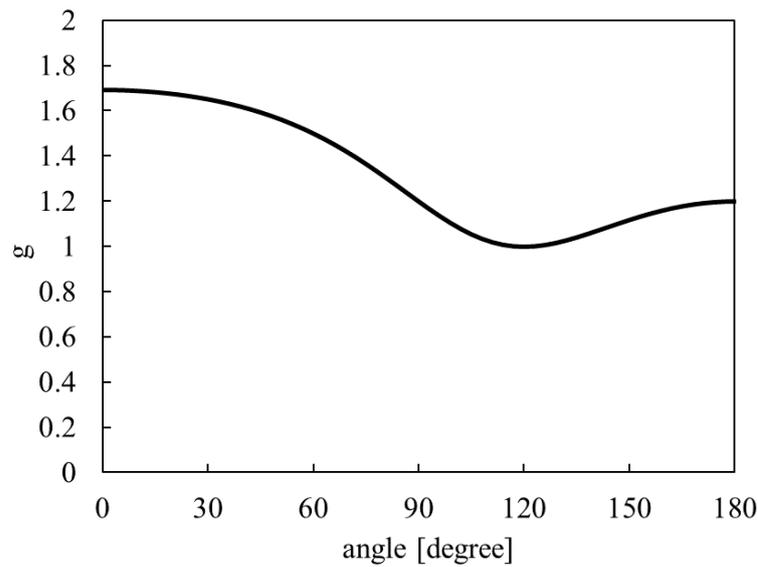


Figure 7 Shape of the angle-dependent term function.

また、距離差依存項は省略されることもあるが、 q は通常 1 か 3 などの奇数が用いられ、原子 i の周辺原子 j に対して原子 k が内側にあるほど大きくなるような挙動の項である。このように、原子 i, j に対して原子 k が、結合角 $i-j-k$ がある値 ($\arccos(h)$) から離れた配置を取るほど、また近くにあるほど、実効的な配位数 ζ_{ij} が大きくなりボンドオーダーは低下し、引力は低下するといった挙動をする。

ところで、 Tersoff ポテンシャルは EAM ポテンシャルと関係があり、密度汎関数理論を基礎としたポテンシャルとなっている。

この他の多体ポテンシャルとして、 Brenner ポテンシャル[36], Reax-FF ポテンシャル[37], Stillinger-Weber ポテンシャル[38]などがあり、前 2 つは Tersoff ポテンシャルと同様ボンドオーダーポテンシャル、3 つ目はクラスターポテンシャルに分類される。

2.3.6 高本-熊谷ポテンシャル

熊谷[39]が提案した Hybrid Tersoff 関数形を発展させたポテンシャルとして、高本-熊谷ポテンシャル[40]があり、これは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ようになる。

$$U = \sum_i u_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} u_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) \quad (2.47)$$

$$u_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) = u_{ij}^{lon}(r_{ij}, q_i, q_j) + u_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + u_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) \quad (2.48)$$

$$u_i^{Self}(q_i) = \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right\} q_i^2 \quad (2.49)$$

$$u_{ij}^{lon}(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{e q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(a r_{ij})}{r_{ij}} + C r_{ij} + D \right\} \quad (r_{ij} < R_c) \quad (2.50)$$

$$u_{ij}^{Rep}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \sum_{m=1}^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}) \quad (2.51)$$

$$u_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) = -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij}' \sum_{m=1}^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}) \quad (2.52)$$

ϕ_i^{Self} , ϕ_{ij}^{lon} , 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。

通常の Tersoff ポテンシャルと比較すると、①クーロン力由来の項 u_i^{Self} , u_i^{lon} が足された形となっている点、②斥力項 u_{ij}^{Rep} と引力項 u_{ij}^{Cov} が 3 項の和で表され、表現力が向上している点、③ボンドオーダーがベクトル化されている点、④引力項にイオン結合と共有結合の比率をコントロールする係数 $f_q(q_i)$ が掛けられている点が異なる。さらに、⑤カットオフ関数の形も異なっている。以下では、①、③、④、⑤を詳しく見ていく。

2.3.6.1 クーロン項

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。クーロン項は、先述の通り wolf 和による補正と点電荷の仮定による補正がなされている。

2.3.6.2 ボンドオーダーのベクトル化

複数の結合状態を表現するため、改良したボンドオーダー b_{ij}' が用いられている。 b_{ij}' の定義は次のようになる。

$$b_{ij}' = G \left\{ \left(g_1 + \zeta_{1ij} \eta_1 \right)^{-p} + \left(g_2 + \zeta_{2ij} \eta_2 \right)^{-p} \right\}^{\frac{1}{2\sigma p}} \quad (2.53)$$

$$G = \frac{1}{\left(g_1^{-p} + g_2^{-p} \right)^{\frac{1}{2\sigma p}}} \quad (2.54)$$

$$\zeta_{xij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp \left[p \left\{ \left(r_{ij} - R_{eij} \right) - \left(r_{ik} - R_{eik} \right) \right\}^q \right] \quad (x = 1, 2) \quad (2.55)$$

$$g(\theta_{ijk}) = c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \quad (2.56)$$

ここで、 $\eta_1, \eta_2, \sigma, g_1, g_2, c, d, h, p, q, R_e$ はポテンシャルパラメータである。オリジナルの Tersoff ポテンシャルの場合との相違点としては、複数の結合状態に対応した ζ_1, ζ_2 を合成した形で b_{ij}' が定義されている、すなわちボンドオーダーのベクトル化がなされている点である。これにより、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。Fig8 に $g_1 = 0.8, g_2 = 1.2, \eta_1 = \eta_2 = \sigma = 1.5, p = 2$ としたときのボンドオーダー b_{ij}' の関数形状を示す。

また、 $g_1 = g_2 = 1, \zeta_{1ij} = \zeta_{2ij}, \eta_1 = \eta_2$ とすると、

$$b_{ij}' = \frac{\left\{ \left(1 + \zeta_{ij} \eta \right)^{-p} + \left(1 + \zeta_{ij} \eta \right)^{-p} \right\}^{\frac{1}{2\sigma p}}}{\left(1^{-p} + 1^{-p} \right)^{\frac{1}{2\sigma p}}} = \left(1 + \zeta_{ij} \eta \right)^{-\frac{1}{2\sigma}} \quad (2.57)$$

となり、 $\delta = \frac{1}{2\sigma}$ とおくとオリジナルの Tersoff ポテンシャルのボンドオーダーに相当する式(2.44)に対応する。

配位数に対応する ζ_{xij} 中の角度依存項 $g(\theta_{ijk})$ は、オリジナルの Tersoff ポテンシャルから簡略化されているが、やはり $\theta_{ijk} = \arccos(h)$ のとき最小値を取る関数となっている。また、距離差依存項は多元系の表現のために平衡原子間距離 R_{eij} が導入されている。

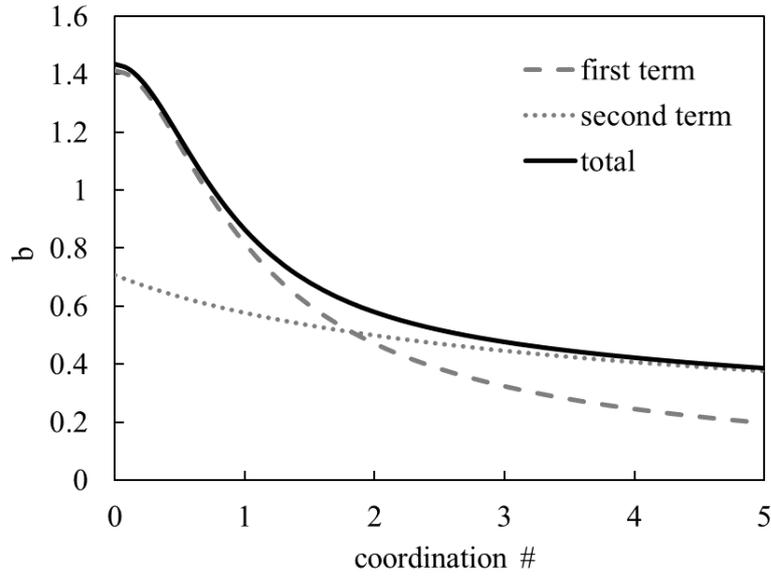


Figure 8 Shape of bond order function.

2.3.6.3 f_q

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 q_i の二次関数である。 $f_q(q_i)$ の定義は次のようになる。

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)\{N_0 - N(q_i)\}}{N(0)\{N_0 - N(0)\}} \quad (2.58)$$

$$N(q_i) = N_{Neutral} - q_i \quad (2.59)$$

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、式(2.52)に示したように共有結合がそのままポテンシャルエネルギーに反映される。一方、 $q_i = N_{Neutral}$ または $q_i = N_{Neutral} - N_0$ のときは、それぞれ共有結合に用いられる電子がない、軌道が埋まり共有結合を持たない状態に対応する。このとき、 $f_q(q_i) = 0$ であり、共有結合項はポテンシャルエネルギーに反映されない。つまり、この関数 $f_q(q_i)$ の導入によって、電荷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。Fig9 に $N_{Neutral} = 5, N_0 = 8$ のときの関数形状を示す。

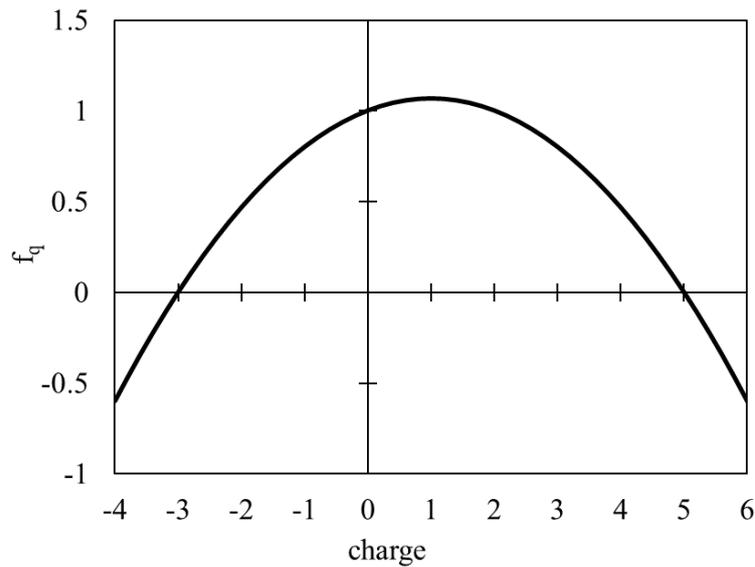


Figure 9 Shape of function f_q .

2.3.6.4 カットオフ関数

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.

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{\exp\left(-\frac{B_c}{R_{c2} - r_{ij}}\right)}{\exp\left(-\frac{B_c}{R_{c2}}\right)} & (r_{ij} < R_{c2}) \\ 0 & (r_{ij} \geq R_{c2}) \end{cases} \quad (2.60)$$

ここで B_c , R_{c2} はポテンシャルパラメータである. オリジナルの 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 R_1, R_2 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 R_{c2} 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. Fig10 に $B_c = 1, R_{c2} = 3$ のときの関数形状を示す.

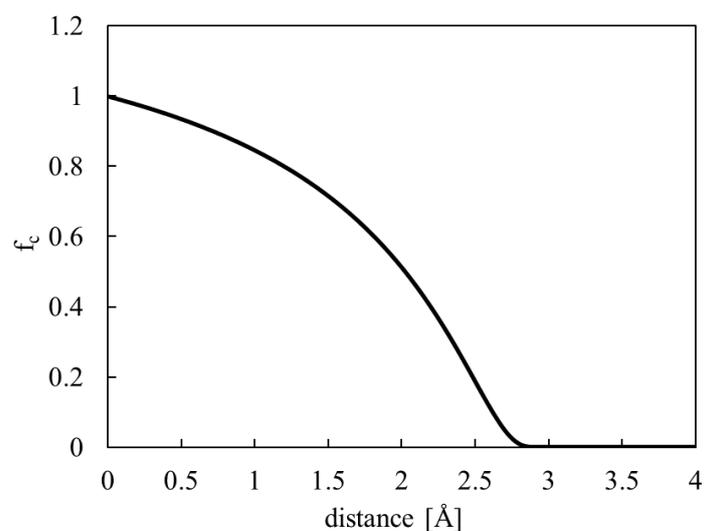


Figure 10 Shape of cutoff function.

本研究では、ZnDTP 由来トライボフィルムと酸化鉄の界面における摩擦現象をモデル化する。トライボフィルムはおもに長鎖リン酸鎖からなり、酸素・リンといった非金属と亜鉛といった金属が含まれる。また、酸化鉄は酸素と金属である鉄からなる。そのため、イオン結合と共有結合を同時に扱うことのできるポテンシャルが必要である。よって、本研究では高本一熊谷ポテンシャルを選定した。ポテンシャルパラメータとしては小林・久米が開発したものが存在するが、界面現象を再現するには至っていない。そこで本研究では、小林・久米が開発した O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルを改良し、界面現象を再現できるポテンシャル作成を目指す。

2.3.7 ポテンシャルパラメータの探索範囲

高本一熊谷ポテンシャルはボンドオーダーポテンシャルであり、密度汎関数を基礎とした物理的意味を重視したポテンシャルとなっている。そのため、ポテンシャルパラメータの多くも物理的な意味を有しており、これらのパラメータについては物理的意味に即した値あるいは探索範囲を設定している。

ポテンシャルパラメータはそれぞれ何体項に含まれるかによって `single`, `double`, `triple` に分類できる。

2.3.7.1 single parameters

まず、Table2 に `single` のポテンシャルパラメータとその探索範囲を示す。

Table 2 Single parameters of Takamoto-Kumagai potential.

Parameter	meaning	O	Fe	P	Zn
χ	電気陰性度				
J	クーロン反発力				
N_{neu}	価電子数	6	3	5	2
N_0	最外殻電子数	8	13	8	8

ただし、表中の数字はパラメータの固定値もしくは上限・下限値であり、空欄は大きな制限をかけずにパラメータを自由に動かしたことを示す。式(2.58)中の $N_{Neutral}$ は価電子の数、式(2.59)中の 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り、物理的に意味を持つ量であるから、これらは Table2 に示す値に固定した。式(2.49)中の電気陰性度に対応したパラメータである χ は、その値が大きいかほど陰イオンになりやすく、小さいほど陽イオンになりやすい。電気陰性度の実際の値と一致するわけではないため、固定せずに自由にフィッティングしたのち、実際の電気陰性度（例えばポーリングの電気陰性度）の値を比較して大小関係が元素間で逆転していないことを確認した。

2.3.7.2 double parameters

次に double のパラメータを示す。Table3 に double のポテンシャルパラメータとその探索範囲を示す。

Table 3 Double parameters of Takamoto-Kumagai potential.

Parameter	meaning	value
A_m	斥力項の係数	
B_m	引力項の係数	
λ_{A_m}	斥力項の係数(指数部)	
λ_{B_m}	引力項の係数(指数部)	
η_1, η_2	ボンドオーダーの配位数にかかる指数	(= σ)
p	ボンドオーダーの平滑化指数	2
σ	ボンドオーダー全体にかかる指数	
g_1, g_2	ボンドオーダーのシフト量	
R_e	平衡原子間距離	partially fixed
B_c, R_{c2}	カットオフ距離に関連	fixed
α	電荷のカットオフの単距離/長距離の切り替え	0.27
R_c	電荷のカットオフ距離	9
γ	電荷の短距離の補正	

$A_m, B_m, \lambda_{A_m}, \lambda_{B_m}$ は主に斥力・引力項に関連するパラメータである。まず、式(2.51)中の A_m と λ_{A_m} は斥力項にかかる係数であり、これらのバランスで原子間距離に対する斥力の関数 u_{rep} が決定される。同様に式(2.51)中の B_m, λ_{B_m} は引力項にかかる係数であり、これらのバランスで引力関数が決まる。これらのパラメータは基本的には全て自由に動かしている。ただし、指数部については大きくなりすぎないように制限をかけている。

$\eta_1 \sim g_2$ は Tersoff 系ポテンシャルで重要であるボンドオーダーに関するパラメータである。まず、式(2.53)中の η_1, η_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、 $\eta_1 = \eta_2 = \sigma$ とした場合が第一原理的な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 $\eta_1 = \eta_2 = \sigma$ としてフィッティングを行った。式(2.53)中の 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。また、式(2.53)中の g_1, g_2 はシフト量であり、自由に動かした。

R_e 以降はカットオフに関連するパラメータである。まず、式(2.55)中の R_e は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ため、固定した。これは各元素系についての結晶構造を考慮して元素毎に固有の値としているが、具体的な値は第 3 章で個別に説明する。続いて、式(2.60)中の B_c, R_{c2} はカットオフの形状を決定するパラメータである。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てこれらの値を固定した。式(2.49),(2.50)中の α は近距離と遠距離をどこで分離するかの値である。本研究では 0.27 で固定した。最後に、式(2.50)中の R_c は電荷のカットオフ距離であり、長距離まで必要である。本研究では 9 で固定した。

2.3.7.3 triple parameters

最後に triple のパラメータを Table4 に示す。以下に triple のポテンシャルパラメータとその探索範囲を示す。

Table 4 Triple parameters of Takamoto-Kumagai potential.

Parameter	meaning	value
q_1, q_2	距離差依存項の係数(指数部)	1
p_1, p_2	距離差依存項の係数	
c_1, c_2	角度依存項のシフト量	
d_1, d_2	角度依存項の係数	
h_1, h_2	角度依存項の安定角	-1~1

式(2.55)中の q_1, q_2 は奇数の固定値である必要がある。本研究では1に固定した。また、式(2.56)中の h_1, h_2 は安定な結合角を決めるパラメータであるため重要である。一部の元素ペアについては例えば鈍角になるよう制限を設けるなどの対応を行った。それ以外の値は自由に動かした。

2.4 ポテンシャル作成方法

ポテンシャルパラメータの決定は一種の最適化問題であり、汎用的なソフトウェアとして GULP[41]などが存在する。これは広く用いられているものの、本研究で用いる高本-熊谷ポテンシャルには対応していない。また、結晶構造の緩和機能が不十分などの問題も存在する。そこで、本研究室で用いられている手法によりポテンシャルを作成する。本節ではこれらの詳細について述べる。

2.4.1 ポテンシャル作成の概要

ポテンシャルパラメータの選定方法には高本らの手法[15]を用いる。手順は次の通りである。①既存のポテンシャルパラメータを用いて MD 計算を実施し、多様な原子種・原子座標からなるスナップショットを大量に用意する。これが教師データの入力に当たる。②①で作成したスナップショットを用いて第一原理計算を行い、エネルギー・力などを算出する。これが教師データの出力に当たる。③ポテンシャルパラメータを変更しながら MD 計算を行い、エネルギー・力などを算出する。これらと②で算出した教師データの出力との誤差を評価し、誤差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。すなわち、教師データの入力と出力の間の関係を再現できるようなパラメータを求める作業に当たる。④新たに作成したポテンシャルパラメータを用いて①から③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。

①～③について順を追って説明する。①のスナップショットの作成は教師データの入力（原子種・原子配置）を作成しているだけなので、必ずしも MD 計算を行う必要はない。例えば `standard structure`（後述）は `materials project` などのデータベースを参考にして手動で直接入力値を決定している。教師データの種類については、2.4.5 項で再度述べる。②の第一原理計算で得た値を MD で扱うにはいくつかの手順が必要であり、これは次節で述べる。③のパラメータの探索方法については 2.4.3 項で述べる。また、教師データと MD とのずれの評価に用いる評価関数については 2.4.4 項で述べる。

フィッティングの序盤では DFT 計算を再現できるパラメータとなっていないため有限温度 MD で作成される教師データは物理的におかしい構造も含む。しかしながら、そのような外挿領域も含めた方がロバストなポテンシャルが出来上がる。また、計算量は増大してし

まうが、実際に作成したポテンシャルを用いて MD 計算を行い、第一原理的にあり得ない構造ができた場合、その構造を丸ごと教師データとしてフィッティングを再度行うことでより精度の高いポテンシャルを作成することもできる。

2.4.2 DFT から MD への値の変換

教師データの評価値として、主にエネルギー・力・電荷を用いている。このうち、エネルギーと電荷は第一原理から直接得ることができない量である。そのため、これらの変換について述べる。

2.4.2.1 エネルギー

エネルギーについては DFT で得られる量としては系全体のエネルギーであり、原子それぞれもエネルギーを持つ。一方で MD では原子はエネルギーを持たず (2.3.1 項参照)、結合による凝集エネルギーの和が系のポテンシャルエネルギーとして扱われる。よって、DFT で得られる全エネルギーから各原子について真空中 1 原子当たりのエネルギーを差し引き、それを原子数で割った値を凝集エネルギーとする。表式は以下の通りである。

$$E_{coh} = \frac{(E_{DFT} - \sum_i E_{i,atom})}{n} \quad (2.61)$$

$E_{i,atom}$ は孤立 1 原子のエネルギーであり、元素毎に固有の値であるため、事前に求めておく必要がある。本研究では Table5 に示す値を用いた。また、久米が用いていた値も併記する。

Table 5 Values of energy shift.

atom	E_{atom} [eV] (This work)	E_{atom} [eV] (Kume)
O	-431.87609	-432.67029
Fe	-593.65925	-592.61957
P	-177.42808	-177.42832
Zn	-1712.45723	-1712.457

なお、本研究では小林・久米が作成した教師データも用いてフィッティングを行う。O-Fe 系については、孤立 1 原子のエネルギーが不明であったため、DFT を再計算し教師データの再作成を実施した。また、その他の教師データについては、Table5 に示す通り小林・久米が用いていた孤立 1 原子のエネルギーからのずれがあったため、全教師データのエネルギーについてそのずれだけシフトさせた。

2.4.2.2 電荷

電荷については DFT では電子密度として計算される一方、MD では電荷は各原子が持つスカラー量で表現される。そこで何らかの方法で電子密度を各原子の寄与に分解するような電荷解析が必要となる。ポロノイ分割で各原子に割り当てた電子密度を積分することで電荷を算出する方法があるが、この方法だとイオン半径を考慮していないため、精度が良くない。そこで本研究では Bader 電荷解析[42]を用いて電荷を計算する。プログラムは Henkelman group が配布しているもの[43]を用いた。Bader 電荷解析では、まず空間を離散格子に分割し、電子密度の勾配が 0 になるような点を結んで得られる Bader volume 上で電荷密度を積分し、各原子に属する電荷が決定される。なお、電子密度勾配が 0 に属する格子は体積に 0~1 の重みを付けることで精度の向上を狙っている。Bader 電荷解析は格子点数に対して線形時間で動作し、格子長に対して二次精度で計算できるという利点を持つ。一方で、Bader 電荷解析は電荷の絶対値を過大評価する傾向があり、共有結合であってもイオン性が過剰に強く出てしまう問題がある[44]。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。なお、MD においては前述の通り Qeq 法で電荷が割り振られるので原子が持つ（局所的な）電荷比は変わらず、この 30 %という比率はクーロン項及び $f_q(q_i)$ に効き、相対的に共有結合が強くなることに対応する。

DFT で計算した物性値を以上の変換によって MD で扱うことのできる値に変換し、教師データを作成する。

2.4.3 パラメータの探索手法

ポテンシャルパラメータの決定は最適化問題の一種であり、様々な最適化手法が存在するが、本問題は解析的に解くことが不可能であるため、近似解法であるメタヒューリスティックを用いる。

メタヒューリスティック手法として、最も単純なものが山登り法である。これは勾配が正（あるいは負）の方向に進むというものだが、局所最適に陥りやすいという欠点がある。これを克服したものとしてビームサーチや焼きなまし法（Simulated Annealing: SA）などがある。ビームサーチは最良以外の状態も持つことで多様性を担保している。焼きなまし法は確率的に不安定側に対しても探索を行う手法であり、金属の焼きなましに語源となっている。また、これらを組み合わせたり多点から探索を開始したりすることで、より安定的に探索を行う手法も良く用いられている。これらは主に勾配を用いて計算する手法であるが、勾配を用いない探索方法も存在する。代表的なものには遺伝的アルゴリズム（Genetic Algorithm: GA）がある。遺伝的アルゴリズムの手順は以下の通りである。まず、初期個体を生成する。次に適応度の計算を行う。続いて、個体の選択を行う。続いて、次世代の遺伝子プールの生成を行う。最後に世代交代を行う。適応度から世代交代までを繰り返していく。

本研究では評価関数に主にエネルギー・力・電荷を用いており、これらがポテンシャルパラメータに対して滑らかな関数になるとは限らないため、遺伝的アルゴリズムを採用した。なお、遺伝的アルゴリズムは多点スタートで探索を行うため、局所安定に比較的陥りにくいという利点も存在する。

2.4.4 評価関数

DFT と MD の諸物性値の差を最小にすることが目的である。この残差は 2 乗誤差で評価している。

構造変化を再現するためにエネルギー・力を良く再現できるポテンシャルを開発することが重要である。また、本研究では電荷移動によって酸化還元反応などの化学反応を扱うことを念頭に置いているため、電荷も評価関数として採用した。さらに、必要に応じて弾性定数などの物性値も取り入れている。

評価関数の表式は以下の通りである。

$$F_{eval} = \sum_k^M \left\{ v_k \sum_i^N w_i (p_{ki}^{pot} - p_{ki}^{tar})^2 \right\} \quad (2.62)$$

v_k は k 番目の物性値に乗ずる重みで M は物性値の種類数、 w_i は i 番目の構造に乗ずる重みで N は教師データ数である。また、 P_{pot}, P_{tar} はそれぞれ現在のポテンシャルの物性値、教師データの物性値である。物性値には (1 原子あたり) エネルギー・力・電荷などが該当する。遺伝的アルゴリズムによって各個体にポテンシャルパラメータを割り振って F_{eval} を計算し、これが最小になるようなポテンシャルパラメータを次のイテレーションに持ち越す。

エネルギーや力は教師データとの差が小さいことが望ましい。一方で、電荷については Bader 電荷解析を採用している関係で誤差が生じ教師データの正味電荷量が 0 になるとは限らない。したがって、各物性値について適切な重み v_k を設定することで、エネルギー、力、電荷、その他の順で残差 (式の中括弧内の値) が大きくなるようにしている。また、 w_i は基本的には同じ値だが、教師データの中でも MD 計算の際に現れると思われる重要な構造から不安定構造までさまざまであるため、適宜重み w_i を調整して重要な構造が優先的に合うようフィッティングを行っている。

また、小林・久米ではエネルギーを構造全体として評価していた ($P_{pot} = E_{pot}$) が、これでは原子数が大きいアモルファス等の系に引っ張られてしまう。そこで、本研究では 1 原子あたりのエネルギーで評価した ($P_{pot} = E_{pot}/n$)。

具体的に書き下すと、以下のような表式となる。

$$\begin{aligned}
F_{eval} &= F_{energy} + F_{force} + F_{charge} + F_{other} \\
&= v_{energy} \sum_i^N \sum_i^M w_i \left(\frac{E_{i_{pot}}}{n_i} - \frac{E_{i_{tar}}}{n_i} \right)^2 + v_{force} \sum_i^N \sum_i^m \sum_i^3 w_i \left(F_{O_{i_{pot}}} - F_{O_{i_{tar}}} \right)^2 \\
&\quad + v_{charge} \sum_i^N \sum_i^M w_i \left(ch_{i_{pot}} - ch_{i_{tar}} \right)^2 + (other)
\end{aligned} \tag{2.63}$$

また、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。

2.4.5 教師データ

原子間ポテンシャルの作成の際には、対象の MD 計算で扱う構造のみを教師データとすると意図しない構造ができてしまう可能性があるため、それらの周辺環境の教師データも必要である。また、関数のパラメータに対して教師データが多すぎると、関数形の表現の限界を超え、重要な構造が良く一致なくなってしまう。そのため、過不足なく教師データを用意することが肝要である。本研究では、①standard structure, ②annealed structure, ③target structure の 3 種類の教師データを用いた。これらの詳細について以下で述べる。

2.4.5.1 Target structure

Target structure は、適用する MD 計算において重要な結晶・分子構造やそれらを熱振動させたり格子長を変化させたりした構造を指す。使用した構造の例を Fig11 に示す。ただし、見やすさのために x 方向を 2 倍に複製して表示している。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、MD 計算で現れる確率が高いため、エネルギー・力などの物性を精度良く再現する必要がある。これらの構造の詳細については、3 章で個別に説明する。

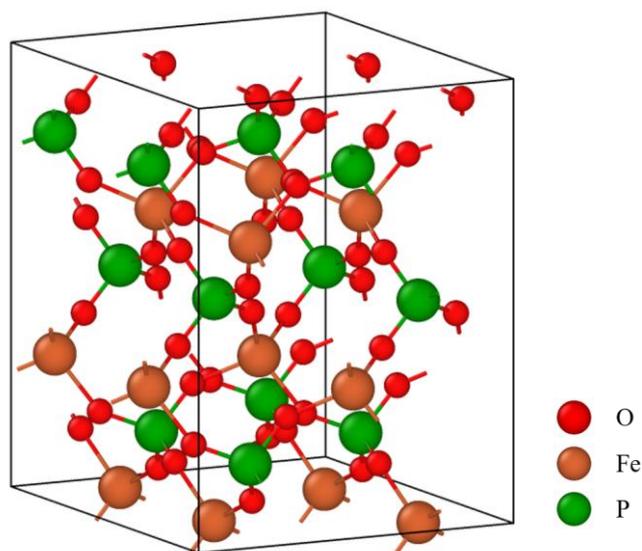


Figure 11 Snapshot of an example of target structures.

2.4.5.2 standard structure

これは、多様な配位数・結合角から成る人工的な構造を指す。本研究では高本一熊谷ポテンシャルの関数形を用いているが、そのベースとなった Tersoff ポテンシャルは、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づいて開発されたボンドオーダーポテンシャルの一種である。したがって、その発展形である高本一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。単元系および2元系それぞれの組み合わせについて、Fig12,13 に示す 1~12 配位の構造を用いた。なお、配位数・角度の組み合わせは膨大であるため、現実の系で取り得るものに限られている。例えば、配位数に関しては5配位や7配位の構造、角度に関しては4配位で正方形に配位している構造などは除外している。各々の配位数・角度を Table6 に示す。

また、O-Fe 及び O-P 系については直接結合を作り非常に重要であるため、これらの基本的な構造に加えて再現したい構造の近傍の配位数を持つ構造を追加した。これについては3章で詳細に説明する。

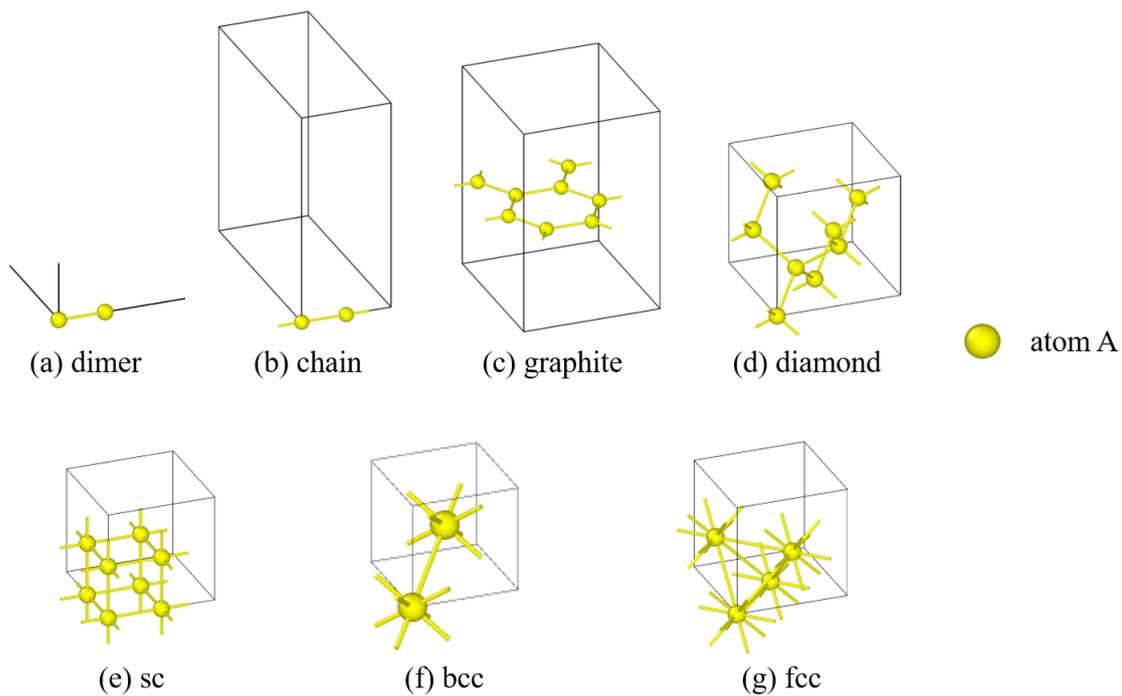


Figure 12 Snapshot of one-component standard structure.

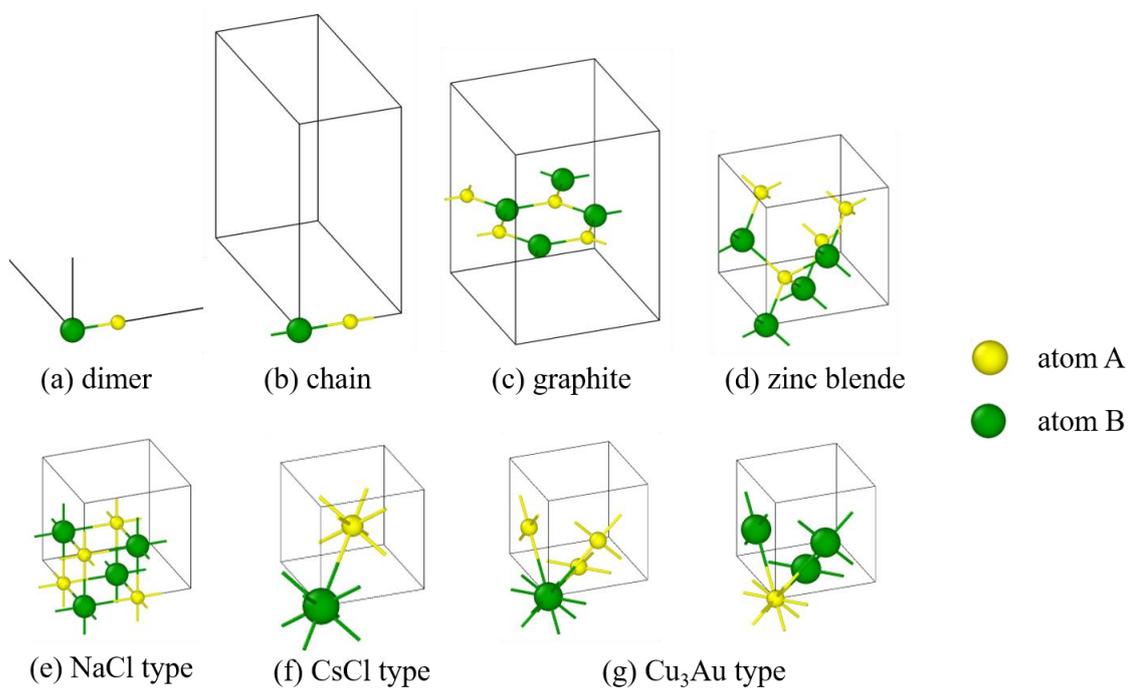


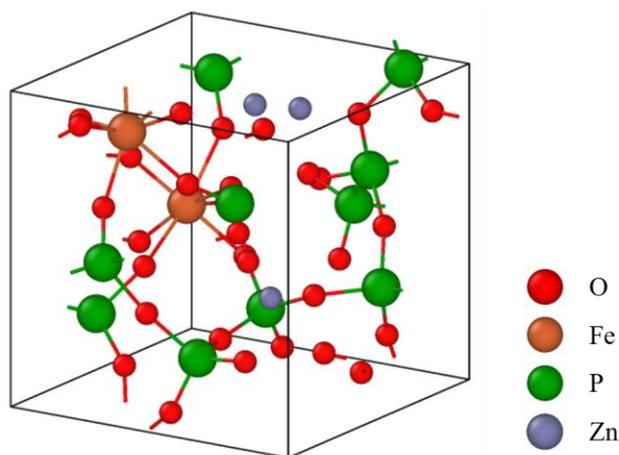
Figure 13 Snapshot of two-component standard structure.

Table 6 Relationship among structure, coordination, and bond angle.

structure	coordination #	bond angle (degree)
dimer	1	-
chain	2	180
graphite	3	120
diamond	4	109.5
sc/NaCl type	6	90
bcc/CsCl type	8	70.5
fcc/Cu ₃ Au type	12	60

2.4.5.3 annealed structure

これは、主にメルトクエンチ法により作成したアモルファス構造を指す。使用した構造の例を Fig14 に示す。①・②の教師データは結晶構造および分子構造が中心であり、原子配置・結合角・密度・圧力・元素比などの局所原子環境が充分でない可能性がある。そのため、周辺原子環境を補完する目的で、原子をランダムに配置したのちメルトクエンチ法によって作成したアモルファス構造を教師データとして使用した。これにより、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。

**Figure 14 Snapshot of an example of annealed structures.**

また、本研究では例えばエネルギーは構造全体のエネルギーを評価しているため、原子数が多い構造だと局所的に不安定な構造が存在しても、その他の大多数の原子が安定状態ならば、系全体としてならされてしまうため、フィッティングに反映されにくい。そのため、MD と DFT で合っていない構造の配位数や角度とその周辺環境を中心に、できるだけ原子数の少ないプリミティブな構造を教師データに追加してフィッティングを行った。

ところで、近年結晶・分子構造のオープンデータベース化が進み、materials project[45]などを初めとして様々なデータベースが存在する。知られている結晶構造など一部の教師データについては、materials project から原子配置を抜粋し構造最適化や緩和計算を行ったものを取り入れている。

Fig15 は周辺環境を含む位相空間内の教師データの位置付けについての概念図である。

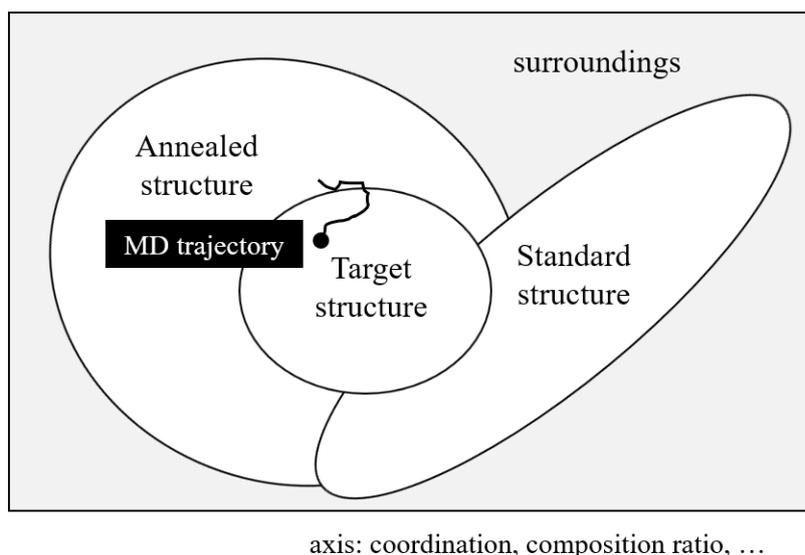


Figure 15 Image of teacher data in phase space.

2.4.6 フィッティング指針及び注意点

ポテンシャルフィッティングの際には、主に DFT 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。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、フィッティングという作業は全てのフィッティングパラメータを引数とした最小化問題を解くことであるから、全ての教師データを用いてポテンシャルパラメータを全てのパラメータを同時に動かすのが理想である。しかしながら、今回扱うパラメータ数は非常に膨大であるため、評価値 (DFT との誤差) が莫大な値となり探索が困難になる。実際手元でベンチマークした際にそのような現象が発生することを確認した。そのため、以下で述べるように元素ペアごとに分割し、分割した元素ペアのパラメータのみ動かして他は固定する、といった試行を繰り返すことでフィッティングを行った。

また、遺伝的アルゴリズムを用いている関係で評価関数の値の収束が不規則に変動し、適切な収束条件を設けるのが難しい。本研究では目安として 20 イテレーション前の評価値と現在との評価値の 1 イテレーション当たりの減少比が 10^{-3} 以下であれば終了とした。

ところで、DFT 計算において現在開発されている汎関数では単体の凝集エネルギーが実験値と 0.7 eV/atom 程度ずれてしまうという問題点がある。よって、フィッティングの際には、①DFT の結果を教師データとしてそのままフィッティングに用いて、得られたポテンシャルは DFT を再現するモデルと見なす方法と、②知られている結晶構造等の実験値に合わせて DFT で得たエネルギー等の値をシフトさせてフィッティングを行って、ポテンシャルは実験を再現するモデルとする方法の 2 種類が考えられる。①は例えば鉄と酸化鉄のエネルギー関係を正しく記述できないなど実際の現象を再現できない可能性があるといった問題がある。②は例えば単元系のエネルギーを結晶構造と合わせると酸化物のエネルギーが実験値と乖離するといったように構造間で矛盾が生じてしまう可能性があるという問題点がある。なお、教師データを全て実験値から持ってくる方法も考えられるが、フィッティングにはアモルファス構造や現実には取りえない外挿に当たる構造などを多く取り入れる必要があるため、現実的ではない。本研究では特に O-Fe 系などで非常に多くの構造 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$ など) を取るため、②の方法だとこれら全ての構造の物性値について実験値と矛盾がないよう教師データを作成するのが非常に困難であると判断し、①の方法でフィッティングを行った。

第3章 原子間ポテンシャルの高精度化

トライボフィルムのバルク中の主な組成は長鎖リン酸からなるメタリン酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$) であることが知られている。そこで、本章では、メタリン酸亜鉛-酸化鉄 (Fe_2O_3) 界面での MD 計算のための O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルの開発を行う。O-Fe 系については小林が作成したものが存在するが、他元素系との電荷のバランスが取れていない等の問題点が存在する。そこで、これらを改良して高精度化を行う。O-P-Zn 系についても久米が作成したもののから高精度化を図る。

本章ではまず小林・久米が作成したポテンシャルの改良指針を示す。続いて、フィッティング結果を示す。最後に、得られたポテンシャルの考察を行う。

3.1 フィッティング方針

本節では、まずポテンシャルパラメータのフィッティングに用いる教師データの検討を行う。続いて、パラメータの探索方法について検討する。

3.1.1 O-Fe 系教師データの検討

O-Fe 系については、教師データは基本的には小林が作成したもののうち原子数が 30 個以下のものを用いたが、DFT 計算で 1 週間以上かかるような収束が遅い構造は省略した。また、小林が作成した教師データには **standard structure** が含まれていなかった。そのため、本来の最安定構造である Fe_2O_3 ではなく FeO_2 が最もエネルギーが低くなっているなど、実験値や DFT 計算の結果と矛盾が生じていた。このような矛盾を解消するためには、配位数や電荷の外挿領域を教師データに含めることが重要であると考えられるため、2.4.5 項で示した各構造 (**dimer, chain, graphite, zinc blende, NaCl type, CsCl type**) 及び本解析で扱う Fe_2O_3 (O4 配位・Fe6 配位) の周囲の配位数を持つような Fig 16 に示す構造群 (FeO_2 , SiO_2 type, Si_2O_3 type, Fe_3O_2) を追加した。

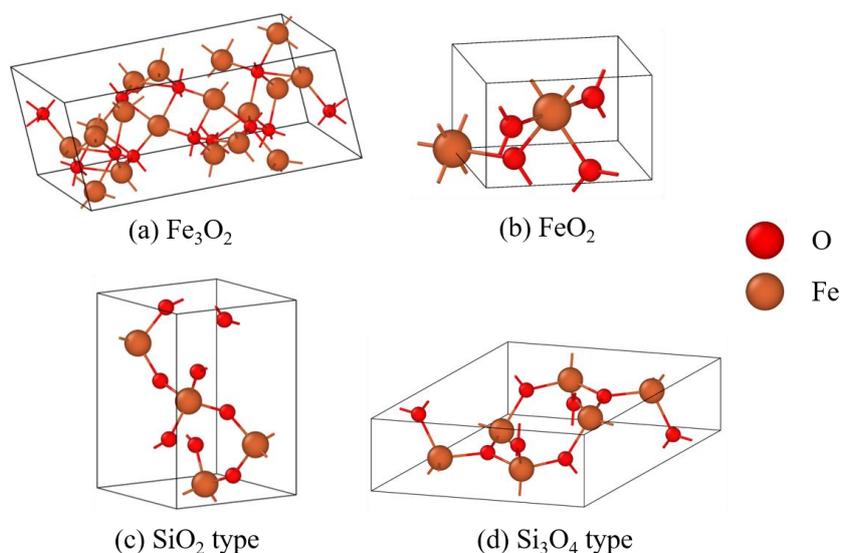


Figure 16 Snapshot of standard structures for O-Fe potential fitting.

使用した standard structure について、O-Fe の配位数及び Fe-O の配位数と構造の対応関係をマトリクス形式で Table 7 に示す。行が O-Fe の配位数、列が Fe-O の配位数を意味する。また、構造の名称と概観の対応関係は Fig13,16 を参照されたい。

Table 7 Matrix of correspondence between coordination number and structure in the O-Fe system.

O coordination / Fe coordination	1	2	3	4	6	8	12
1	dimer						
2		chain		SiO_2 type			
3			graphite	Si_3O_4 type	FeO_2		
4				zinc blende	Fe_2O_3		
6				Fe_3O_2	FeO		
8						CsCl type	
12							

3.1.2 O-P-Zn 系教師データの検討

久米ポテンシャルではトライボフィルムを作成する MD 計算においてリン酸鎖の状態の再現性がやや低い。そのため、target structure として Fig17 に示すような DFT 計算で構造最適化した $(\text{PO}_3)_n$ やそれを NPT アンサンブルで振動させた構造、O-P-P 結合角を 120° から 180° まで変化させた $(\text{PO}_3)_5\text{O}$ などを追加した。また、standard structure についても 2.4.5 で

示した各構造 (dimer, chain, graphite, diamond, sc, bcc) に加えて本解析で扱う $(\text{PO}_3)_n$ (O2 配位・P4 配位) の周囲の配位数を持つような Fig18 に示す構造群 (Silica type, SiO_2 type, P_2O_6 , Si_3O_4 type) を追加した. ただし, 一部の構造は見やすさのため, x, y, z 方向に複製して表示している.

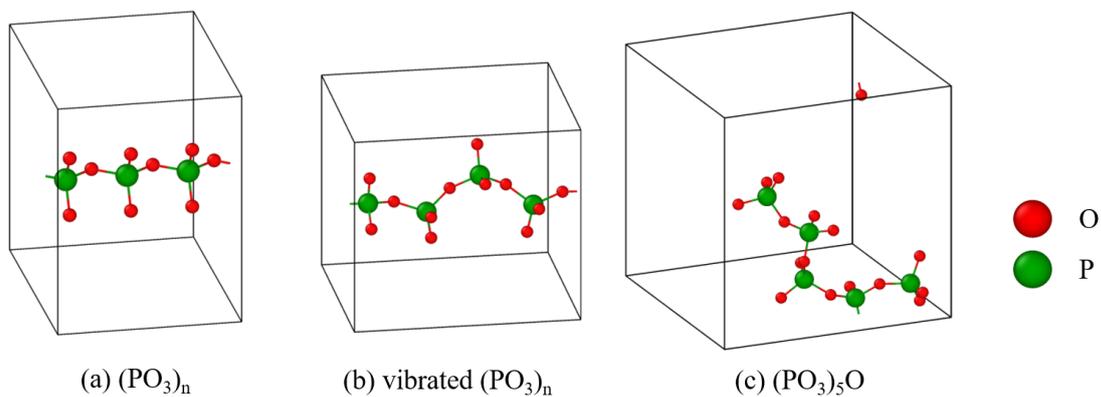


Figure 17 Snapshot of target structures for O-P potential fitting.

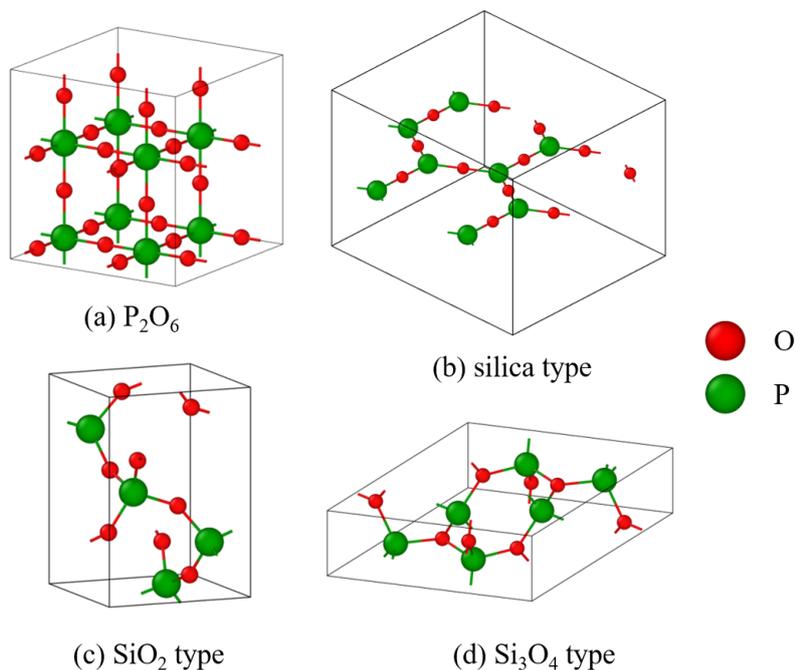


Figure 18 Snapshot of standard structures for O-P potential fitting.

また, O-P 系, O-Zn 系の standard structure について, 配位数と構造の対応関係をマトリクス形式で Table 8,9 にそれぞれ示す. 構造の名称と概観の対応関係は Fig13,18 を参照されたい.

**Table 8 Matrix of correspondence between coordination number and structure
in the O-P system.**

O coordination /P coordination	1	2	3	4	6	8	12
1	dimer	PO ₂	PO ₃	PO ₄	PO ₆		
2		chain	Silica type	SiO ₂ type	P ₂ O ₆		
3			graphite	Si ₃ O ₄ type			
4				zinc blende			
6					NaCl type		
8						CsCl type	Cu ₃ Au type
12						Cu ₃ Au type	

**Table 9 Matrix of correspondence between coordination number and structure
in the O-Zn system.**

O coordination /Zn coordination	1	2	3	4	6	8	12
1	dimer						
2		chain					
3			graphite				
4				zinc blende			
6					NaCl type		
8						CsCl type	Cu ₃ Au type
12						Cu ₃ Au type	

3.1.3 O-Fe-P-Zn 系教師データの検討

トライボフィルムと自然酸化膜の界面において、滑り摩擦により Fe/Zn 混合リン酸塩が生成されるとされている。久米が用いた教師データにはこれらの構造が含まれていなかったため、代表的な構造として Zn₃Fe₉(PO₄)₈, Zn₃FeP₃O₁₄, ZnFeP₂O₇, ZnFe(PO₄)₂ とこれらを NVT アンサンブルで熱振動させたものを教師データに追加した。これらの構造の概観を Fig19 に示す。

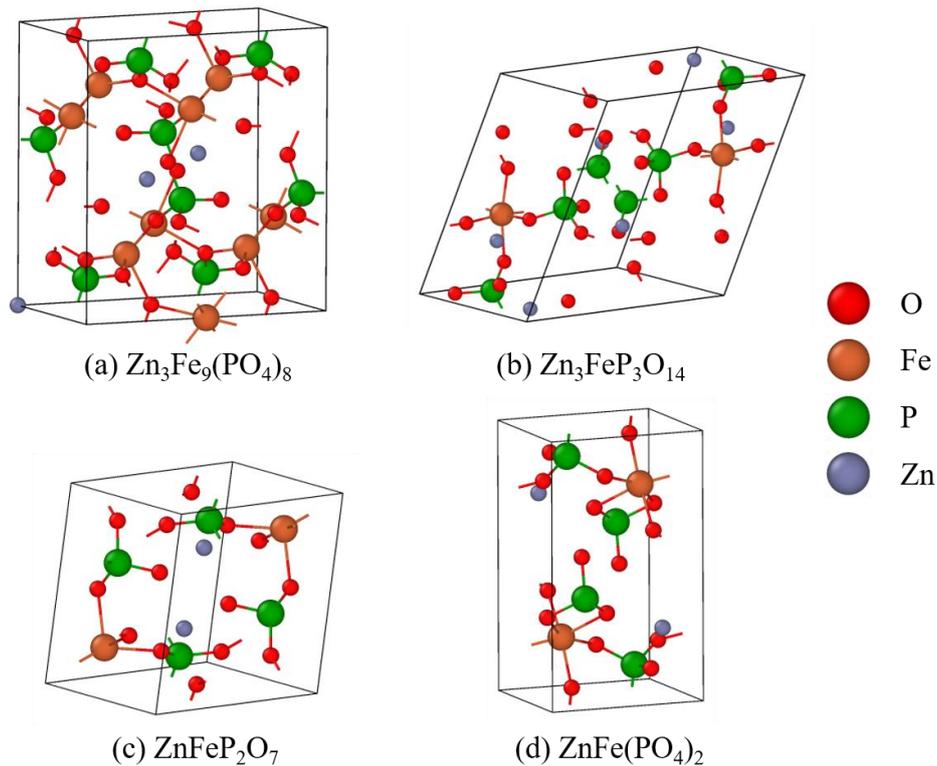


Figure 19 Snapshot of target structures for O-Fe-P-Zn potential fitting.

3.1.4 ポテンシャルパラメータの探索幅及び上限下限

先述した通りいくつかのポテンシャルパラメータは物理的意味を持つ。上限下限を設定することが重要である。また、探索幅についても大きすぎると不安定な挙動になり小さいと動かない。また指数部分にかかるポテンシャルパラメータ等は小さな値の変化であってもエネルギーの値に大きな影響を及ぼすものも含まれる。これらを考慮してフィッティングを行うことが重要である。

本研究では遺伝的アルゴリズムを用いて探索を行っており、各個体のポテンシャルパラメータは探索幅を分散とした正規分布によって決定される。生成される個体の個々のパラメータが 1σ 区間内に含まれる確率は約 68% であるから、1 ステップで 1σ 程度動くことを考えると、上限-下限が幅の 0.5 乗 (標準偏差) の 5~10 倍程度になっていると概ね良い結果が得られると考えられる。ただしフィッティングが進むとパラメータの動く範囲が徐々に狭まるため、適宜調節する必要がある。得られたポテンシャルパラメータが局所最適に陥っていないか確認するために、適当に初期値を振り直してフィッティングを試すのも有効であると考えられる。

3.2 フィットティング結果

本節では、凝集エネルギー・力・電荷について、得られたポテンシャルを用いて計算した値と教師データの値を比較し、本ポテンシャルの精度について述べる。続いて、凝集エネルギーの配位数と角度依存性を示し、本ポテンシャルの特徴について述べる。最後に、小野寺らが用いたポテンシャルと比較し、本ポテンシャルの優位性について述べる。

3.2.1 O-Fe 系

O-Fe 系の全構造について、DFT 計算と MD 計算によって得られた凝集エネルギーの相関図を Fig20 に示す。図中のプロットは構造種毎に色分けされてある。なお、凡例は(元素名)_(構造名)となっており、例えば OFe_chain は O-Fe 系の chain (直鎖) 構造であることを表す (Fig13 で示した構造である)。また、横軸が DFT 計算の結果、縦軸が MD 計算の結果である。上側の図が本ポテンシャルによる MD 計算、下側の図が小林・久米が作成したポテンシャルによる MD 計算の結果である。図中に併記した $y = x$ の直線近傍にプロットが集中しているほど、DFT 計算の結果を良く再現する原子間ポテンシャルが得られているということである。

本ポテンシャルはエネルギーが低い bccFe や Fe₂O₃ といった構造を中心に、DFT 計算を良く再現する結果となっている。エネルギーが高い領域で一部やや低めに見積もられている構造があるが、これらは酸素の高配位構造であり、後述の通り MD 計算では発生しない構造であるため、問題ないと考えられる。小林・久米が作成したポテンシャルと比較すると、特に酸素系や O-Fe の standard structure に当たる構造について、改善が見られた。

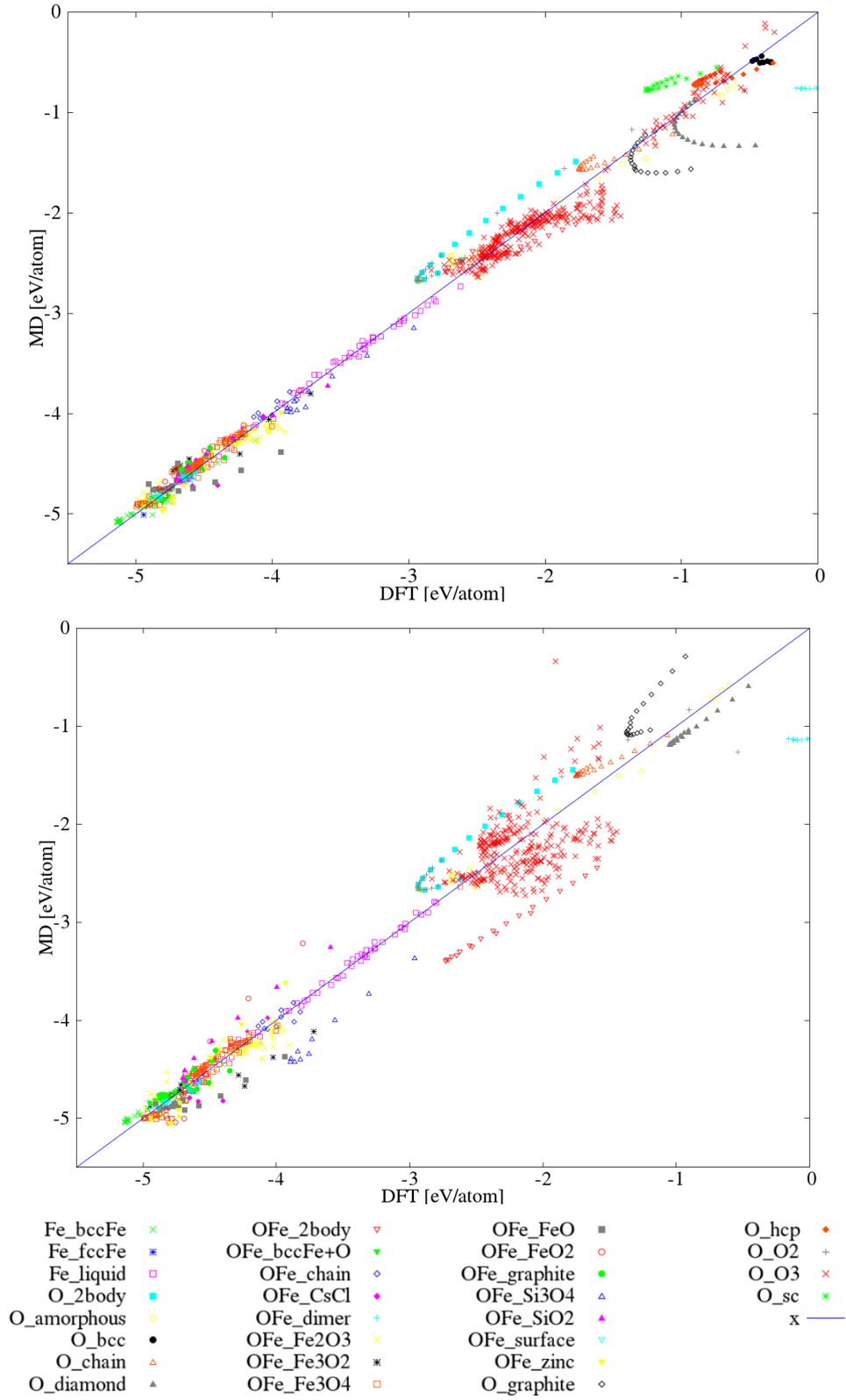


Figure 20 Energy correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe system. (upper: This work, lower: Kume)

一方で、DFT 計算の精度には問題があった。本研究では bccFe の凝集エネルギーについて、DFT 計算の結果が実験値より 0.7 eV/atom ほど低く算出された。この結果、Fig20 に示した通り、Fe 系の最安定構造が O-Fe 系の最安定構造をわずかに下回った。これは GGA-PBE 汎関数を用いたことによると考えられる。Table10 に様々な汎関数を用いた DFT 計算及び実験による bccFe の凝集エネルギーの値を示す。

Table 10 Cohesive energy of bccFe by DFT calculations using various functionals and experiments.

Exp.	LDA	meta-GGA ^b		
		GGA PBE	TPSS	M06L
-4.32 ^a , -4.28 ^b	-6.25 ^a	-4.81 ^b	-5.29 ^b	-5.03 ^b

^a Reference [46]

^b Reference [47]

いずれの汎関数においても凝集エネルギーは実験値を再現できていない。このため、オンサイトクーロン効果を考慮した Hubbard (+U) 補正[48]と呼ばれる経験的補正がなされているが、未だに凝集エネルギーの再現には至っていないのが現状である。本研究では Fe 単体は扱わず、MD 計算中にも発生しないことを確認できたため、このずれについては許容した。

また、Fig21 に力の相関図を示す。全体として DFT 計算を良く再現できるポテンシャルが得られており、小林が作成したポテンシャルと比較して特に酸素単体の力が DFT 計算の結果と良く一致するようになった。

Fig22 に電荷の相関図を示す。電荷は概ね目標値である DFT 計算の値の 0.3 倍を再現できている。小林が作成したものは電荷の目標値は DFT 計算と同じ値としているため、単純比較はできないが、全体として DFT 計算と MD 計算での電荷の相関は向上したと言える。

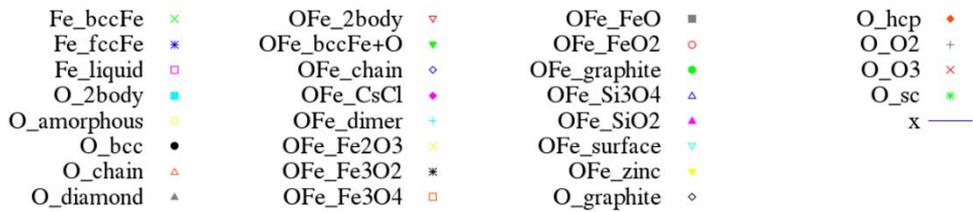
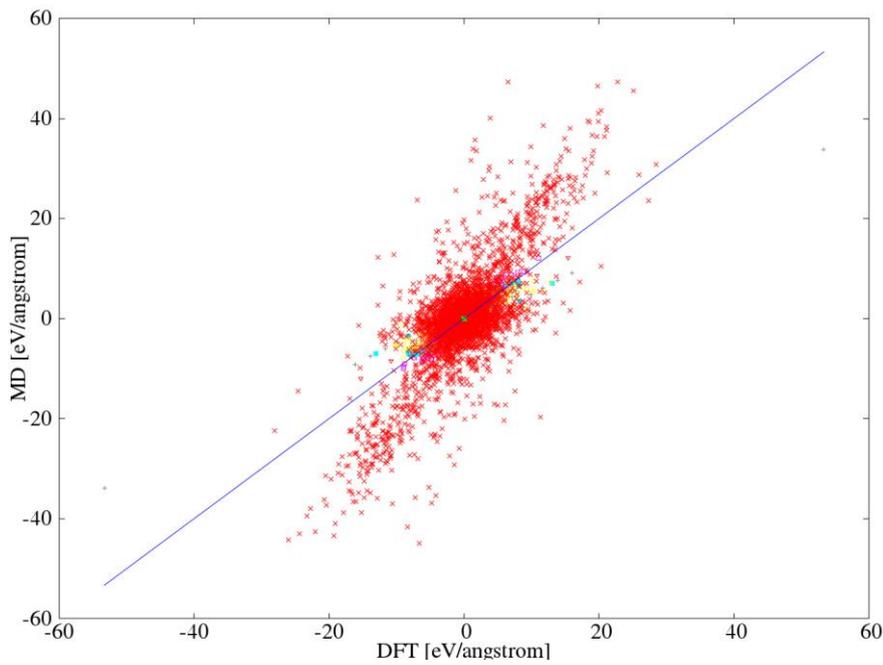
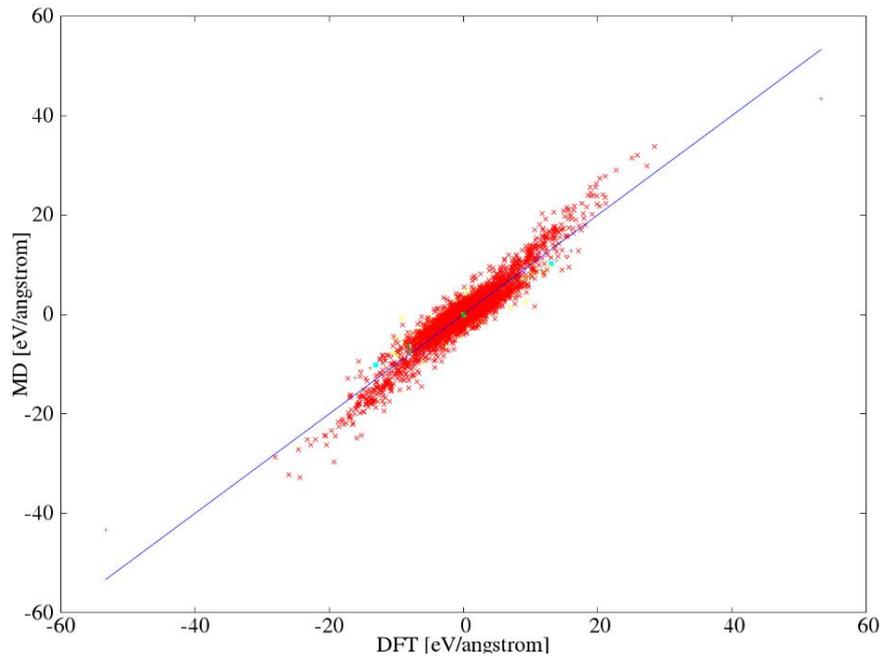


Figure 21 Force correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe system. (upper: This work, lower: Kume)

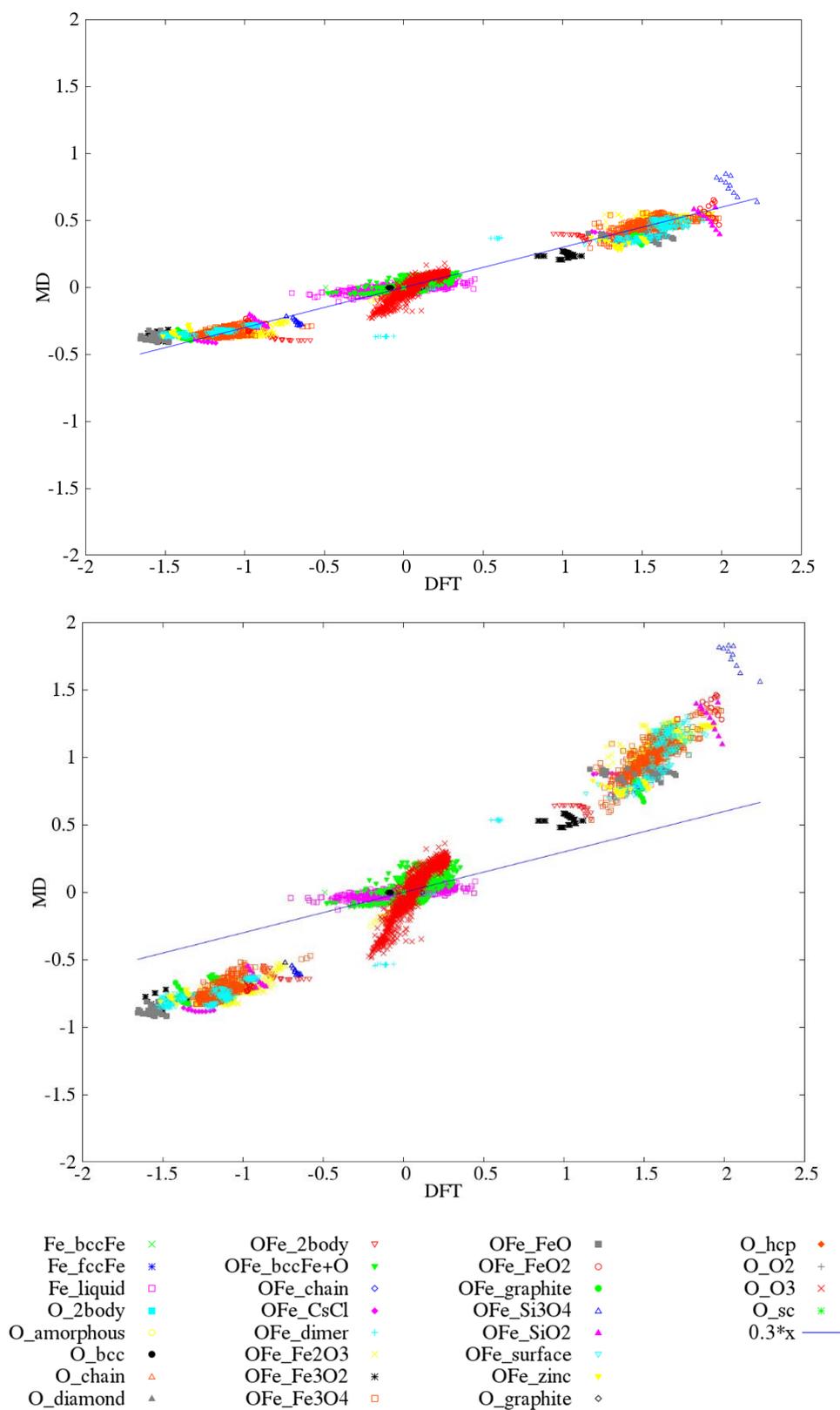


Figure 22 Charge correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe system. (upper: This work, lower: Kume)

3.2.2 O-P-Zn 系

O-P-Zn 系の全構造について、DFT 計算と MD 計算によって得られた凝集エネルギーの相関図を Fig23 に示す。一部の構造で MD 計算の結果が DFT 計算の結果を大幅に下回っているものがある。これらは O-P 系の standard structure である。3.2.4 項でこの理由について考察するが、これらの構造のエネルギーを再現するのは非常に困難であった。実際の MD 計算には現れないことが確認できたため、このずれについては許容した。その他の構造については、全体的に DFT 計算の結果を良く再現できている。また、久米が作成したポテンシャルでは P-Zn 系のエネルギーが低く見積もられている、 P_2O_5 といった重要な構造のエネルギーが低く見積もられているなどの問題点があったが、本ポテンシャルではこれらが改善されている。

続いて、力の相関図を Fig24 に示す。力についても全体的に DFT 計算の結果を良く再現できており、久米が作成したポテンシャルからも改善が見られた。

最後に、電荷の相関図を Fig25 に示す。ここではまず久米の結果に着目する。DFT 計算において電荷が約 5 になっている構造が多数存在している。これは、リンが完全なイオン結合性を有していることを意味し、実際の現象を正しく反映できていないということである。この原因としては、2.4.2.2 で説明した Bader 電荷解析と 2.1.3 項で説明した擬ポテンシャル法の組み合わせに問題があると考えられる。具体的には、擬ポテンシャルによってリン原子近傍の電荷密度勾配が 0 になるため、Bader 電荷解析で空間分割を行う際にリン原子のごく近傍で分割されてしまう。その結果、リンに割り当てられる Bader volume が非常に小さくなるため、Bader volume 内の電荷密度の積分によって得られる電荷の寄与がほぼ 0 となり、形式電荷である +5 がそのままリンの電荷となる。実際に例えば $Zn(PO_3)_2$ 中のリン原子の Bader volume は Table11 に示す通りとなっており、太字で示したリン原子の Bader volume が著しく過小評価され、電荷が過大評価されていることが分かる。

Table 11 Bader charge of $Zn(PO_3)_2$.

atom	charge	Bader volume
Zn	1.435558	82.12622
O	-1.8293	131.432217
O	-2.018377	114.041969
P	3.103375	68.178191
P	4.930618	0.986224
O	-1.873276	133.613391
O	-1.878407	129.473684
O	-1.275601	101.515007
O	-0.445918	109.857039

これを回避する方法として、空間分割の際には全電子を用いる方法が考えられる。その結果を Table12 に示す。Bader volume が著しく小さい値を取るということはなく、Table11 で電荷が過大評価されていたリン電子について、全電子を用いた分割方法では形式電荷である+5 よりも大幅に小さい値となっている。すなわち、共有結合性をある程度有しており、電荷解析の精度が向上していると言える。別の解決策としては、ボロノイ分割による方法も考えられる。こちらは 2.4.2.2 で説明した通りイオン半径を考慮しない分精度はやや劣るものの、上記のような極端な空間分割は起こり得ないため、本問題に対しては有効であると考えられる。

Table 12 Bader charge of Zn(PO₃)₂ using all electron.

atom	charge	Bader volume
Zn	1.315276	102.629945
O	-0.825038	115.977891
O	-0.914556	104.146678
P	1.294352	135.683244
P	1.75854	88.177498
O	-0.859928	119.83408
O	-0.871526	112.787882
O	-0.430029	91.023111
O	-0.467746	131.61833

実際の MD 計算においてもリンの電荷が鉄などと比較して過大評価されているという問題点が発生した。本来であれば全電子計算による空間分割を行うのが望ましいと考えられるが、全ての教師データについて全電子計算を行うのは非常に計算コストが高いため、本研究ではフィッティングにおいて+4 以上の電荷を持つ構造は空間分割が上手くいっていないと判断して電荷を評価に含めなかった。さらに、各構造の最大電荷に逆比例するよう電荷の重みを設定し、大きい電荷を持つ構造が支配的にならないようにした。

結果として、本ポテンシャルでは O-P-Zn 系のアモルファス構造を中心に大きい電荷を持つ構造の電荷がフィッティングの目標値である DFT 計算の 0.3 倍よりやや過小評価されているものの、DFT 計算と MD 計算での相関は向上している。逆に、O-P 系の standard structure のうち高配位の構造である Cu₃Au type や CsCl type の電荷がやや過大評価されているが、これらは実際の MD 計算では生成されない構造であるため、このずれは許容しても問題ないと考えられる。

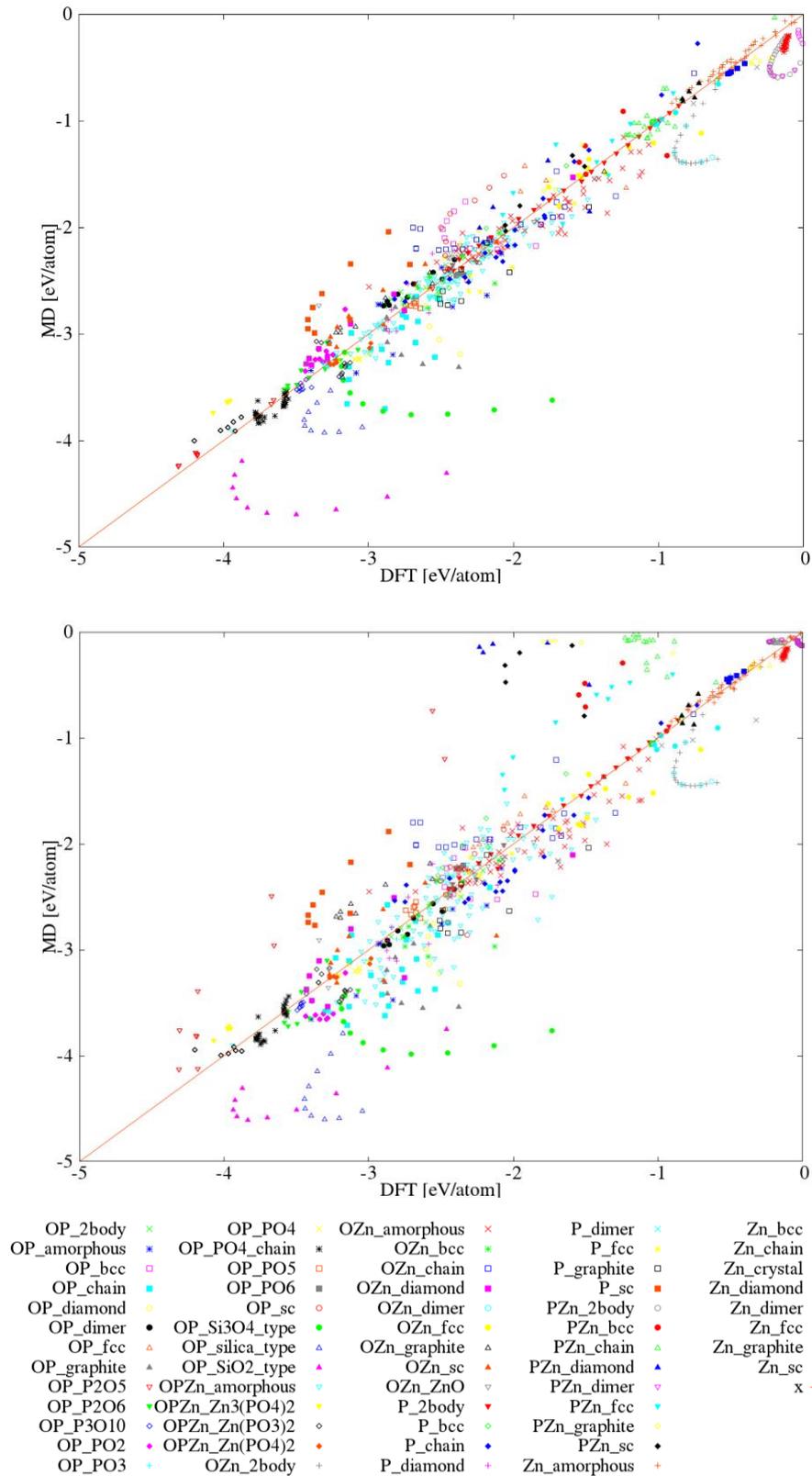


Figure 23 Energy correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)

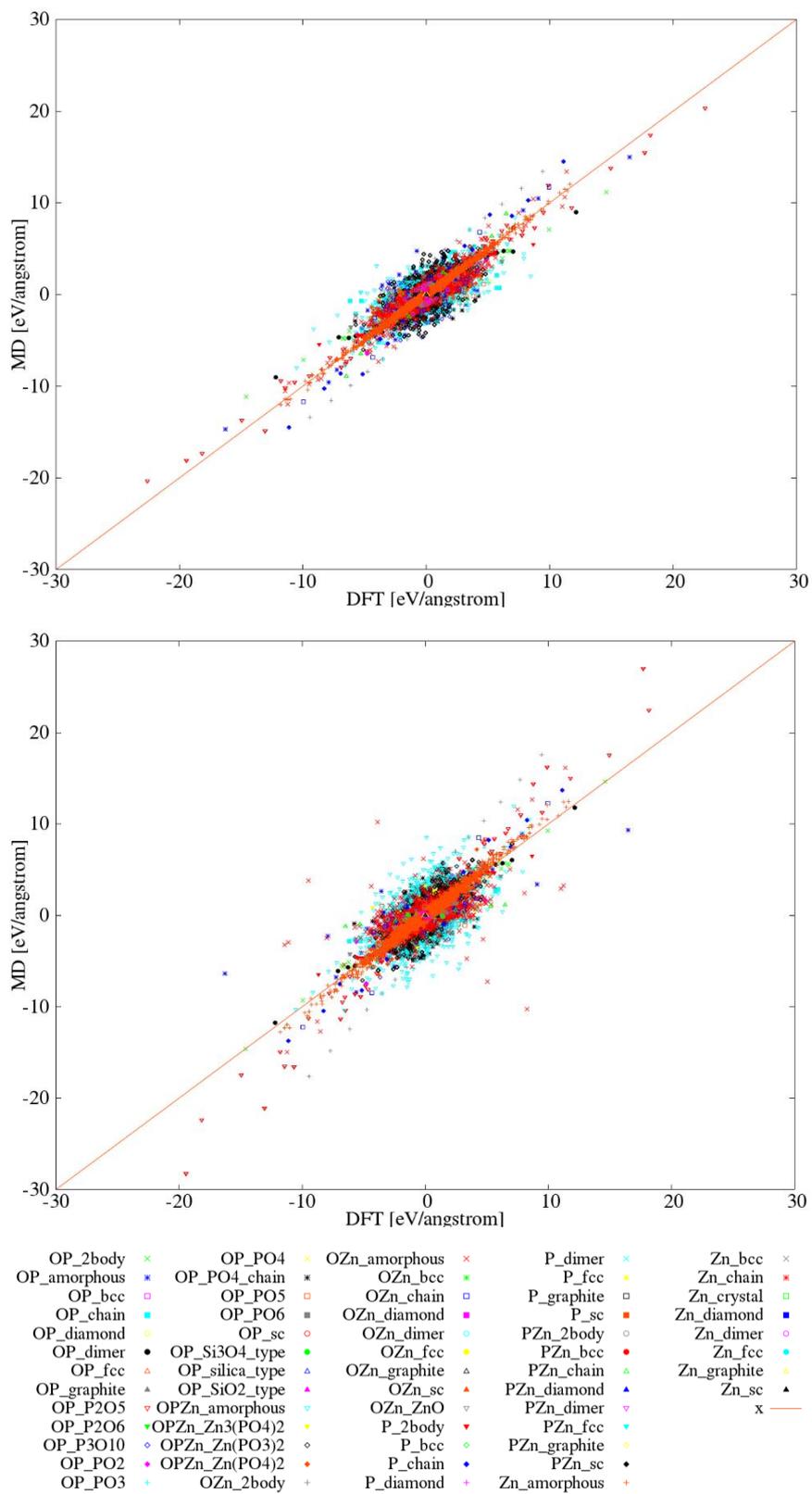


Figure 24 Force correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)

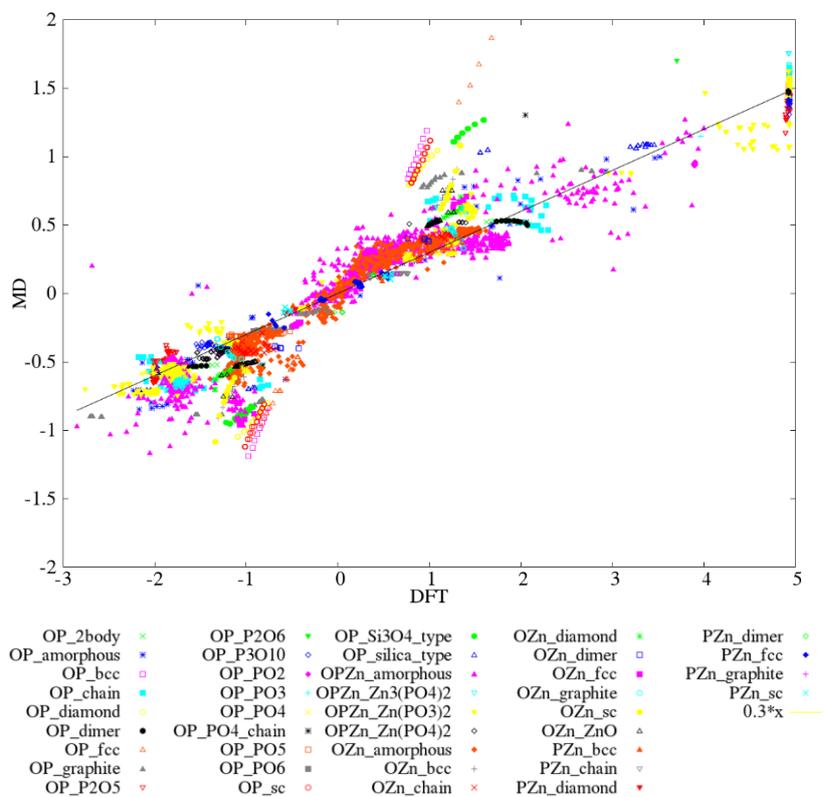
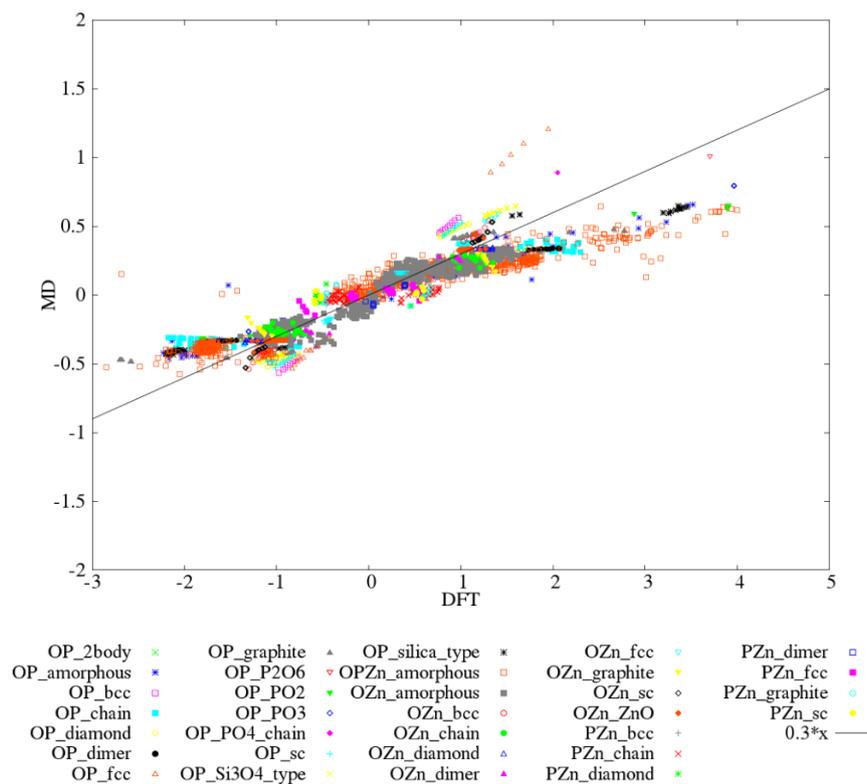


Figure 25 Charge correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)

3.2.3 O-Fe-P-Zn 系

O-Fe-P-Zn 系の全構造について、DFT 計算と MD 計算によって得られた凝集エネルギーの相関図を Fig26 に示す。エネルギーが比較的高い Fe-Zn 系の dimer, chain 構造, Fe-P 系の dimer 構造などはややずれがあるものの、これらの構造は MD 計算では現れない構造であり、その他の構造については DFT 計算を非常に良く再現できていると言える。久米が作成したポテンシャルと比較すると、エネルギーが比較的低い構造の精度が上がっている。

また、Fig27 に力の相関図を示す。力も DFT 計算を良く再現できている。久米が作成したポテンシャルでは O-Fe-P 系のアモルファス構造の力が過小評価されている一方で、本ポテンシャルではこれらの構造の力の再現性は向上している。

最後に、Fig28 に電荷の相関図を示す。O-P-Zn 系と同様 Bader 電荷解析と擬ポテンシャル法の組み合わせにより久米が作成したポテンシャルでは DFT 計算で +5 の電荷を持つ構造が多数存在する。そのため、O-Fe-P-Zn 系においても、+4 以上の電荷を持つ構造は電荷を評価値から外した上で、最大電荷に反比例するよう電荷の評価値の重み付けを実施した。また、久米ポテンシャルでは、小林が作成した O-Fe 系のポテンシャルパラメータを用いている関係で、一部の構造で電荷が過大評価されている。本ポテンシャルではこれらの構造の電荷が概ね目標値である DFT 計算の 0.3 倍付近となっている。すなわち、O-Fe-P-Zn 間で電荷のバランスが適正化されていると言える。また、本ポテンシャルにおいて Fe-P 系の一部の構造では電荷がほぼ 0 となっている。電気陰性度は鉄よりリンの方がやや大きいため、本来であればリンがわずかに負電荷に偏るはずである。しかしながら、Fe-P が直接結合を作ることには考えにくい点と電荷の偏りはわずかである点から、許容することとした。

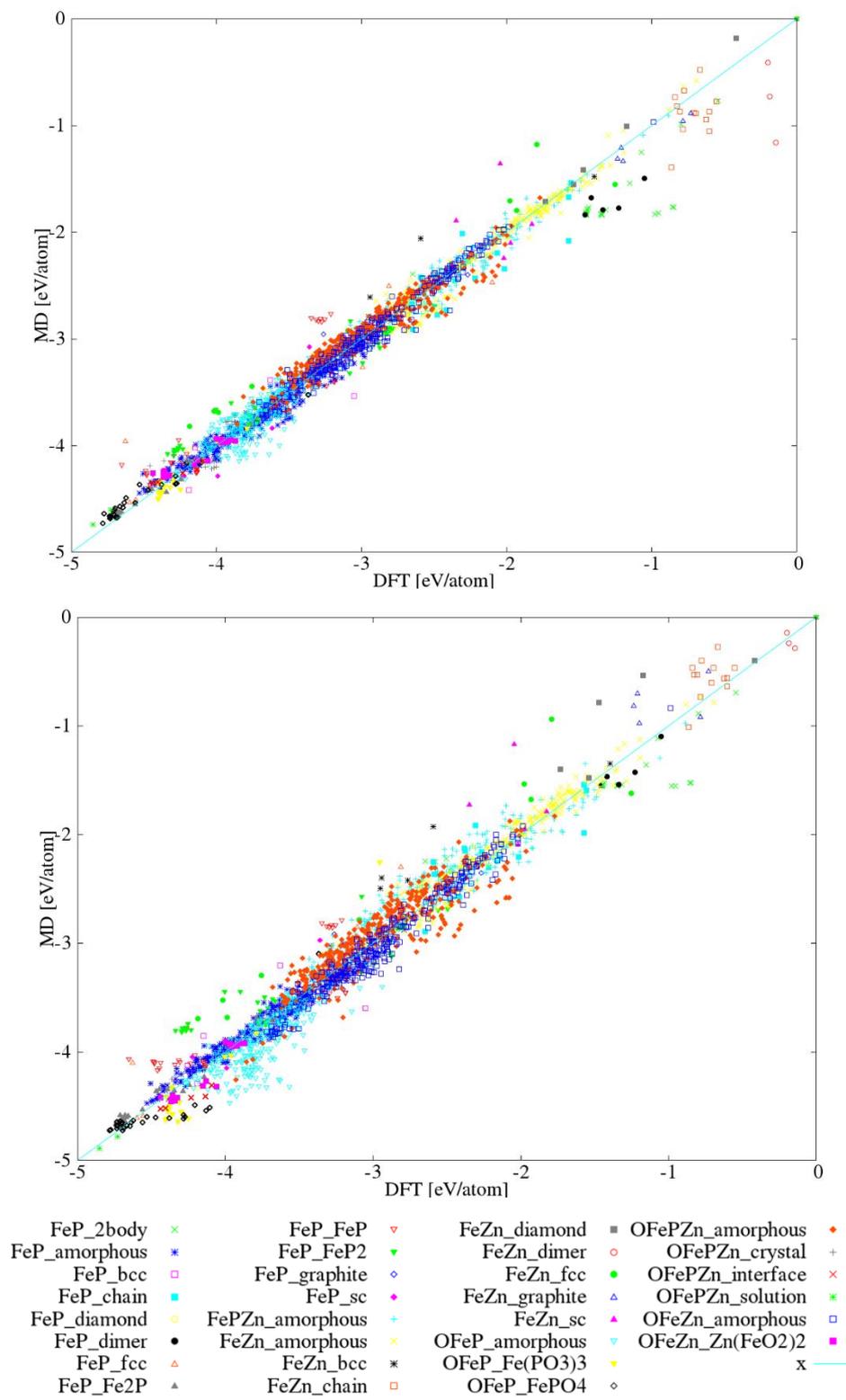


Figure 26 Energy correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)

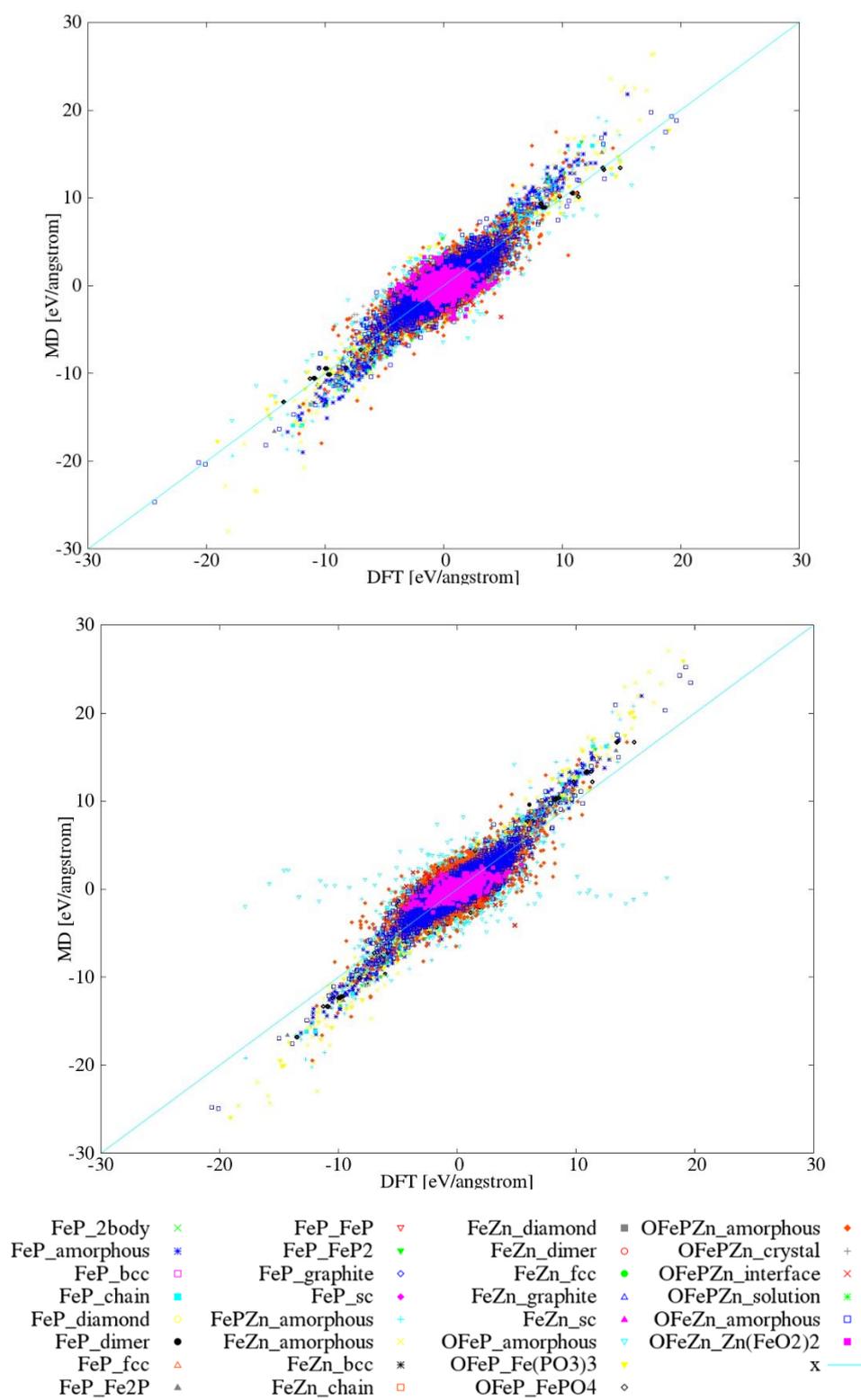


Figure 27 Force correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)

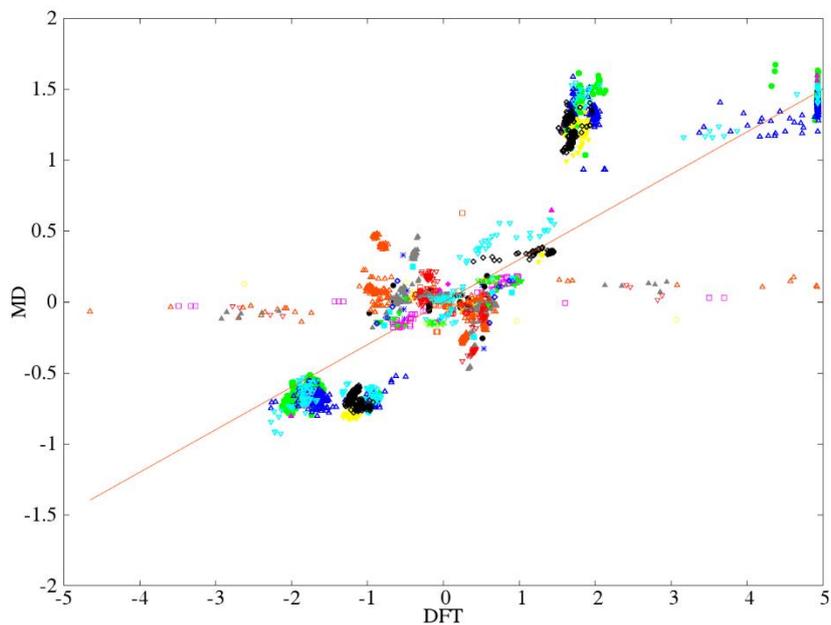
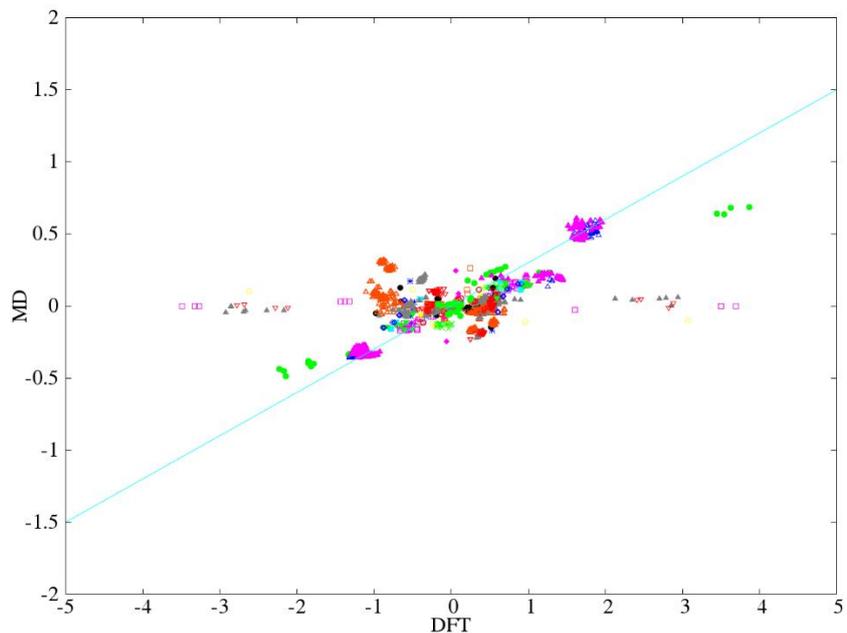


Figure 28 Charge correlation chart between DFT calculation and interatomic potential in O-Fe-P-Zn system. (upper: This work, lower: Kume)

3.2.4 配位数依存性

これまで述べてきたように、本研究で用いているポテンシャル関数形の原型となっている Tersoff ポテンシャルは、エネルギーが配位数依存性を持つ。そこで、Table7~9 に示した **standard structure** の各構造を初期構造として本ポテンシャルを用いた古典 MD による構造最適化で得た構造のエネルギー及び DFT を用いた構造最適化で得た構造のエネルギーを比較し、配位数に対してエネルギーが上手く再現できているかどうかの妥当性を確認する。両者の構造は基本的には異なるが、理想的にはほぼ同じ構造になるはずである。ただし、例外も存在する。これについては後述する。

基本的に DFT 計算では第一原理 MD を用いた構造最適化を行っているが、**chain** や **graphite** などの人工的に作成した構造の一部は形状的に非常に不安定な構造であり、収束させるのが難しい。そのため、累計 10000 回程度の scf 計算でも収束しなかった構造については、格子長を 0.98,1.00,1.02,...倍と変化させたものを各々 scf 計算することで擬似的に格子最適化を行った。なお、PO₂ などの一部の分子構造は結合長に加えて結合角にもパラメータを振って擬似構造最適化を行う必要がある。

本研究では 4 元系を扱うため、全ての組み合わせでこの配位数依存性の確認をするのは現実的ではない。そこで、対象を 1,2 元系に限定し、かつ本研究の MD 計算において直接結合を作るペア (O-Fe, O-P, O-Zn) のみ計算を行った。

配位数依存性の結果を Fig29~31 に示す。図には久米の結果も併記している。横軸は例えば O-P 系であれば、(O の配位数)_(P の配位数)_(構造名)の意味となっており、辞書順に並べられている。縦軸は(単位原子当たり)凝集エネルギーである。また、*印は擬似構造最適化を行った構造である。

まず、O-Fe 系について、DFT 計算の結果と比較して良く一致しており、小林が作成したポテンシャルと比較すると全体的に改善が見られた。しかしながら、本ポテンシャルでは **zinc blende** が最安定構造である Fe₂O₃ よりもわずかにエネルギーが低くなっている。

続いて、O-Zn 系も同様に DFT 計算の結果と良く一致しており、ZnO が最安定構造であることが再現できている。こちらも久米が作成したポテンシャルよりも精度が向上している。

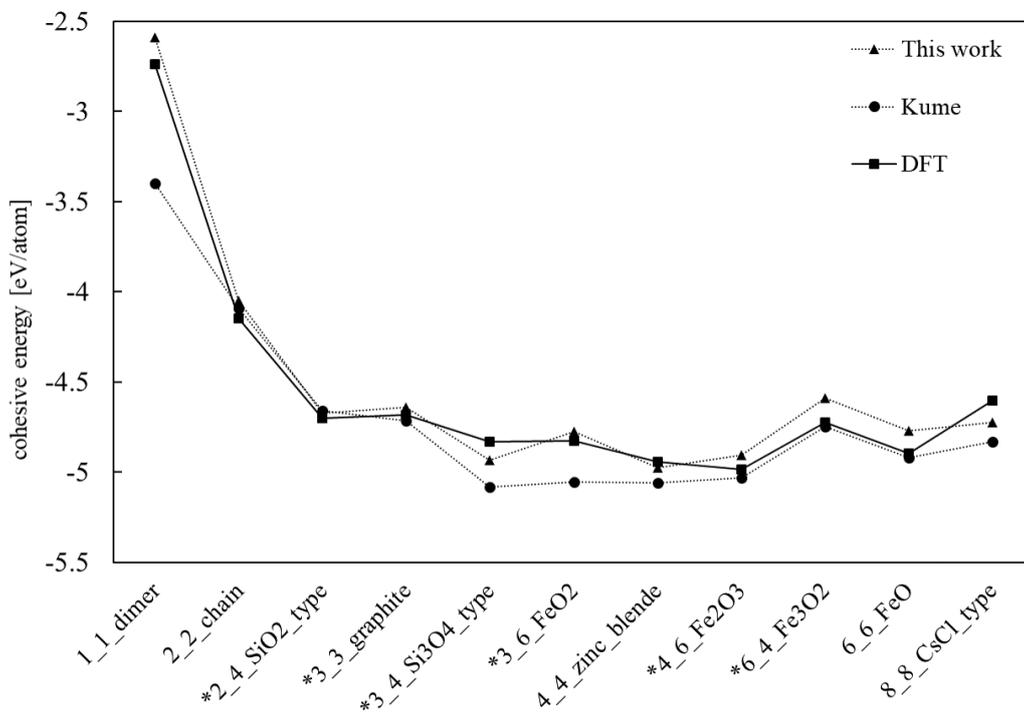


Figure 29 Energy comparison of O-Fe structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.

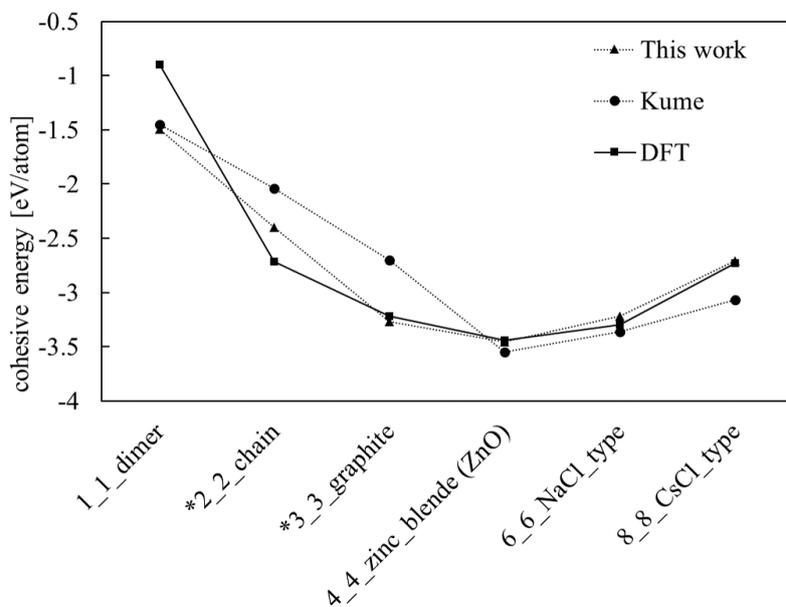


Figure 30 Energy comparison of O-Zn structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.

最後に O-P 系について述べる．ここで使用した構造は DFT,MD とともに電荷総和 0 の条件下でのエネルギーを求めていることに注意されたい．これは、本研究で用いているポテンシャルが移動電荷型ポテンシャルであり、先述した通り Qeq 法によって電荷の総和が 0 になるように割り振られており、DFT でもこの電荷の総和が 0 の条件に合わせているためである．そのため、各原子に割り振られる電荷は構造によって大きく変化する．例えば酸素の電荷を基準とすると、Fig31 中の zinc blende などの構造でリンの電荷が酸素の-1 倍、PO₆では-6 倍を取ることになる．そのため、Fig31 中の全ての構造に対してエネルギーを合わせるのが非常に困難であった．本研究ではリン酸鎖の再現をすることが目的であるから、PO₃ や PO₄,P₂O₅ といった構造のエネルギーが DFT 計算と良く一致している必要がある．よって、これらの構造のエネルギーを重視してフィッティングを行った．なお、P₂O₅ についてはやや DFT 計算の結果よりもエネルギーが高くなっているが、他の構造とのエネルギーの大小関係は捉えられているため、MD 計算での挙動に大きな影響を与えることはないと考えられる．

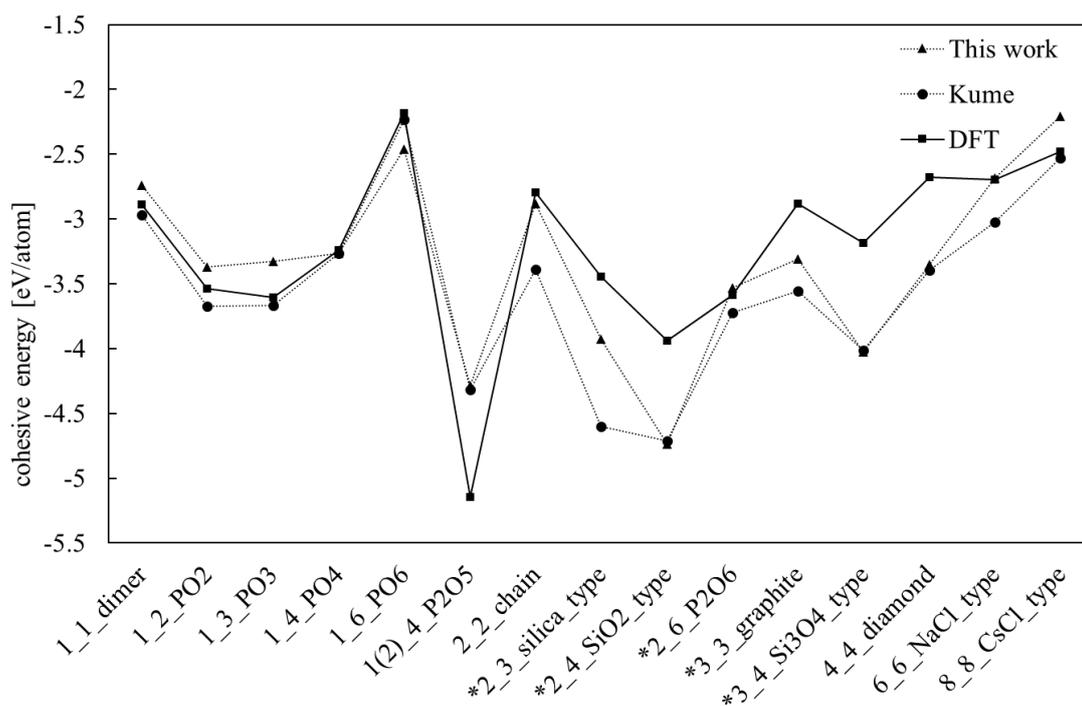


Figure 31 Energy comparison of O-P structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.

また、DFT 計算と MD 計算でそれぞれ構造最適化を行っているため、本来の安定構造とは異なる形状の構造を取る可能性があることを前述した．このような構造については単に Fig31 に示したような凝集エネルギーの比較では議論が不十分である．具体的な構造としては PO₃ 分子がこれに当たる．DFT 計算での構造最適化では Fig32 中右側に示すような平面

型が最安定であったのに対し、本ポテンシャルを用いた MD 計算では Fig32 中左側に示すような三角錐型が最安定構造となった。

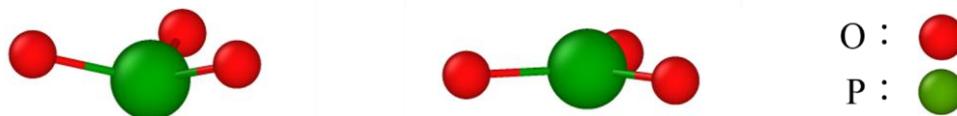


Figure 32 Snapshot of PO₃ molecules of pyramidal and planar.

本ポテンシャルによる構造最適化によって得られたこの三角錐型の PO₃ 分子と DFT 計算による構造最適化によって得られた平面型の PO₃ 分子のそれぞれに対して、凝集エネルギーを DFT 計算・久米が作成したポテンシャルを用いた MD 計算・本ポテンシャルを用いた MD 計算で比較した結果を Fig33 に示す。平面構造については久米が作成したポテンシャルの方が DFT 計算を良く再現できている。しかしながら、PO₃ は現実には 1 価の陰イオンの状態で存在し、平面構造ではなく三角錐型の構造を取る。この三角錐型の構造のエネルギーは本ポテンシャルの方が DFT 計算を良く再現できおり、久米が作成したポテンシャルではエネルギーが低く見積もられている。つまり、久米のポテンシャルでは実際の MD 計算において孤立 PO₃ 分子が生成されやすい可能性がある。これらの詳細については 4 章で再度説明する。なお、本ポテンシャルでは P-O-O 結合角を変化させた構造を教師データに含めているため、三角錐型の構造のエネルギーが正しく学習されていると考えられる。

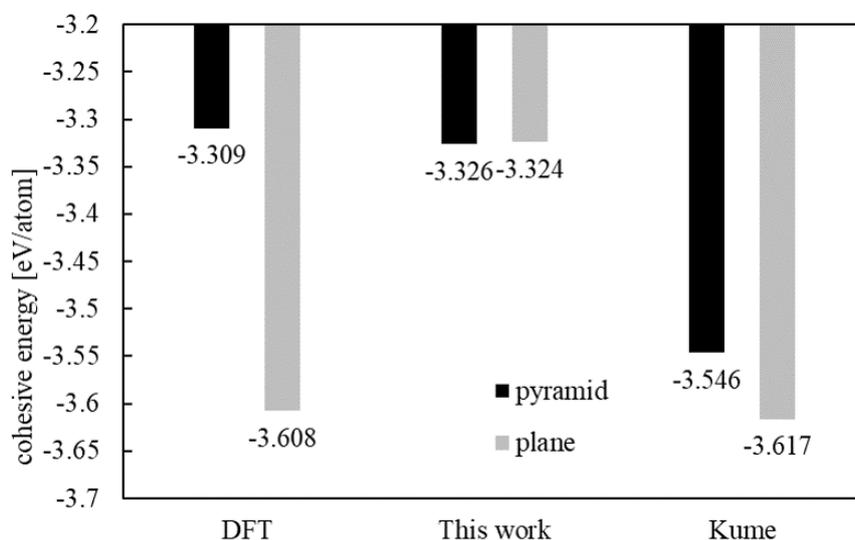


Figure 33 Energy comparison of PO₃ molecules of pyramidal and planar among DFT calculation, our interatomic potential, and Kume's interatomic potential.

3.2.5 角度依存性

高本—熊谷ポテンシャルは、エネルギーがボンドオーダーを介して角度依存性を持つ。そこで、作成したポテンシャルの角度とボンドオーダーの関係を説明する。なお、2章の Fig6 に示すように i,j,k を定義していることに注意されたい。例えば Fe-O-O 結合は Fe を中心として O がその両端に結合している構造を指し、Fe-O-O の結合角は $\angle OFeO$ のことを指す。

まず、O-Fe 系の角度依存性について説明する。ここでは自然酸化膜を形成する Fe-O-O 結合について見ていく。Fig34 は横軸が Fe-O-O の結合角、縦軸がボンドオーダー $b_{ij}(\theta)$ である。なお、本来ボンドオーダーはカットオフ内にある原子 k の寄与の合成で表現され、Fe の周りに O が結合し Fe-O の配位数が増加するほどボンドオーダーは低下するが、ここでは原子 k は 1 原子であるとした場合を示していることに注意されたい。図は $r_{ij} = 1.9$ の場合を示している。90° 以上でボンドオーダーが 1 となっており、6 配位以下では角度依存性を持たないという結果になった。これは、4 配位に対応する zin blende 型の構造や 6 配位に対応する Fe_2O_3 , FeO といった構造間のエネルギー差が比較的小さいため、角度依存に反映されていないためであると考えられる。

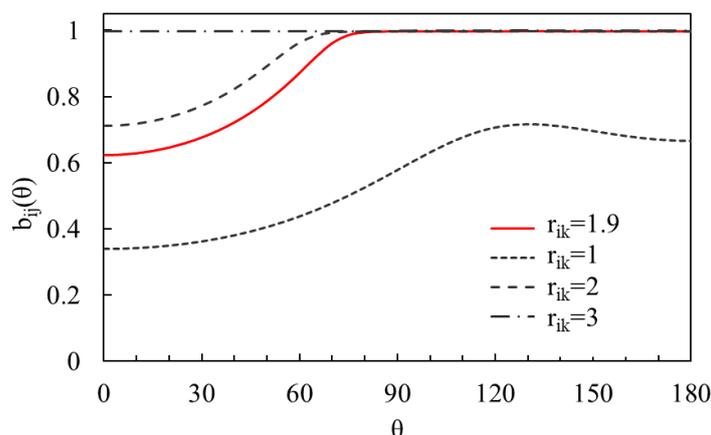


Figure 34 Fe-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.9 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

次に、O-P 系の角度依存性について説明する。ここではリン酸鎖を形成する O-P-P 結合及び P-O-O 結合を見ていく。まず、O-P-P 結合角とボンドオーダーの関係を Fig35 に示す。また、久米が作成したポテンシャルについても Fig36 に示す。図は $r_{ij} = 1.6$ の場合を示している。本ポテンシャルでは 80° から 140° にかけてボンドオーダーが最大となっている。それに対して、久米のポテンシャルでは 120° から 180° にかけてボンドオーダーが最大となっており、やや大きめの結合角を取りやすいことが分かる。また、P-O-O 結合角とボンドオーダーの関係を Fig37 に示す。図は $r_{ij} = 1.6$ の場合を示している。約 110° 付近でボンドオーダーが最大となっており、P-O が 4 配位になりやすいことが学習できている。

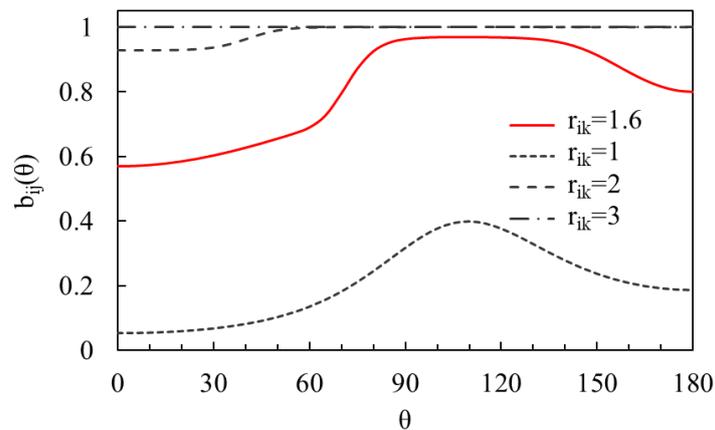


Figure 35 O-P-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

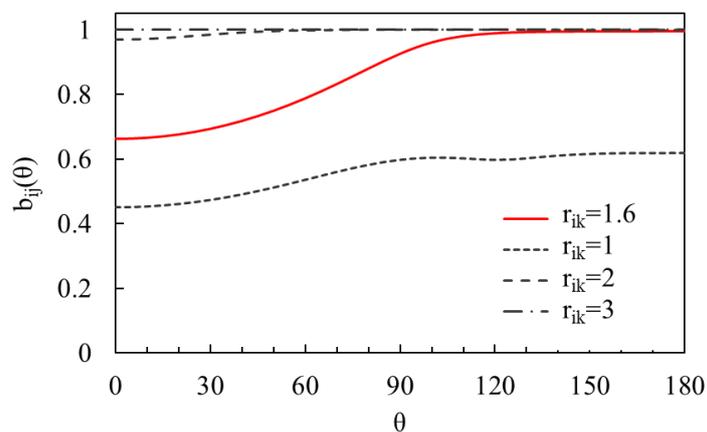


Figure 36 O-P-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} using Kume's interatomic potential.

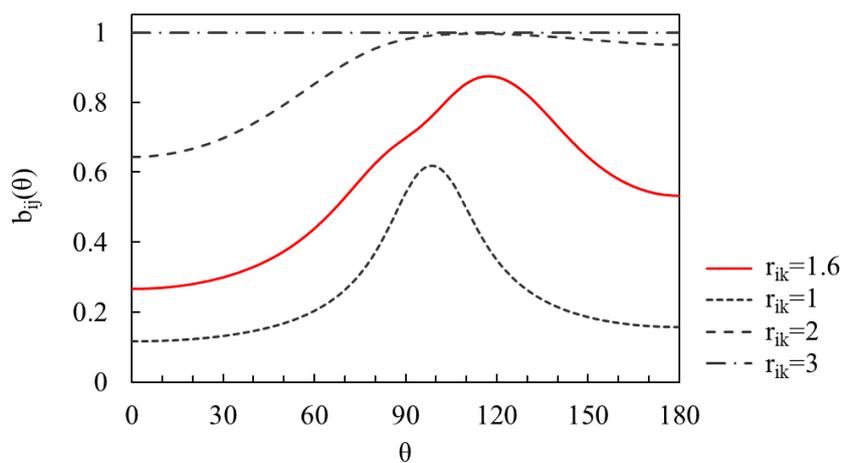


Figure 37 P-O-O bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

最後に、O-Fe-P系の角度依存性について説明する。ここではトライボフィルムと自然酸化膜界面の反応により生成されると言われているリン酸鉄中のO-Fe-P結合及びO-P-Fe結合を見ていく。O-Fe-P結合角とボンドオーダーの関係をFig38に示す。図は $r_{ij} = 1.9$ の場合を示している。また、O-P-Fe結合角とボンドオーダーの関係をFig39に示す。図は $r_{ij} = 1.6$ の場合を示している。いずれの場合も角度依存性は弱く、O-Fe-P系については、O-Fe-Pの3元系ではなく、O-PとO-Feの2元系の各々の結合に支配されるポテンシャルであると言える。

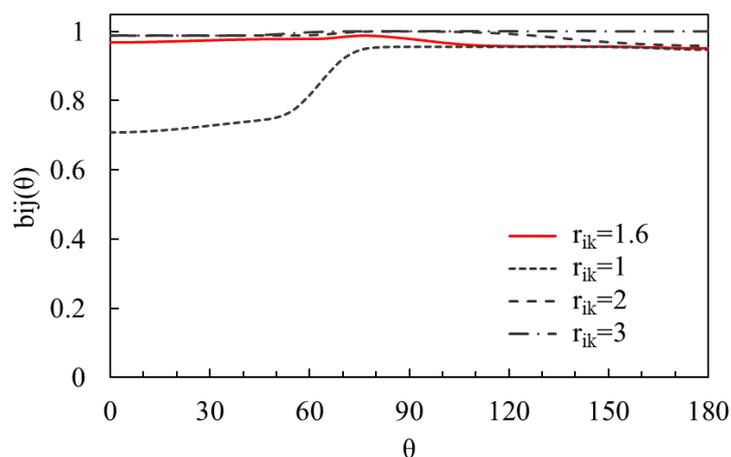


Figure 38 O-Fe-P bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.6 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

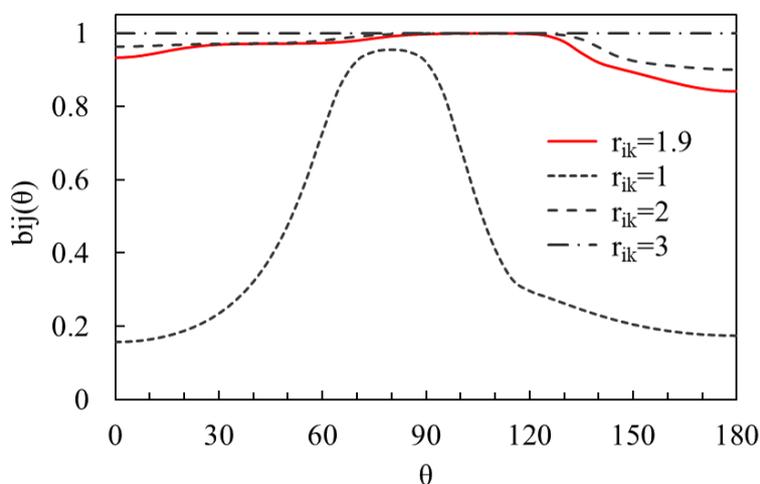


Figure 39 O-P-Fe bond angle dependence of bond order with $r_{ij}=1.9 \text{ \AA}$ and variable r_{ik} .

3.2.6 他ポテンシャルとの比較

MD 計算でトライボフィルム-自然酸化膜の界面を模擬した例としては、1.2.2 項で述べた通り小野寺の研究が挙げられる。Fig40 に小野寺のパラメータ[49]を用いた BMH ポテンシャルと本ポテンシャルで Fe_2O_3 及び $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ の凝集エネルギーを計算した結果を示す。

BMH ポテンシャルではエネルギーが実験値や DFT 計算と比較して大幅に低く見積もられている。これは、小野寺が用いたパラメータは格子長とヤング率が実験に合うようにフィッティングされているためである。

また、Fig41 に BMH ポテンシャル及び本ポテンシャルを用いて算出した Fe_2O_3 及び $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のエネルギーのうち非クーロン項とクーロン項の寄与を示す。 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ では P-O 結合の共有結合性が高いため、非クーロン項の寄与もある程度含まれると考えられるが、BMH ポテンシャルではクーロン項のエネルギーの寄与が大部分を占めており、静電相互作用が支配的なポテンシャルとなっている。それに対して、本ポテンシャルではクーロン項の割合は小さい。 Fe_2O_3 についても本ポテンシャルではクーロン項の割合が小さいが、これは非クーロン項にもイオン結合の寄与が含まれる関数形であるためである。

総じて、本ポテンシャルは DFT 計算で得られたエネルギーを非常に良く再現しているとともに、イオン結合性と共有結合性をバランス良く記述できるポテンシャルとなっている。

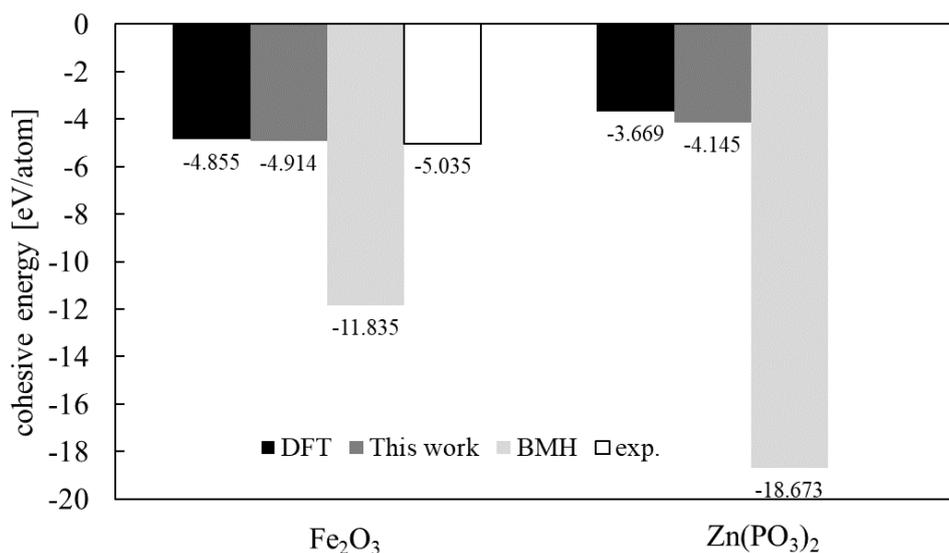


Figure 40 Energy comparison of Fe_2O_3 and $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ among DFT calculation, our interatomic potential, BMH potential, and experiment.

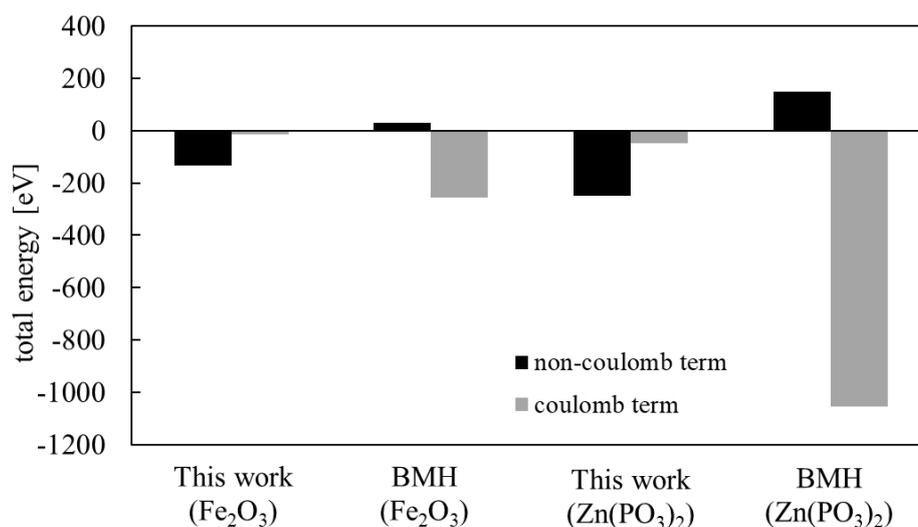


Figure 41 Comparison of the contribution of Coulomb and non-Coulomb terms to energy of Fe₂O₃ and Zn(PO₃)₂ between our interatomic potential and BMH potential.

3.3 フィットティング総括

本節では、3章の総括としてフィッティングの結果や考察を簡潔に述べるとともに、より高精度なポテンシャル作成、あるいは他の元素系への拡張に向けた指針について説明する。また、フィッティングを行う際に得られた知見についても付記する。

3.3.1 総括と高精度化・拡張性への指針

本章では小林・久米が作成した O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルの高精度化を図り、教師データやフィッティング方法について検討した。その結果、MD 計算で扱う構造を筆頭に DFT 計算を非常に良く再現するポテンシャルが得られた。一方で、よりハイクオリティ・ユニバーサルなポテンシャル開発に向けて、大別すると3つの課題が露わになった。

1つ目は遷移金属の DFT 計算の精度についてである。本研究では GGA-PBE 汎関数を用いて DFT 計算を行ったが、bccFe の凝集エネルギーを良く再現することができなかった。よって、トライボフィルム-鉄（新生面）界面を正確に模擬した MD 計算（あるいは DFT 計算）は困難であると思われる。したがって、遷移金属の凝集エネルギーを良く再現できる手法の開発が望まれる。

2つ目は電荷解析の問題である。本研究で用いた Bader 電荷解析は擬ポテンシャル法との相性が悪く、空間分割の際に特定の原子に割り当てる空間を極端に過小評価してしまい、電

荷が過大評価されることがあった。この問題を解決するには、3.2.2 項で述べたボロノイ分割や全電子を用いた空間分割を行う必要がある。

3つ目は **standard structure** における電荷の問題である。本研究で用いた高本一熊谷ポテンシャルでは Qeq 法により系の電荷の総和が 0 になるよう各原子に電荷が割り振られる。よって、イオンなどの構造や本来取り得ない電荷を取るような構造を教師データに含めるとフィッティングが困難になる。したがって、これらの構造を外挿領域として教師データに含める場合には、評価関数の値に占める割合が大きくなるよう注意する必要がある。

3.3.2 得られた知見

フィッティングの際に得られた知見について述べる。ここでは教師データのサンプリングについて述べる。本研究で用いた高本一熊谷ポテンシャルはエネルギーが角度依存性をもつため、角度を変えた構造を教師データに含めると良い。しかしながら、例えば角度を 1° 刻みで変えた構造を全て教師データに入れるのはあまり良くない。Fig17 に示した $(\text{PO}_3)_5\text{O}$ の O-P-P 結合角を 120° から 180° まで 1° 刻みで変化させた構造について、DFT 計算と本ポテンシャルによる MD 計算で得られた凝集エネルギーを Fig42 に示す。DFT 計算では、精度にもよるが 1° まで刻むとエネルギー曲線が滑らかでない一方、MD ではエネルギーが角度依存性を持つため通常滑らかとなる。DFT 計算に合わせて無理にフィッティングを行うと過学習のような現象が起こり、Fig35 などで示した関数形がかなりいびつな形になってしまうので注意が必要である。なお、Fig42 中局所的にエネルギーが高くなっている構造が存在するのは、本来であれば分子であるため周期境界上で隣の原子と結合しないようにすべきであるが、セルサイズを小さめに取ったことにより結合を作ってしまったためである。

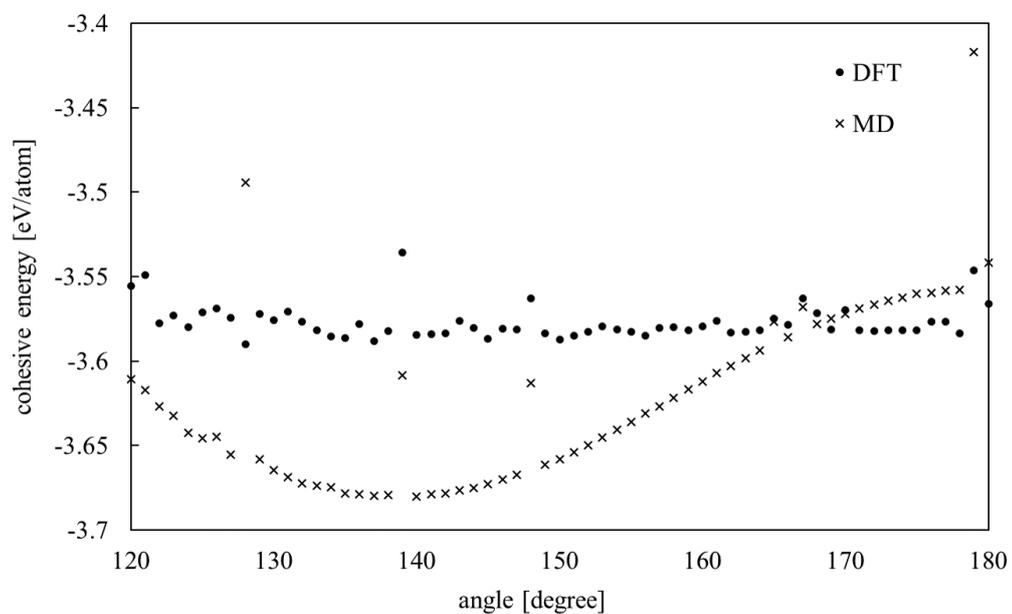


Figure 42 Comparison of angular dependence of energy between our interatomic potential and DFT calculation.

第4章 摩擦 MD 計算

本章では、3章で作成した O-Fe-P-Zn 系ポテンシャルを用いて、トライボフィルムと自然酸化膜の界面を模擬した MD 計算を実施し、界面で起こる構造変化や化学反応及びそれらが耐摩耗性に与える影響について考察する。

4.1 トライボフィルムのモデル化

トライボフィルムのバルク中はメタリン酸亜鉛を主成分とし、アモルファス構造となっている。また、長鎖リン酸を多く含むことが実験によって明らかとなっている。一般にリン酸は脱水重合により鎖状になり、ネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造について実験や数値解析などを用いた多くの研究がなされている。数値解析では、X線回折・中性子回折などの実験値から原子や分子の構造を解析する逆モンテカルロ法 (Reversed Monte Carlo :RMC) が良く用いられている。一方、古典 MD 計算では、ネットワーク構造の定量的な再現には成功した例はほぼ存在しない。そこで、これらの特徴を捉えたモデルを MD 計算で再現するための方法について検討する。

4.1.1 リン酸ネットワークの構造評価

アモルファスメタリン酸亜鉛は Fig43 のように 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 四面体が酸素原子を介して連なった形で存在する。この PO_4 四面体が形成するネットワーク構造の評価方法として、BO/NBO や Q_i といった指標が存在し、これらは実験で得られる量となっている。そこで、まずこれらの評価指標について説明する。

架橋酸素 (Bridging Oxygen: BO) はリン原子が 2配位であるような酸素原子、非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen: NBO) はリン原子が 1配位であるような酸素原子を指す。BO/NBO はこれらの比であり、リン酸鎖の長さの指標として用いられる。具体的には、BO/NBO の値が大きいほどより長いリン酸鎖を表す。

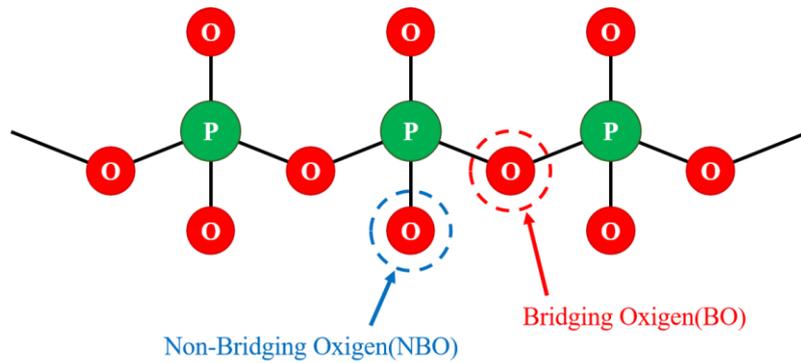


Figure 43 Bridging oxygen and non-bridging oxygen in the phosphate chain structure.

また、 Q_i はBOが*i*配位であるようなアニオンを指し、アモルファスメタリン酸亜鉛中では 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。Fig44に示す通り、 Q_0 は孤立 PO_4 四面体、 Q_1 はリン酸鎖の末端部、 Q_2 はリン酸鎖の末端を除く部分に対応し、 Q_2 が多いと長鎖リン酸が多い、あるいはリン酸鎖の鎖長が長いということになる。 Q_3 はリン酸鎖の分岐部や P_2O_5 に対応し、 Q_4 以上は通常はほぼ存在せず、欠陥に当たる構造である。

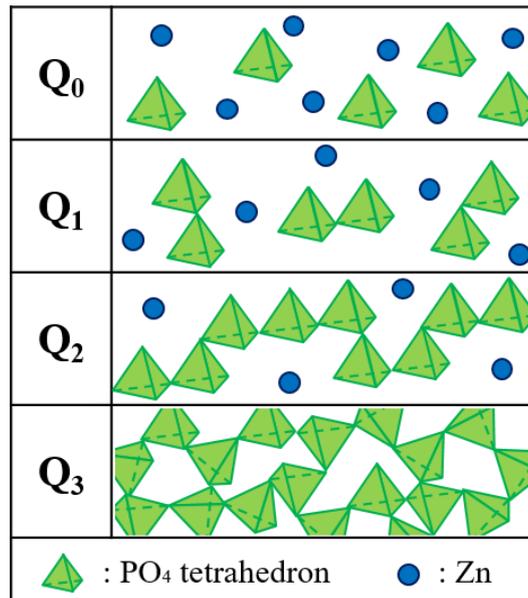


Figure 44 Q_i terminology for different structures in zinc metaphosphate.

リン酸塩ガラス (binary phosphate glasses) は一般に $xRO+(1-x)P_2O_5$ と表され、 $R = Zn$, $x = 0.5$ の場合がメタリン酸亜鉛に当たる。酸化物比 x とBO/NBO、 Q_i の関係はVan Wazerによると、次式で表される。

$$f(Q_0) = \frac{3x - 2}{1 - x} \quad (0.67 \leq x \leq 0.75) \quad (4.1)$$

$$f(Q_1) = \begin{cases} \frac{2x-1}{1-x} & (0.5 \leq x \leq 0.67) \\ \frac{3-4x}{1-x} & (0.67 \leq x \leq 0.75) \end{cases} \quad (4.2)$$

$$f(Q_2) = \begin{cases} \frac{x}{1-x} & (0 \leq x \leq 0.5) \\ \frac{2-3x}{1-x} & (0.5 \leq x \leq 0.67) \end{cases} \quad (4.3)$$

$$f(Q_3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad (0 \leq x \leq 0.5) \quad (4.4)$$

$$BO/NBO = 0.5(3-4x) \quad (4.5)$$

この Q_i の理論式をグラフにしたものを Fig45 に示す. メタリン酸亜鉛の場合, Q_2 が 100%, BO/NBO が 0.5 となる. 実際にはリング状のリン酸鎖や分岐・切断などにより, 実験では Q_2 が 0.9 程度, BO/NBO が 0.45 程度となっている.

また, Van Wazer によると, 平均鎖長と酸化物比 x との関係は次式で表される.

$$n_{ave} = \frac{2(1-x)}{2x-1} \quad (4.6)$$

この式によると, $x = 0.5$ のとき $n_{ave} \rightarrow \infty$ となるが, 末端基滴定法による推定では 40~100 程度と見積もられている.

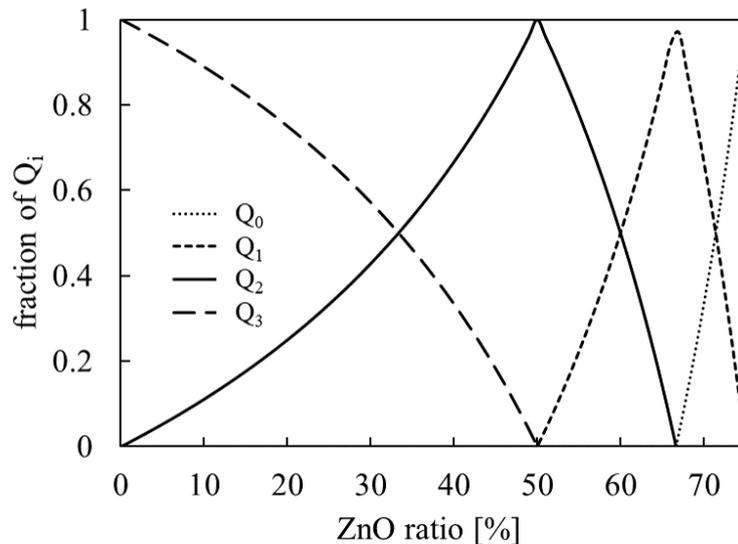


Figure 45 Relationship between ZnO ratio and Q_i terminology by theory.

4.1.2 配位数計算

配位数は構造を評価するための重要な指標である。本研究では注目する原子 A から一定の距離以内にある原子 B の個数を A-B の配位数と定義する。また、このときの距離を配位数カットオフ距離と呼ぶこととし、各元素ペアについて Table13 に示す値とした。なお、以下では A を master 原子, B を slave 原子と呼ぶ。本研究では配位数を高速に計算する手法を考案した。詳細は Appendix C で述べる。

Table 13 Cutoff distances for calculating coordination number.

master/slave	O	Fe	P	Zn
O	-	2.4	2.0	2.5
Fe		-	-	-
P			-	-
Zn				-

4.1.3 長鎖メタリン酸亜鉛モデルの検討

久米はメルトクエンチ法によりアモルファスメタリン酸亜鉛のモデル化を行い、リン酸鎖のネットワーク構造の定性的な再現に成功している。具体的な手順としては次の通りである。①NPT 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 の間液体状態を計算。②NPT アンサンブルを用いて 20 ps の間で 1000 K から 350 K まで急冷。③NPT アンサンブルを用いて温度を 350 K, 圧力を 0.1 MPa に制御し, 200 ps の間緩和計算。しかしながら、実験ではトライボフィルム中では長鎖リン酸にあたる Q_2 が大半を占める一方で、メルトクエンチ法により作成されたトライボフィルムは Q_2 がやや低く Q_1 がやや高くなっている。すなわち、リン酸鎖がやや短鎖中心のものとなっている。同じく古典 MD を用いたメルトクエンチ法によるリン酸鎖の作成に関する研究が様々な塩についてなされている[50][51][52]ものの、やはり実験で確認されている構造と比較して短鎖が多くなっており、リン酸ネットワーク構造の定量的な再現には至っていないのが現状である。一方でコアシェルモデル[53]を用いた Q_i の再現についての研究[54][55]がある。調和振動子を導入することで O-P 結合が切れなくなっており、第一原理 MD の結果を非常に良く再現できている。しかしながら、原子数が 100 程度と少ないため、 Q_2 の定量性にはやや疑問が残る。

そこで、本研究では Tersoff ポテンシャルの枠組みで比較的大きい系で長鎖を再現することを目的として、実験で報告されている Q_i の割合のモデルを用意し、徐々に圧縮することでトライボフィルムモデルを作成した。具体的には以下のような手順である。まず、重合度 20 のリン酸鎖 (P20 個・O61 個) 25 本と Zn 原子 250 個を $90 \times 90 \times 130 [\text{\AA}^3]$ の系にランダムに配置した。ここで、セルサイズはリン酸鎖が互いに絡まらないよう十分に大きく取ってい

る。また、重合度 20 のリン酸鎖は Q_1 (末端) が 2 個 (0.1), Q_2 (末端以外) が 18 個 (0.9) となり、これは実験値とほぼ同じ値となっている。続いて、NVT アンサンブルを用いて温度を 300 K に保ち、密度が実験で報告されている 3 になるまで 200 ps の間徐々にセルを縮小させた。最後に、NPT アンサンブルを用いて温度を 300 K に保ち、圧力 1 MPa で 40 ps の間緩和計算を行った。なお、タイムステップは 0.002 ps であり、境界条件は周期境界となっている。以下ではこの製法を圧縮法と呼ぶこととする。

4.1.4 結果と考察

モデルの初期状態及び最終的に得られたトライボフィルムの概観を Fig46 に示す。

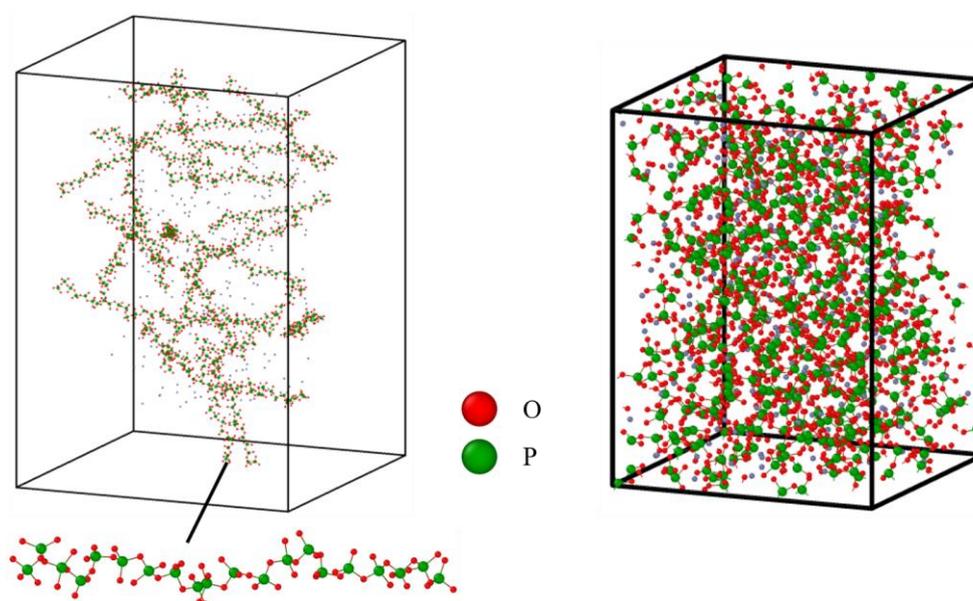


Figure 46 Overviews of initial state (left) and final state (right) of tribofilm.

また、本モデルと実験で得られたトライボフィルムのそれぞれについて、配位数と密度を Table14 に示す。本モデルではほぼ全てのリン原子が酸素原子 4 つと結合を作っており、P-O の配位数は実験値を良く再現できている。また、Zn-O の配位数は実験値よりもやや小さい結果となった。密度はやや実験値と比較するとわずかに小さくなっている。これは Fig46 の概観からも分かる通り、圧縮の際に疎な領域がややできたことが原因であると考えられる。

Table 14 Comparison of properties of tribofilm between our model and experimental data.

	This work	Exp.
Coordination number		
P-O	4.00	4.19±0.18 ^a
Zn-O	4.22	4.87±0.19 ^a
Density [g/cm ³]		
	2.8	2.85~3.09 ^b

^a Reference [56].

^b Reference [57].

また、 Q_i の時刻歴を Fig47 に示す。緩和計算を開始した 200 ps 後にやや Q_2 が低下している。これは圧縮した状態が非常に高圧であり、徐々に圧力を下げようとしても圧力制御が難しく、一部の P-O 結合が急激な圧力変化に耐えられず切れたためだと考えられる。しかしながら、最終的に得られたモデルは長鎖中心であり、実験値を非常に良く再現できていると言える。

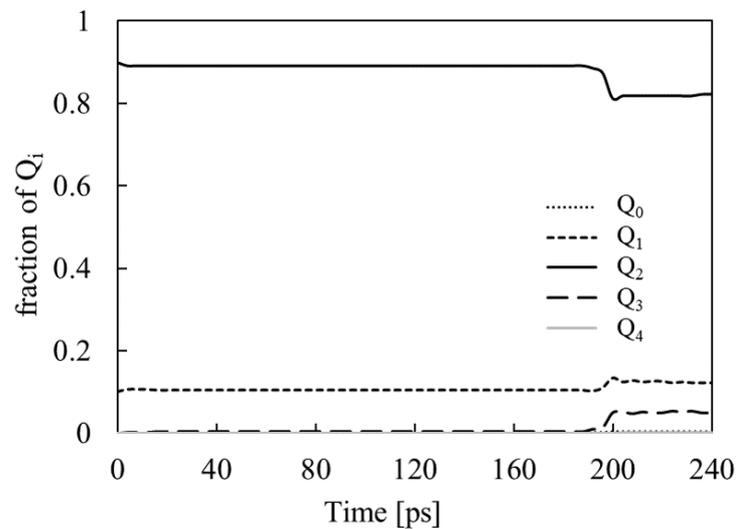


Figure 47 Time history of Q_i fraction.

また、本ポテンシャルと久米のポテンシャルを用いてそれぞれ圧縮法及びメルトクエンチ法によって作成したトライボフィルムモデルの BO/NBO 及び Q_i の値を Table15 に示す。

Table 15 Comparison of properties of tribofilm between our model calculated by press and melt&quench, and experimental data.

method	This work		Kume		Exp.
	press	melt&quench	press	melt&quench	
BO/NBO					
	0.454	0.582	0.386	0.470	0.45±0.05 ^c
Q _i [mol%]					
Q ₀	0.4	4.7	9.6	9.4	0.0 ^d
Q ₁	12.2	21.9	25.4	27.7	10.3 ^d
Q ₂	82.2	35.5	53.8	37.9	88.8^d
Q ₃	5.0	31.6	11.0	23.4	0.9 ^d
Q ₄	0.2	6.3	0.2	1.6	0.0 ^d

^c Reference [58].

^d Reference [59].

まずは両ポテンシャルの比較を行う。久米のポテンシャルでは圧縮法を用いても Q₂ が 5 割程度であり、実験で得られたトライボフィルムより長鎖が少ないという結果になっている。この理由について考察する。圧縮過程における 6 ps~12 ps のスナップショットを Fig48 に示す。また、O-P 系のエネルギーについて Fig49 に示す。なお、Fig49 中の P₂O₇ は角度にパラメータを振らずに擬似構造最適化を行っているため、DFT 計算の精度があまり良くない。Fig48 中の 6~10 ps のスナップショットから長鎖リン酸の末端から PO₃ 分子が分離していることが分かる。これは Fig49 に示す通り、PO₃ と (PO₃)_n のエネルギー差がごく小さいためであると考えられる。このようにして Q₀ に当たる構造である孤立 PO₃ 分子あるいは PO₄ 分子が生成される。孤立 PO₄ 分子はやや不安定なため、12 ps では分離した隣の PO₃ 分子と再度結合し、Q₁ に当たる構造である Q₂O₇ (dimer) が生成されている。また、末端部以外でも O-P 結合が頻繁に切断と再結合を繰り返している。実際に、10 ps 時点で図中左側でも O-P 結合が切れて dimer が生成されている。これも PO₃ と (PO₃)_n のエネルギー差が過小評価されているためであると考えられる。このようなメカニズムによって、最終的には Q₀, Q₁ が初期よりも増加していると考えられる。したがって、久米のポテンシャルでは圧縮によって短鎖化し、実験で観察されているような長鎖リン酸を表現できないポテンシャルとなっている。一方で、本ポテンシャルによる圧縮法では、PO₃, (PO₃)_n のエネルギー差を再現できているため、O-P 結合は切られることなく、Table15 中において太字で示した通り Q₂ が多い長鎖中心のモデルとなっている。総じて、本ポテンシャルでは BO/NBO や Q_i が実験値と非常に良く一致しており、実際のネットワーク構造を良く再現できていると言える。

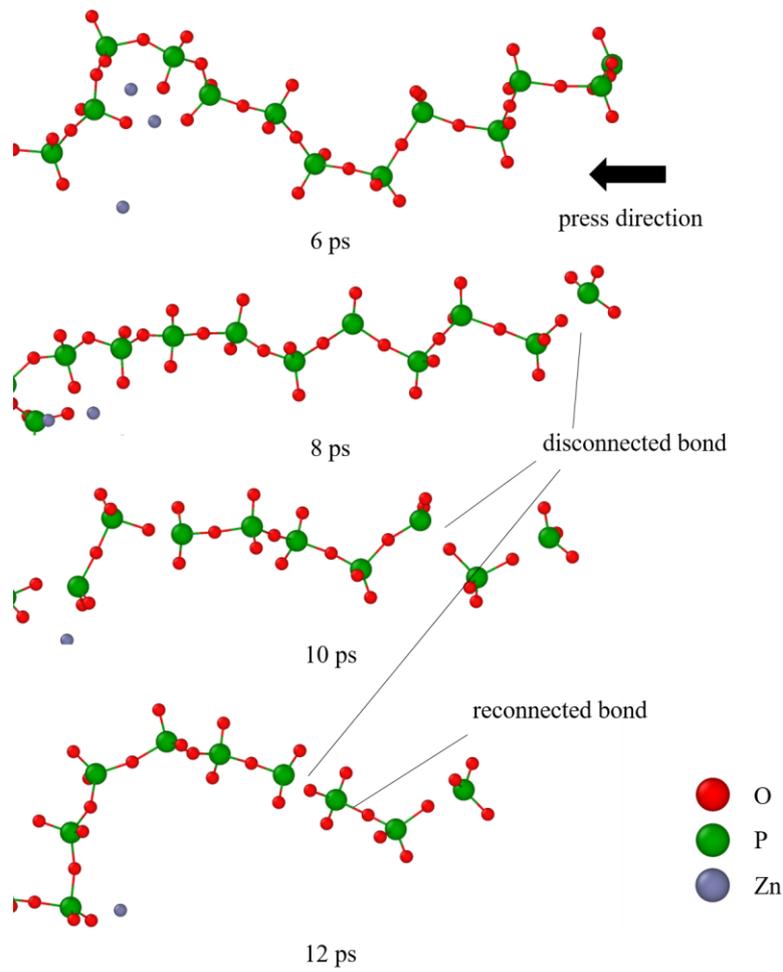


Figure 48 Snapshot of change in state of phosphate chain during press.

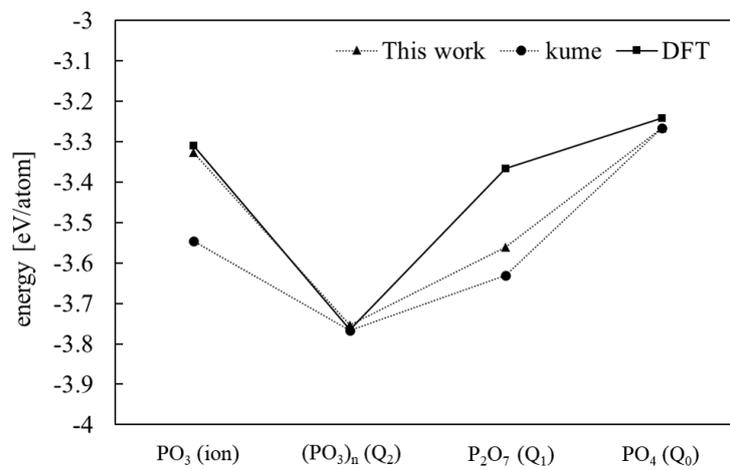


Figure 49 Energy comparison of parts of phosphate chain structures among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and DFT calculation.

次に作成方法の比較を行う。本ポテンシャルでもメルトクエンチ法によって作成すると Q_2 が実験値と比較して少なくなるという結果を得た。これはメルトクエンチ法では場所によって P/O の元素比に偏りが生じ、O-poor な領域では Fig31 で示した通りエネルギー的に安定な P_2O_5 のような構造 (Q_3) が優先的に生成され、O-rich な領域では Q_0, Q_1 といった構造が形成されるためであると考えられる。Fig50 に各 z 座標 1 Å 当たりに含まれる Q_3 の個数と O/P の元素比を比較したグラフを示す。場所によって O/P 元素比に偏りが生じ、O/P 比が小さい領域で Q_3 が多くなっていることが分かる。一方で、圧縮法では Q_2 が Q_1 や Q_3 になるためには O-P 結合が切断あるいは生成される必要があるが、Fig49 で示した通り、 $(PO_3)_n$ の構造がエネルギー的に安定であるため、そのような変化は起こらず、長鎖中心のモデルとなっていると考えられる。

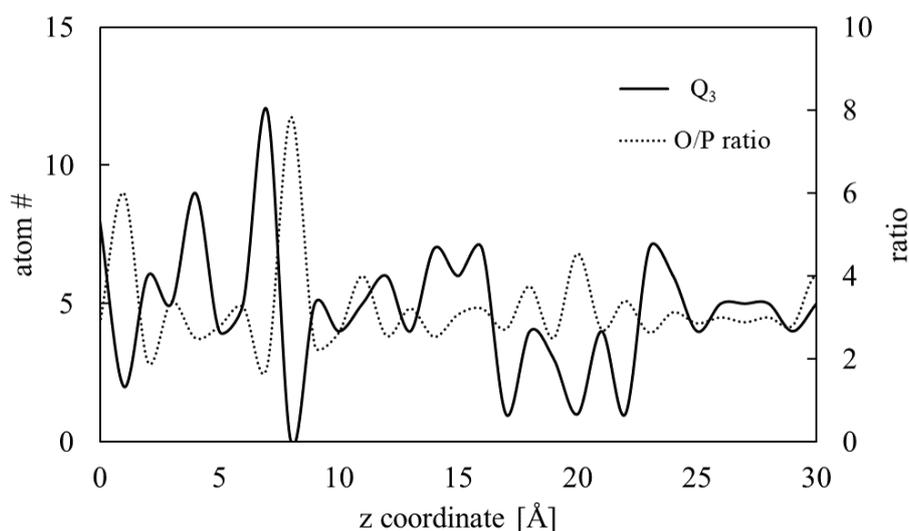


Figure 50 Correlation between Q_3 and O/P ratio in phosphate glass.

また、リン酸鎖の幾何学的構造の確認のため、NPT アンサンブルを用いて本モデルを温度 300 K、圧力 0.1 MPa の状態で維持し、20 ps の時間平均を取ることによって算出した ADF と逆モンテカルロ法による ADF の結果[60]との比較を Fig51,52 にそれぞれ示す。なお、ここでは O-P-O はリン原子の両端に酸素原子 2 つが結合した構造、P-O-P は酸素原子の両端にリン原子 2 つが結合した構造を指す。まず、 $\angle OPO$ は実験値、本モデルともに P-O が 4 配位に相当する約 110° がピークとなっている。続いて、 $\angle OPO$ は実験値が約 145° 、本モデルが約 135° でピークとなっており、本モデルの方がやや強く折れ曲がった構造であることが分かる。Fig42 で示した通り、本ポテンシャルはエネルギー的には約 140° が安定であるから、セルサイズが小さいことがやや影響していると考えられ、より大きい現実に近い系では、実際の結合角をより正確に再現できるモデルであると考えられる。

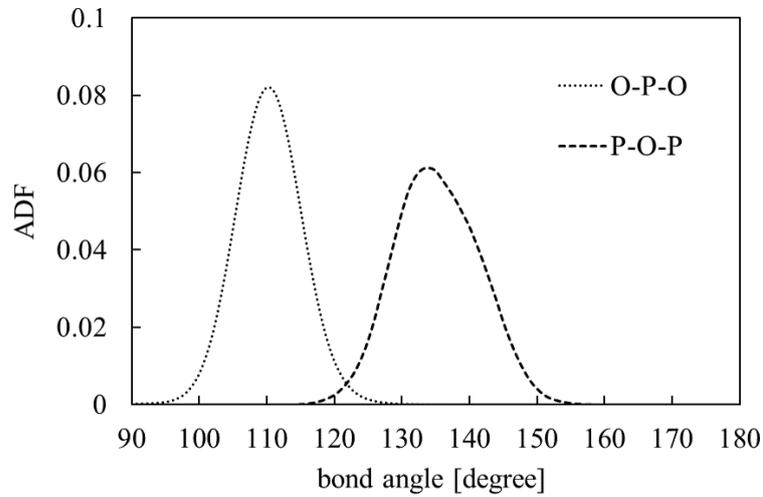


Figure 51 Bond angle distributions of O-P-O and P-O-P in our model.

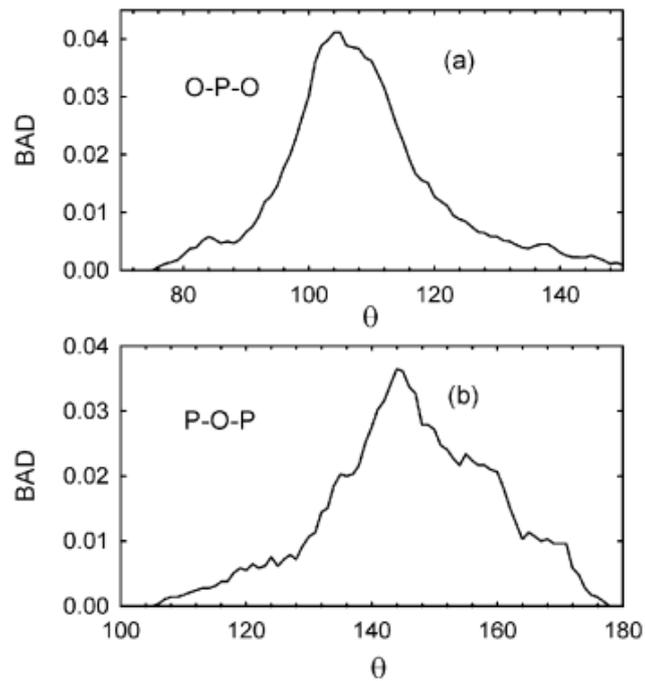


Figure 52 Bond angle distributions (BAD) (a) within the PO_4 tetrahedron and (b) between PO_4 tetrahedra. [60]

4.1.5 総括

リン酸鎖を圧縮することで作成したトライボフィルムモデルは、BO/NBO, Q_i といったネットワーク構造や配位数・結合角について、実験値を非常に良く再現したものとなった。

方で、リン酸鎖のような高分子系は官能基の回転が重要であり、回転角に対してエネルギー障壁が存在する。そのため、さらに現実に近い状態を模擬するためには、2.3.5 項で紹介した Reax-FF[37]などに含まれるようなねじれ角依存性を持つ関数を導入する必要があると考えられる。

4.2 自然酸化膜のモデル化

AES を用いた元素分析によって、自然酸化膜の厚さは 4 nm 程度であることが分かっている。自然酸化膜の組成は主に Fe_2O_3 であり、高压化ではアモルファスの状態として存在している。トライボフィルムとの界面では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が反応すると考えられるため、本節ではこのモデル化について検討する。

本研究では、次の手順で示すメルトクエンチ法によりアモルファス Fe_2O_3 を作成した。まず、系のサイズが $30 \times 30 \times 27 [\text{\AA}^3]$ である Fe_2O_3 結晶を、NVT アンサンブルを用いて 2000 K に保ち、20 ps の間融解した。なお、Fe 原子は 1152 個、O 原子は 1728 個であった。続いて、NPT アンサンブルを用いて 2000 K から 350 K まで 1 ps の間で急冷した。最後に、NPT アンサンブルで 350 K・1 GPa に保ち、100 ps の間緩和計算を行った。なお、タイムステップは 0.002 ps であり、境界条件は周期境界となっている。作成したモデルの概観を Fig53 に示す。

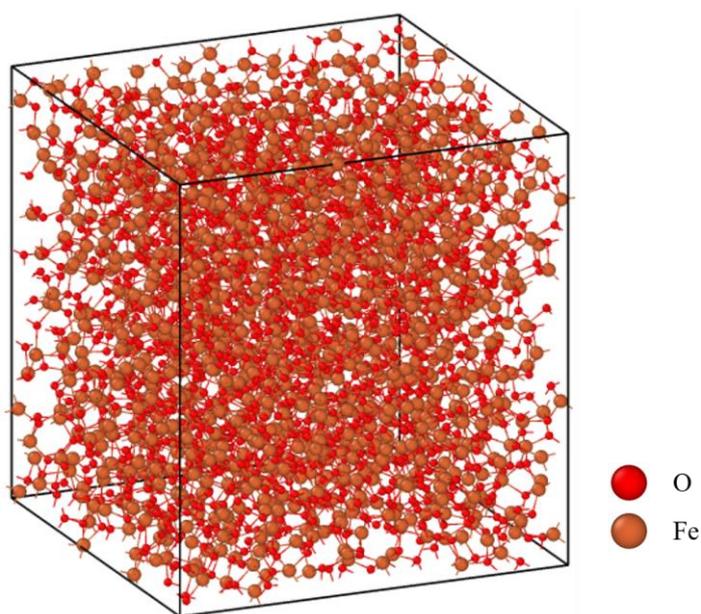


Figure 53 Overview of iron oxide calculated by melt&quench method.

本モデルと実験で得られた物性値について比較した結果を Table16 に示す。本モデルは結合長や配位数・密度について、実験値を良く再現できている。

Table 16 Comparison of properties of Iron oxide (α -Fe₂O₃) among our interatomic potential, Kume's interatomic potential, and experimental data.

	This work	Kume	Exp.
Bond length [\AA]			
O-Fe	1.9~2.0	1.9~2.0	1.93 ^a
Coordination number			
Fe-O	5.10	4.78	5.25 ^a
Density [g/cm^3]			
	5.22	4.62	5.26 ^b (hematite)

^a Reference [61].

^b Reference [62].

4.3 界面摺動解析

本節では、トライボフィルムと自然酸化膜の界面反応を模擬した MD 計算を実施する。実験では界面で Fe/Zn 混合リン酸塩が生じ、トライボケミカル反応によって FePO₄ が生成されるとされている。一方、小野寺らのシミュレーションでは Fe/Zn 混合層を再現できているものの、化学反応については言及されていない。また、久米が行った解析では界面でリン酸鎖が短鎖化されることが示唆されたが、構造変化についての議論が十分でなく、O-Fe 系の電荷が強いポテンシャルとなっているため、化学反応の再現にも至っていないと考えられる。そこで、本研究では、3章で作成した O-Fe-P-Zn 系ポテンシャル及び 4.1,4.2 節でそれぞれ作成したトライボフィルムと自然酸化膜モデルを用いて、界面での反応を模擬した摺動解析を実施し、構造変化・化学反応及びそれらが耐摩耗性に与える影響について考察する。

4.3.1 計算モデル

モデルの概観を Fig54 に示す。まず、4.1 で作成したトライボフィルムを 4.2 で作成した s 自然酸化膜で挟み、上下端に真空領域を追加して界面モデルを作成した。なお、上部の酸化鉄は固定と摺動のために追加したものであるから、高さが 12 \AA となるよう原子を削除している。続いて、下端の高さ 12 \AA 分の領域を固定して、上端の高さ 12 \AA 分の領域に対し 100 ps の間 1000 MPa 相当の荷重を負荷する。その後、下端は固定したまま上端を y 方向に 100 m/s の速度制御を課し、6000 ps の間摺動させた。なお、シミュレーション中、系は NVT アンサンブルを用いて 350 K に保った。なお、タイムステップは 0.002 ps であり、境界条件は周期境界となっている。

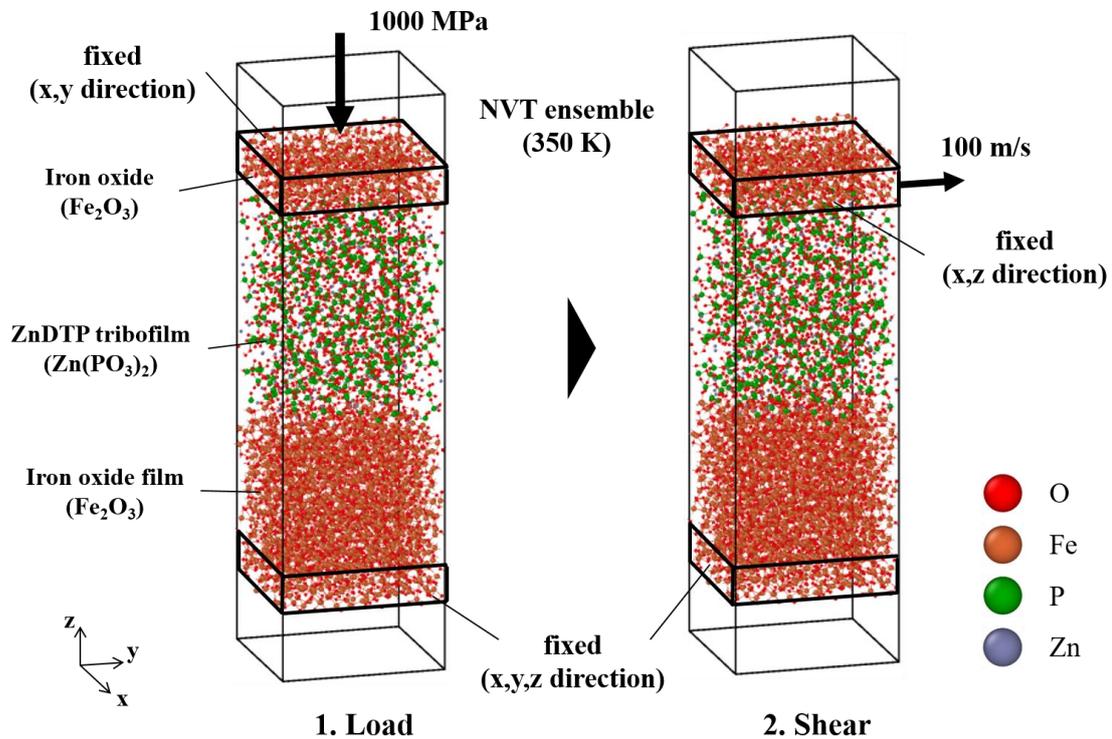


Figure 54 Overview of calculation model for sliding simulation of the interface between tribofilm and iron oxide.

計算条件の設定についての詳細を述べる。まず、摺動速度は実際のエンジンの摺動部では最大で数十 m/s に及ぶ。本解析では MD の時間スケールで摩擦現象を再現するために、摺動速度を 100 m/s とやや大きめに取った。また、荷重は最大で数十 MPa 程度と見積もられている。ここで、1.1 節で説明した通り、界面の状態は Hersey 数によって分類でき、Hersey 数は粘性 η ・摺動速度 V ・荷重 P として $\frac{\eta V}{P}$ と与えられる。境界潤滑を模擬するために、荷重もやや大きめの 1000 MPa と設定した。潤滑油の粘性係数は一般に 10^{-2} 程度のオーダーであるから、この条件下では Hersey 数は 10^{-9} 程度と十分に小さく、一般的には界面のラフネスなどの条件にも影響されるものの、境界潤滑を模擬できていると考えられる。

4.3.2 結果と考察

本項ではまず摺動の様子を示し、界面で発生しているマクロ的な現象を捉える。続いて界面での構造変化・化学反応についての詳細を述べる。最後に、これらが耐摩耗性に与える影響について考察する。

4.3.2.1 界面におけるマクロな現象 (Fe の拡散及び Fe/Zn 混合リン酸塩層)

Fig55 に摺動開始から 3000 ps 後までのスナップショットを示す。まず、図中 0 ps 時点、すなわち荷重を負荷した状態では、トライボフィルムと自然酸化膜の界面での混合は発生していない。一方で 100 ps 以降、すなわち摺動の継続に伴い、界面で混合が発生していることが分かる。つまり、界面の混合は滑り摩擦下特有の現象であると言える。

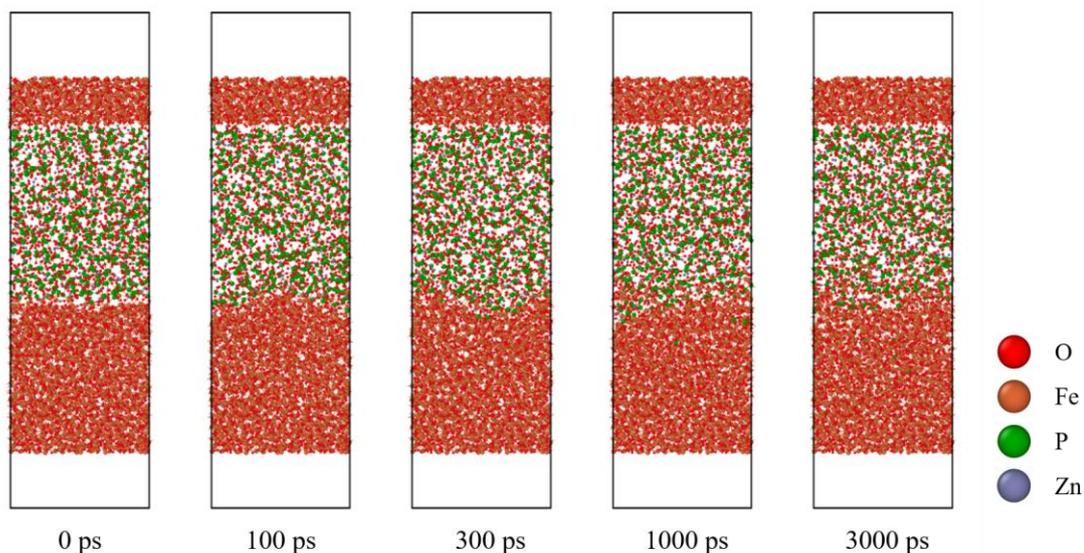


Figure 55 Snapshot of model after 0 ps, 100 ps, 300 ps, 1000 ps, and 3000 ps sliding.

一方で、Fig55 から、100 ps 以降は界面での混合がほとんど進行していないことが分かる。このことについて考察するために、Fig56 に摺動開始から 100 ps 時点の各原子の軌跡を示す。なお、図は 80 ps~100 ps の 20 ps の間に動いた各原子の軌跡であり、線が長いほど移動量が大きく、したがって速度も大きいということである。Fig56 から、主に下端の固定部付近の自然酸化膜で速度分布が生じている。つまり、この部分が滑りとなっていることが分かる。よって、これ以降は界面ではトライボフィルム側と自然酸化膜側が一体となって動くため、滑り摩擦による混合が進行しないものであると考えられる。滑りが自然酸化膜で発生する現象の検証は 4.3.2.3 で別途行う。

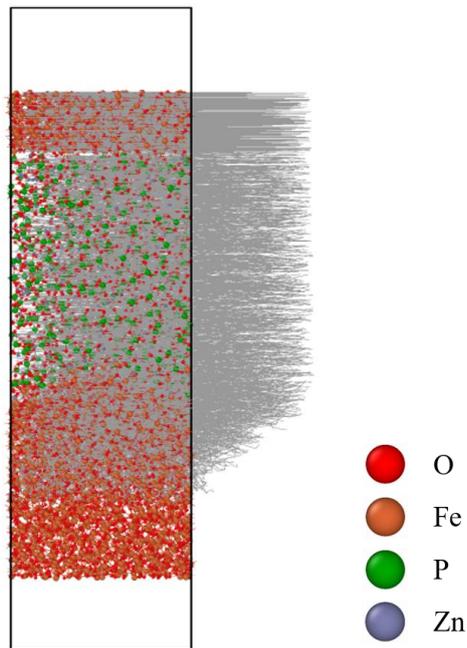


Figure 56 Trajectory of atoms in model after 100 ps sliding.

界面での状態をより詳細に確認するために、Fig57 に鉄及び亜鉛原子の個数分布を示す。なお、図はz方向（高さ方向）1 Å 当たりに含まれる各元素の個数を表している。また、図中には界面の初期位置も併記している。また、Fig58 に界面近傍のスナップショットを示している。Fig57に示す通り、鉄原子が初期界面位置よりも上側に拡散して傾斜構造を形成し、初期界面よりやや上側を中心に Fe/Zn 混合層が発生している。これは Martin らの実験で観察されたものと同様の分布となっている。

総じて、本モデルは実験で確認されているような滑り摩擦下の鉄の傾斜構造及び Fe/Zn の混合層の形成といったマクロ的な現象を非常に良く捉えることができていると言える。

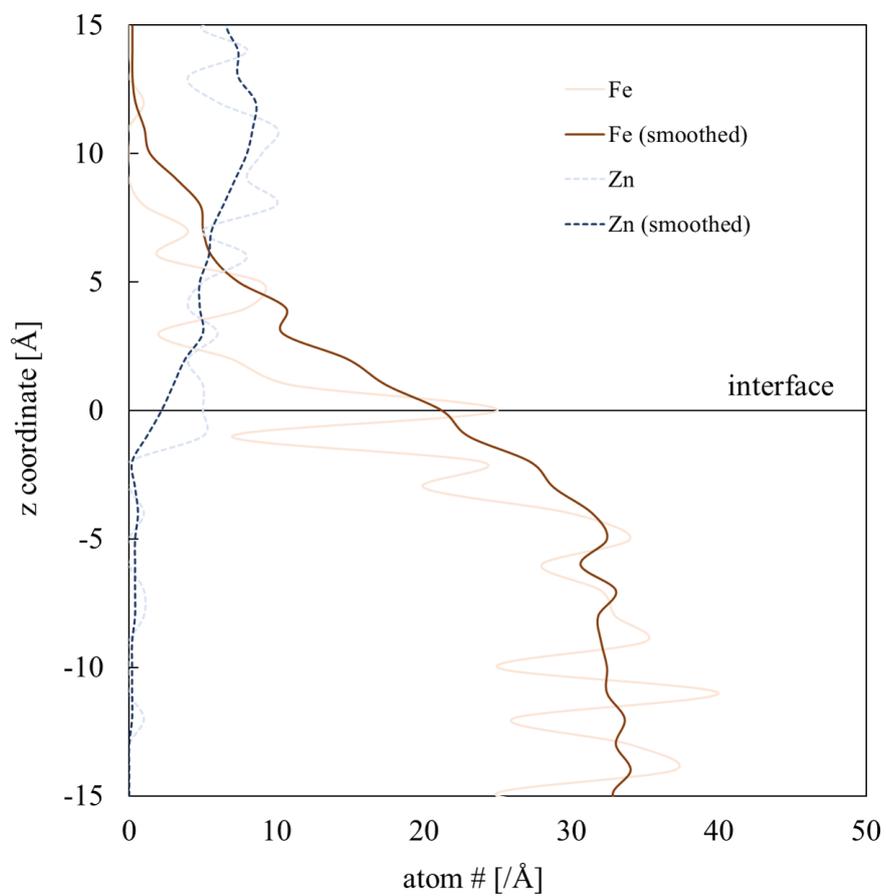


Figure 57 Atom distribution after sliding.

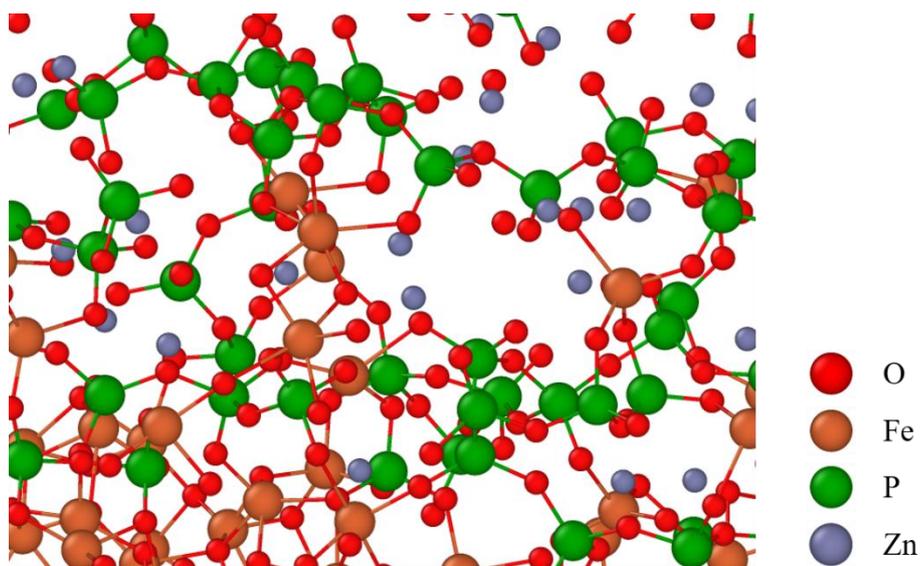


Figure 58 Enlarged view of the interface after sliding.

4.3.2.2 界面におけるミクロな現象（構造変化と化学反応）

続いて、界面付近で発生している構造変化について述べる．ここではリン酸鎖のネットワーク構造の変化について考察する．Fig59に界面近傍（0~10 Å）の摺動中の Q_i の時刻歴を示す． Q_i の時間変化はほぼ見られず、久米の解析で確認されていたような摺動に伴う明確な短鎖化は見られなかった．これは界面での滑りがほぼ発生しなかったのが原因であると考えられる．

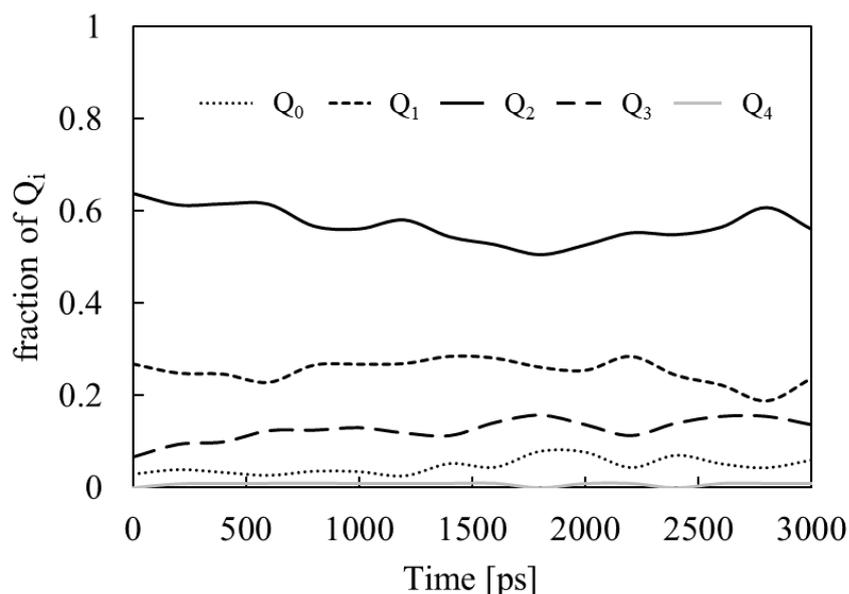


Figure 59 Time history of Q_i fraction.

次に化学反応について確認するために、Table17に配位数を示す．また、Fig60に電荷分布を示す．なお、表中の Fe-O-P という表記は P と結合を作っている O を PO と呼ぶとき、Fe-PO の配位数を表している．Fe-O 結合の大半は自然酸化膜由来のものであるから、Fe-O の配位数は Table17 に示す通り約 5 となっている．一方で、Fe-O-P の配位数は約 4 となっており、鉄はリン酸ネットワーク中では 4 配位を取っていることが分かる．また、Fig60 から鉄の電荷の大きさは界面である $z=0$ 付近において酸素の約 1.5 倍、すなわち 3 価の陽イオンとして存在していることが分かる．これらの情報や Fig58 のスナップショットから、鉄はリン酸ネットワーク中で FePO_4 として存在している．これは冒頭で述べた通り Martin らによって提唱された、以下の式で表されるトライボケミカル反応が発生していることを示唆している．



Table 17 Coordination number of Fe-O-P and Fe-O after sliding.

	coordination #
Fe-O-P	4.10
Fe-O	5.05

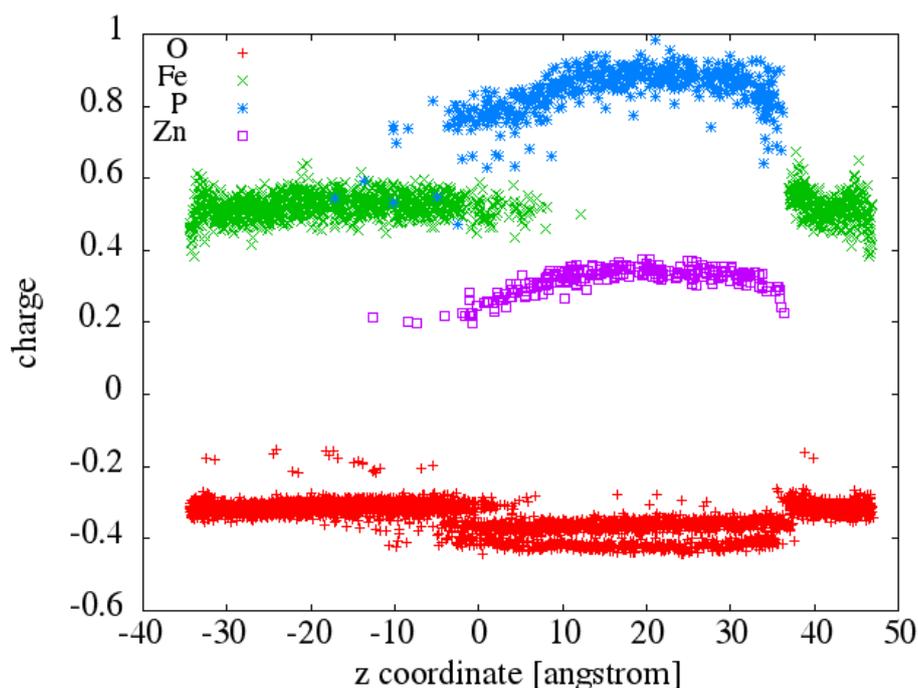


Figure 60 Charge distribution of each atom after sliding.

総じて、界面での構造や化学反応などのミクロ的な現象についても、本モデルで良く再現できていると言える。

4.3.2.3 耐摩耗メカニズム

最後に、耐摩耗メカニズムについて考察する。ここではまず前述した通り、久米の解析では Fig61 に示す通りトライボフィルムで滑りが生じた一方で、本解析では Fig56 で示した通り自然酸化膜で滑りが生じたことについての検討を行う。まず、トライボフィルムと自然酸化膜の摺動前後のせん断方向の弾性定数の比較を行った。トライボフィルムと自然酸化膜について、本ポテンシャル及び久米のポテンシャルによる MD 計算で得られた弾性定数と実験で得られた値を Table18 に示す。また、Fig62 に示すように摺動後 3000 ps における構造中の z 座標が 0~30 Å の部分（トライボフィルム側に相当する）及び-30~0 Å の部分（自然酸化膜側に相当する）をそれぞれ抜き取ったものについて計算した弾性定数も Table18 に示している。ただし、弾性定数はひずみを 0.01 に制御する方法で算出した。

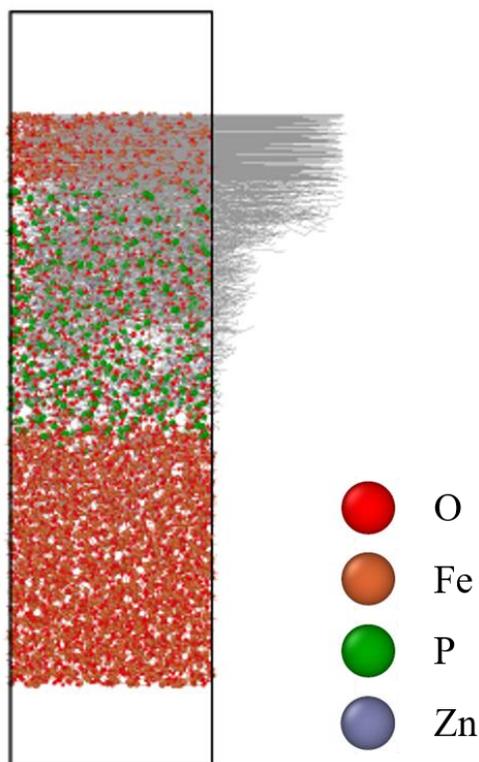


Figure 61 Trajectory of atoms in model after 100 ps sliding calculated by Kume's interatomic potential.

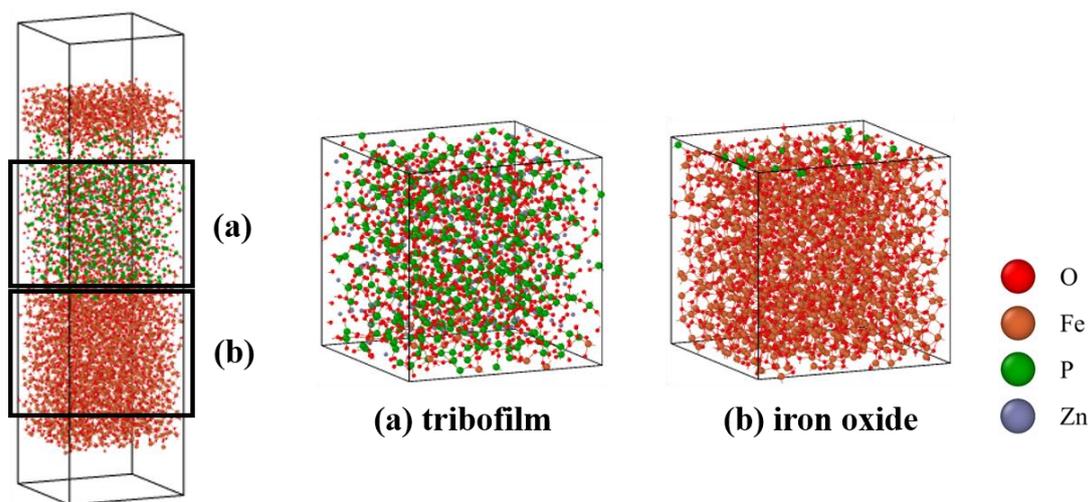


Figure 62 Overview of structure above (tribofilm) and below (iron oxide) initial interface after sliding.

Table 18 Comparison among elastic constant of tribofilm and iron oxide before and after sliding.

	This work	Kume	DFT	Exp.
tribofilm (before) [GPa]	C ₂₂ : 70.1	C ₂₂ : 63.3	-	C ₁₁ : 34.8 ± 9.7 ^a
	C ₆₆ : 25.0	C ₆₆ : 30.0		
tribofilm (after) [GPa]	C ₂₂ : 236	C ₂₂ : 125	-	C ₁₁ : 96.1 ± 25.7 ^a
	C ₆₆ : 96.1	C ₆₆ : 41.3		
iron oxide (before) [GPa]	C ₂₂ : 138	C ₂₂ : 142	C ₁₁ : 338 ^b	C ₁₁ : 356 ^c
	C ₆₆ : 25.0	C ₆₆ : 31.2	C ₄₄ : 72.1 ^b	C ₄₄ : 58.0 ^c
			C ₆₆ : 84.2 ^b	
iron oxide (after) [GPa]	C ₂₂ : 47.1	C ₂₂ : 174	-	-
	C ₆₆ : 11.1	C ₆₆ : 49.3		

^a Reference [63].

^b Reference [64].

^c Reference [65].

まず、本ポテンシャル・久米ポテンシャルともに実験値よりもトライボフィルムの弾性定数が大幅に大きく見積もられ、自然酸化膜の弾性定数が大幅に小さく見積もられている。これは弾性定数をフィッティングの評価値に入れていないためである。また、両ポテンシャルを比較すると本ポテンシャルの方が自然酸化膜の弾性定数が小さくなっている。これは久米ポテンシャルでは評価値に含まれていた **bulk modulus** を本ポテンシャルでは外してフィッティングを行ったことが原因であると考えられる。したがって、より定量的な議論のためには弾性定数をフィッティングする必要があると考えられる。

一方で摺動によってトライボフィルムの弾性定数が上昇している。一般にトライボフィルムはせん断により硬化する「smart」な材質であることが知られており[66]、実際に Table18 に示した通り、ナノインデンテーションを用いた実験により、摺動前の鉄基板上に形成されるサーマルフィルムはヤング率が 35 GPa 程度であるのに対して、摺動によって 96 GPa 前後まで上昇することが示されている。したがって、本解析における弾性定数の上昇はこのトライボフィルムの硬化現象を再現できているものであると言える。これにより、本ポテンシャルではトライボフィルムの弾性定数が自然酸化膜のそれを上回り、自然酸化膜が優先的に滑るようになったと考えられる。一方で久米ポテンシャルでは自然酸化膜の弾性定数の方が常に大きいため、トライボフィルムが優先的に滑っていると考えられる。

第5章 結論

5.1 総括

本研究では、ZnDTP 由来トライボフィルムの耐摩耗メカニズムの解明を目指し、トライボフィルムと自然酸化膜の界面を模擬した MD 計算と、そのための O-Fe-P-Zn 系原子間ポテンシャルの作成を行った。まず、作成したポテンシャルは様々な構造について、第一原理計算の結果を非常に良く再現した。続いて、トライボフィルムのモデル化を行い、実験で観察されているような長鎖リン酸を多く含むモデルの作成に成功した。最後に、トライボフィルムと自然酸化膜の界面モデルで摺動解析を行い、実験で観察されているような元素分布や化学反応を再現するとともに、それらが耐摩耗性に与える影響について示唆した。

5.2 今後の課題

本節では、本研究を行うにあたって露わになった課題のうち特に重要であると思われるものについて述べる。

5.2.1 ポテンシャル作成

ポテンシャルパラメータのフィッティングの際には、関数形のパラメータ数に対して過不足なく教師データを選定することが重要である。本研究では手動で教師データを追加・削除していたが、コストや妥当性の観点から、足りていない教師データや余分な教師データを機械学習などの手法を用いて可視化し、自動で追加・削除するような方法が非常に有用であると考えられる。

他にも自動で最適化を行うことが望ましいことがいくつかある。例えばフィッティングの際に各物性値の重みを決定するが、重みによってポテンシャルの性能が大きく変わってしまうことがある。そのため、重みも学習させるような手法が必要であると考えられる。

また、トライボフィルム中には炭素・水素・硫黄などの元素も含まれる。しかし元素数の増加に伴い必要な教師データやパラメータのフィッティングのコストは指数関数的に増加してしまうという問題が存在する。

5.2.2 教師データ作成

教師データには DFT 計算での安定構造を優先的に入れるべきであるが、そのためには第一原理 MD をすることになり、非常に計算コストがかかる。そのため、本来であれば不要であるはずの外挿構造が大量に必要となってしまう可能性がある。解決策としてはフィッテ

イングの初期段階で **materials project** などのオープンデータベースから安定構造の原子配置を大量に教師データに入れてフィッティングを行い、MD 計算でそれらから外れた構造が発見されたらそれを教師データに順次入れていく、という方法が考えられる。

しかしながら、DFT 計算では再現できない物性値も多く存在する。例えば 3.3.2 項で述べた通り、特に本研究で扱った鉄などの遷移金属を含む d 電子系化合物や f 電子系などの強相関電子系では自己相互作用の誤差による電子の非局在化の影響が無視できない。そのため、Hubbard (+U) 補正等の経験的パラメータによる補正がなされている。しかしながら、凝集エネルギー等の再現はできていないのが現状である。

また、これも 3.3.2 で述べた通りであるが、形式電荷からかけ離れた電荷を持つ構造に対して現在の関数形で正しくフィッティングできるかどうかは疑問が残る。特に硫黄などは様々な酸化数を取るため、電荷を正しくフィッティングすることが困難であると思われる。

5.3 今後の展望

ZnDTP は耐摩耗性を有するものの、摩擦力を上昇させてしまうとされており、一般的に MoDTC 等の添加剤と併用される。MoDTC は MoS_2 を主成分とし、層状になってせん断されることで摩擦力を低下させると考えられている。しかしながら、その詳細なメカニズムについては明らかにされていない。したがって、ZnDTP と MoDTC の併用した際の挙動を数値解析で明らかにすることが望まれる。また、 MoS_2 には硫黄が多分に含まれており、環境負荷が大きいため、フラーレンなどの硫黄フリーな添加剤への代替が求められている。これらの摩擦特性を数値解析等で再現することができれば、より環境負荷が低く、かつ摩擦特性に優れた添加剤の発見の一助となり得るだろう。

参考文献

- [1] T. Voituriez, K. Morita, T. Giordano, N. Bakkour, and N. Shimizu, “Financing the 2030 agenda for sustainable development,” *Gov. Through Goals Sustain. Dev. Goals as Gov. Innov.*, vol. 16301, no. October, pp. 259–273, 2017, doi: 10.1057/978-1-137-45443-0_24.
- [2] 橋本 巨, 基礎から学ぶトライボロジー. 森北出版, 2006.
- [3] K. Holmberg, P. Andersson, and A. Erdemir, “Global energy consumption due to friction in passenger cars,” *Tribol. Int.*, vol. 47, pp. 221–234, 2012, doi: 10.1016/j.triboint.2011.11.022.
- [4] R. Stribeck, “Die wesentlichen Eigenschaften der Gleitund Rollenlager—the key qualities of sliding and roller bearings,” vol. 46, 1902.
- [5] J. M. Martin, C. Grossiord, T. Le Mogne, S. Bec, and A. Tonck, “The two-layer structure of ZnDTP tribofilms, Part I: AES, XPS and XANES analyses,” *Tribol. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 523–530, 2001, doi: 10.1016/S0301-679X(01)00029-9.
- [6] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, and K. Kato, “Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide,” *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 12, pp. 1538–1544, 2006, doi: 10.1016/j.triboint.2006.01.023.
- [7] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, and K. Kato, “Formation mechanism of a low friction ZDDP tribofilm on iron oxide,” *Tribol. Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 211–216, 2007, doi: 10.1080/10402000701271010.
- [8] 小野寺拓, “計算化学手法による自動車エンジン油添加剤のナノトライボロジーの解明を通じた環境配慮型添加剤の提案,” 東北大学博士論文, 2010.
- [9] M. Ueda, A. Kadiric, and H. Spikes, “On the Crystallinity and Durability of ZDDP Tribofilm,” *Tribol. Lett.*, vol. 67, no. 4, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1007/s11249-019-1236-x.
- [10] K. Varlot, J. M. Martin, C. Grossiord, R. Vargiolu, B. Vacher, and K. Inoue, “A dual-analysis approach in tribochemistry: Application to ZDDP/Calcium Borate additive interactions,” *Tribol. Lett.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 181–189, 1999, doi: 10.1023/a:1019167808656.
- [11] T. Onodera, J. M. Martin, C. Minfray, F. Dassenoy, and A. Miyamoto, “Antiwear chemistry of ZDDP: Coupling classical MD and tight-binding quantum chemical MD methods (TB-QCMD),” *Tribol. Lett.*, vol. 50, no. 1, pp. 31–39, 2013, doi: 10.1007/s11249-012-0063-0.
- [12] 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.
- [13] 久米一輝, “O-Fe-P-Zn-S系原子間ポテンシャルの開発とZnDTPトライボフィルムの摩擦特性解明,” 東京大学修士論文, 2021.
- [14] “PHASE: First-principles Electronic Structure Calculation Program.” 2021.
- [15] 高本総, “Si及びSiCの酸化のダイナミクスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャルの開発と酸化メカニズムの解明,” 東京大学博士論文, 2016.

- [16] “LAMMPS: Molecular Dynamics Simulator.” 2020.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [18] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Gastroenterology*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990, doi: 10.1016/S0016-5085(77)80340-5.
- [19] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [20] Anthony K. Rappe and William A. Goddard III, “Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 8, pp. 3358–3363, 1991.
- [21] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, “Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 17, pp. 8254–8282, 1999, doi: 10.1063/1.478738.
- [22] J. N. Louwen and E. T. C. Vogt, “Semi-empirical atomic charges for use in computational chemistry of molecular sieves,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 63–77, 1998, doi: 10.1016/S1381-1169(98)00023-5.
- [23] S. Takamoto *et al.*, “Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements,” *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–6, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-30687-9.
- [24] N. Artrith and A. Urban, “An implementation of artificial neural-network potentials for atomistic materials simulations: Performance for TiO₂,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 114, pp. 135–150, 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2015.11.047.
- [25] “NIST: National Institute of Standards and Technology.” <https://www.nist.gov/>.
- [26] J. E. E. Jones, “On the Determination of Molecular Fields.—II. From the Equation of State of a Gas,” vol. 4, no. 71, pp. 463–477, 1851.
- [27] F. G. Fumi and M. P. Tosi, “Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-I. The Huggins-Mayer and Pauling forms,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 25, no. 1, pp. 31–43, 1964, doi: 10.1016/0022-3697(64)90159-3.
- [28] M. P. Tosi and F. G. Fumi, “Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-II. The generalized Huggins-Mayer form,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 25, no. 1, pp. 45–52, 1964, doi: 10.1016/0022-3697(64)90160-X.
- [29] P. M. Morse, “DIATOMIC MOLECULES ACCORDING TO THE WAVE MECHANICS. II. VIBRATIONAL LEVELS,” *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 1927, pp. 57–64, 1929.
- [30] R. A. Johnson, “Interstitials and vacancies in α iron,” *Phys. Rev.*, vol. 134, no. 5A, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.134.A1329.

- [31] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453, 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
- [32] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, “Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 69, no. 14, pp. 1–10, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
- [33] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, “A simple empirical N-body potential for transition metals,” *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 50, no. 1, pp. 45–55, 1984, doi: 10.1080/01418618408244210.
- [34] M. I. Baskes, “Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 5, pp. 2727–2742, 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.2727.
- [35] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.9902.
- [36] D. W. Brenner, “Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 15, pp. 9458–9471, 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.9458.
- [37] A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, “ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001, doi: 10.1021/jp004368u.
- [38] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 8, pp. 5262–5271, 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.5262.
- [39] T. KUMAGAI, S. IZUMI, S. HARA, and S. SAKAI, “The development of the charge-transfer interatomic potential for Si/SiO₂ systems,” *Proc. JSME Annu. Meet.*, vol. 2004.6, no. 0, pp. 213–214, 2004, doi: 10.1299/jsmemecjo.2004.6.0_213.
- [40] S. Takamoto *et al.*, “Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 16, 2016, doi: 10.1063/1.4965863.
- [41] J. D. Gale and A. L. Rohl, “The General Utility Lattice Program (GULP),” *Mol. Simul.*, vol. 29, no. 5, pp. 291–341, 2003, doi: 10.1080/0892702031000104887.
- [42] M. Yu and D. R. Trinkle, “Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 6, pp. 1–8, 2011, doi: 10.1063/1.3553716.
- [43] “CODE: BADER CHARGE ANALYSIS.” <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>.
- [44] C. Fonseca Guerra, J. W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, “Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD Methods for Charge Analysis,” *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 2, pp. 189–210, 2004, doi: 10.1002/jcc.10351.
- [45] “The Materials Project.” <https://materialsproject.org/>.

- [46] P. Philipsen and E. Baerends, “Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 8, pp. 5326–5333, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.5326.
- [47] S. Jana, K. Sharma, and P. Samal, “Assessing the performance of the recent meta-GGA density functionals for describing the lattice constants, bulk moduli, and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 16, 2018, doi: 10.1063/1.5047863.
- [48] A. E. Harwell, “Electron correlations in narrow energy bands,” pp. 238–257, 1963.
- [49] 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, doi: 10.1080/10402000802011737.
- [50] J. J. Liang, R. T. Cygan, and T. M. Alam, “Molecular dynamics simulation of the structure and properties of lithium phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263, pp. 167–179, 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00632-8.
- [51] B. Alhasni, “Insight into the structure of magnesium and sodium mixed phosphate glasses: A molecular dynamics study,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 578, no. October 2021, p. 121338, 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121338.
- [52] Y. Du, Y. Yuan, L. Li, M. Long, H. Duan, and D. Chen, “Insights into structure and properties of P2O5-based binary systems through molecular dynamics simulations,” *J. Mol. Liq.*, vol. 339, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116818.
- [53] A. Tilocca, “Short- and medium-range structure of multicomponent bioactive glasses and melts: An assessment of the performances of shell-model and rigid-ion potentials,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 8, 2008, doi: 10.1063/1.2972146.
- [54] R. I. Ainsworth, D. Di Tommaso, J. K. Christie, and N. H. De Leeuw, “Polarizable force field development and molecular dynamics study of phosphate-based glasses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 23, 2012, doi: 10.1063/1.4770295.
- [55] D. Di Tommaso, R. I. Ainsworth, E. Tang, and N. H. De Leeuw, “Modelling the structural evolution of ternary phosphate glasses from melts to solid amorphous materials,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 38, pp. 5054–5066, 2013, doi: 10.1039/c3tb20662a.
- [56] E. Matsubara, K. Sugiyama, Y. Waseda, M. Ashizuka, and E. Ishida, “Structural analysis of zinc metaphosphate glass by anomalous X-ray scattering,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 14–16, 1990, doi: 10.1007/BF00722854.
- [57] M. Bionducci, G. Lichen, A. Musinu, G. Navarra, G. Piccaluga, and G. Pinna, “The structure of a Zn(II) metaphosphate glass. I. The cation coordination by a Combination of X-Ray and Neutron diffraction, EXAFS and X-Ray anomalous scattering,” *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 1209–1215, 1996, doi: 10.1515/zna-1996-1211.

- [58] M. Crobu, A. Rossi, F. Mangolini, and N. D. Spencer, “Tribochemistry of bulk zinc metaphosphate glasses,” *Tribol. Lett.*, vol. 39, no. 2, pp. 121–134, 2010, doi: 10.1007/s11249-010-9622-4.
- [59] B. Tischendorf, J. U. Otaigbe, J. W. Wiench, M. Pruski, and B. C. Sales, “A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 282, no. 2–3, pp. 147–158, 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00350-7.
- [60] G. Navarra, A. Falqui, G. Piccaluga, and G. Pinna, “The structure of a zinc metaphosphate glass. A reverse Monte Carlo study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 19, pp. 4817–4822, 2002, doi: 10.1039/b204964c.
- [61] B. T. H. L. Khanh, V. V. Hoang, and H. Zung, “Structural properties of amorphous Fe₂O₃ nanoparticles,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 49, no. 3, pp. 325–332, 2008, doi: 10.1140/epjd/e2008-00168-1.
- [62] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, and K. Lefmann, “Magnetic properties of hematite nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 10, pp. 6826–6838, 2000.
- [63] M. Aktary, M. T. McDermott, and G. A. McAlpine, “Morphology and nanomechanical properties of ZDDP antiwear films as a function of tribological contact time,” *Tribol. Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 155–162, 2002, doi: 10.1023/A:1014755123184.
- [64] C. Zhang, L. Li, Z. Yuan, X. Xu, Z. Song, and Y. R. Zhang, “Mechanical properties of siderite and hematite from DFT calculation,” *Miner. Eng.*, vol. 146, no. March 2019, p. 106107, 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2019.106107.
- [65] R. C. Liebermann and S. K. Banerjee, “Magnetoelastic interactions in hematite: Implications for geophysics,” *J. Geophys. Res.*, vol. 76, no. 11, pp. 2735–2756, 1971, doi: 10.1029/jb076i011p02735.
- [66] H. Spikes, “The history and mechanisms of ZDDP,” *Tribol. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 469–489, 2004, doi: 10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5.

謝辞

学士過程2年の春休みに研究インターン生として泉波田野研究室に配属されて以来、2年次は粒子法、4年次は流体解析、修士1年次は流体構造連成解析、そして修士2年次では分子動力学・第一原理計算と多岐にわたるテーマに携わらせていただき、約3年間研究室で様々な方々よりご指導、ご協力を賜りました。

泉教授には、研究会や研究会発表、打ち合わせ等の際に研究の指針を的確に助言してくださり、無事に研究生活を遂行することができました。研究に対する姿勢も色々と教えていただきました。大変お世話になりました。

波田野講師にはB4の頃からの指導教員として大変お世話になりました。主に流体解析の知見や研究の進め方など様々なことを教えていただきました。また、流体や医用工学の勉強用の本を色々と提供してくださり、大変勉強になりました。

榎間助教には、DFTやMDの理論・計算方法ともに当初から色々と分からないことだらけで、毎日細かな相談を何度もさせていただきました。また、PCのセットアップや環境構築等もお手伝いしていただき、本当に感謝しております。

秘書の荒井様、徳山様にはTAの謝金や交通費の清算など様々な場面でお世話になりました。

マツダ株式会社の宮内様、河口様、堀端様、小林様には打ち合わせの際に大変貴重なご意見をいただきました。特に現場レベルでのお話をしてくださり、研究の意義や工学的応用についての理解を深めることができました。

Preferred Networkの高本様には、研究インターン生の頃に粒子法についての理論やプログラミングの基礎を丁寧に教えていただき、大変勉強になりました。また、本研究でも、MATLANTISでトライボフィルムの試計算をしていただいたり、MDの計算のコツを教えていただいたりと大変お世話になりました。ありがとうございました。

本研究室に受託研究員として在籍されていた岩方様には、リン酸鎖のモデル化を手伝っていただきました。修士論文締切直前であるのにも関わらず色々と注文してしまい大変迷惑をお掛けしました。

本研究室の先輩方にはMD, potenfit, DFTの計算方法や理論について一から教えていただきました。

また、卒業された先輩方にもスライドの作り方や論文の書き方をご指導いただきました。ありがとうございました。

研究室の同期達とは、テーマは皆バラバラでしたが、お互いに切磋琢磨しながら研究を進めていき、非常に有意義な時間を過ごすことができました。

B4の押井君とは同じテーマということで、お互いに色々と試行錯誤し議論しながら進めていきました。

後輩達からも研究会発表や MD ミーティング等で色々と学んだことがあり，大変勉強になりました．

また，私の体調を気遣ってくれたり話し相手になってくれたりした友人・先輩後輩方には大変感謝しております．

最後に，私事ではありますが，研究生生活を支えてくれた家族に感謝の意を表し，以上を謝辞とさせていただきます．

2023 年 2 月

岡澤 拓史

Appendix A フィットティングパラメータ

本研究で用いたパラメータを以下に示す.

まず, *single* のパラメータを Table19 に示す.

Table 19 Single parameters of O-Fe-P-Zn interatomic potential.

	O	Fe	P	Zn
χ	12.76398283	4.515414305	6.547806851	4.696666518
J	20.67383335	10.73883781	11.71494123	17.87120797
$N_{Neutral}$	6	3	5	2
N_0	8	13	8	8

続いて, double のパラメータを Table20 に示す.

Table 20 Double parameters of O-Fe-P-Zn interatomic potential.

	O-O	O-Fe	O-P	O-Zn	Fe-Fe
A_1	1095.315097	1973.395439	1084.646043	89.38407691	5142.113578
A_2	2091.45361	596.6942005	3650.804631	865.3692994	208.4811135
A_3	629.7957366	467.0748773	2415.246325	5155.807609	1010.125846
B_1	690.1690829	138.4809451	5.92405999	78.28520945	2695.712901
B_2	723.1034272	322.0462482	97.80489644	4968.490777	3806.769966
B_3	328.46141	6.860384463	27.70622753	4983.276395	22.34799056
λ_{A_1}	4.306137577	4.812021457	6.118359869	7.774698034	4.27085767
λ_{A_2}	4.405039133	4.426157055	5.146014252	5.452507184	2.590461412
λ_{A_3}	4.446483982	3.436434549	4.987770336	4.484145572	7.664223161
λ_{B_1}	4.062906458	2.064055313	7.562817895	1.717644291	4.078182668
λ_{B_2}	3.05243104	7.702774318	1.650262114	6.184987798	4.17085969
λ_{B_3}	4.338790879	0.532564044	7.494115854	6.223310905	0.53643617
η_1 (i-j)	1.938032379	7.02721462	11.99812321	9.962081782	0.790148997
η_2 (i-j)	1.938032379	7.02721462	5.327283947	9.962081782	0.790148997
σ (i-j)	1.938032379	7.02721462	3.622141767	9.962081782	0.790148997
η_1 (j-i)	4.205033401	9.926182075	2.008255054	3.503841501	5.306846725
η_2 (j-i)	4.205033401	9.926182075	1.706844911	3.503841501	5.306846725
σ (j-i)	4.205033401	9.926182075	1.661357854	3.503841501	5.306846725
p (i-j)	2	2	2	2	2
p (j-i)	2	2	2	2	2
g_1 (i-j)	1.297958308	0.467745837	2.029687543	1.152557123	0.987523429
g_2 (i-j)	2.021081762	0.735903846	2.797483549	2.185575223	2.114113529
g_1 (j-i)	1.688638841	1.998796016	0.83726176	1.011854451	1.544442302
g_2 (j-i)	1.68129843	0.732239315	2.799319898	2.19833343	0.978806393
R_{e1}	0.922562232	2.127556089	1.513732143	1.998956712	2.552318487
R_{e2}	1.268852803	1.844474968	1.594673703	1.969401566	2.223797642
B_c	2.738827339	2.547142814	2.638827339	2.714281376	3.12168917
R_{c2}	1.2	1.365766772	1.3	0.905766772	1.260162615
α	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c	9	9	9	9	9
γ	0.712061983	0.659118082	0.848425765	0.552910743	0.591524182

	Fe-P	Fe-Zn	P-P	P-Zn	Zn-Zn
A_1	9543.52916	9639.197718	2405.31204	1267.150852	6208.028078
A_2	397.271341	4792.780354	441.8473635	5637.234605	5650.676903
A_3	9169.867968	7395.284083	1422.711265	6564.139119	1459.479654
B_1	1077.699472	9702.847467	596.0935213	9922.477118	1566.938659
B_2	3559.981743	9111.002735	1527.022435	9932.979322	1375.782697
B_3	69.00493871	361.8199321	1996.053933	348.8946031	22.83047065
λ_{A_1}	4.747278484	4.405705646	3.114230533	3.610818868	3.667177576
λ_{A_2}	5.250647548	4.284223973	7.433117822	3.851774874	7.780474056
λ_{A_3}	4.695180454	4.549938111	2.801479819	4.292715599	7.904993018
λ_{B_1}	6.702085306	4.997316371	1.856212502	5.327293783	3.963795099
λ_{B_2}	7.619757101	5.379535038	3.960336769	5.258557005	3.149564544
λ_{B_3}	1.269304233	2.093028137	4.196183409	2.127635796	1.302958032
η_1 (i-j)	1.635824914	0.489574853	1.479584909	9.91953942	0.762594256
η_2 (i-j)	1.635824914	0.489574853	1.479584909	9.91953942	0.762594256
σ (i-j)	1.635824914	0.489574853	1.479584909	9.91953942	0.762594256
η_1 (j-i)	2.258810223	0.789762772	1.417263758	4.072125892	410037473.1
η_2 (j-i)	2.258810223	0.789762772	1.417263758	4.072125892	410037473.1
σ (j-i)	2.258810223	0.789762772	1.417263758	4.072125892	410037473.1
p (i-j)	2	2	2	2	2
p (j-i)	2	2	2	2	2
g_1 (i-j)	1.116608828	2.711211508	2.784436788	2.18175165	2.197080128
g_2 (i-j)	2.64527487	2.664973507	2.306464093	2.109603484	2.061046251
g_1 (j-i)	2.730070181	2.732439267	1.20797733	2.026063812	0.827819756
g_2 (j-i)	2.062507278	2.255693852	1.175545339	2.186682983	1.853567838
R_{e1}	2.398332847	2.505620891	2.049932996	2.351126491	2.803922269
R_{e2}	2.370112717	2.512742401	1.965064875	2.485504421	2.800781658
B_c	3.4	3.6	2.738827339	3.12168917	3.12168917
R_{c2}	1.25	1.2	1.2	0.960162615	1.260162615
α	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c	9	9	9	9	9
γ	0.71042467	0.52202911	0.864255314	0.401458622	0.326966143

続いて, triple のパラメータを Table21 に示す.

Table 21 Triple parameters of O-Fe-P-Zn interatomic potential.

	O-O-O	O-O-Fe	O-O-P	O-O-Zn	O-Fe-O
p_1	6.648789133	4.383799435	5.87048635	2.470784915	6.811182215
c_1	1.503833667	6.36285595	0.250443849	0.310518564	0.348064819
d_1	5.93305508	7.405381371	6.953714636	0.14698524	0.349163566
h_1	-0.281968181	0.863861099	0.392853869	-0.98024884	0.039125291
p_2	5.929358737	5.407062008	4.056698098	2.874504415	3.576533281
c_2	0.843038807	0.482020005	1.997242946	9.826265297	5.40955276
d_2	0.279386275	6.155964098	6.933064139	9.533551632	4.764750256
h_2	0.320328715	-0.552306399	-0.703321971	0.981835836	0.39297036

	O-Fe-Fe	O-Fe-P	O-Fe-Zn	O-P-O	O-P-Fe
p_1	1.083274938	1.256386898	3.841527229	6.56045908	1.155161431
c_1	0.44846446	1.180413779	1.252688886	6.283059676	0.238664537
d_1	0.831179067	0.772785929	0.058628303	1.718748869	0.894711645
h_1	-0.022451838	0.593074864	-0.353227325	-0.996373873	0.174096731
p_2	1.648962327	0.002588496	0.632280411	6.990708285	2.344266874
c_2	8.66682816	0.123964909	0.008281324	2.001146659	0.788922734
d_2	5.156100039	1.658872583	0.780996524	0.128290513	2.077056732
h_2	0.140943673	-0.375279918	-0.136515336	0.761734167	-0.325138991

	O-P-P	O-P-Zn	O-Zn-O	O-Zn-Fe	O-Zn-P
p_1	1.38346203	0.100325971	3.286147337	4.631674241	1.716459877
c_1	0.848081735	0.476577153	2.206817276	0.075011353	0.252604763
d_1	1.116789476	0.255878567	9.951242151	3.431416985	6.541634133
h_1	-0.336109333	0.198902036	-0.998330019	-0.134803021	-0.346730853
p_2	6.051733194	1.274512219	4.221045045	5.519570047	1.859186891
c_2	1.866922795	0.952515919	1.041920227	0.277258607	1.053982389
d_2	0.832888575	0.340128816	9.875069303	0.80987028	0.213198638
h_2	-0.001307995	-0.806059694	-0.596931564	0.125518197	0.047966752

	O-Zn-Zn	Fe-O-O	Fe-O-Fe	Fe-O-P	Fe-O-Zn
p_1	1.763770562	0.178817235	3.883141965	2.95176147	1.360370488
c_1	0.332843284	1.735058953	0.269160996	0.240720648	0.035661857
d_1	0.467969536	2.211830413	0.027412652	6.129510924	2.372864107
h_1	-0.156715998	-0.648666793	0.352258194	-0.456414283	-0.211743447
p_2	0.285035759	2.368233506	0.952562765	2.361318023	1.859501785
c_2	0.250198813	0.365145962	0.37897718	1.101775345	0.109843436
d_2	0.000274153	1.228224867	1.418883616	0.599113084	0.752713659
h_2	-0.746434	-0.495320012	-0.483961354	-0.719028737	-0.606108006

	Fe-Fe-O	Fe-Fe-Fe	Fe-Fe-P	Fe-Fe-Zn	Fe-P-O
p_1	1.383494049	1.166087211	1.400011417	2.482488795	0.163602358
c_1	0.25607268	3.511186866	2.994080149	0.675739612	0.005294613
d_1	0.002800558	7.269164745	9.889294686	0.579775289	0.039422401
h_1	-0.292576729	-0.392719361	-0.120078615	0.653460259	-0.201174187
p_2	4.551674416	2.930682959	2.126109267	2.652131686	2.631375985
c_2	4.439280548	1.193877752	0.110346297	0.126360555	0.139794535
d_2	7.253632029	0.783706893	8.915946266	1.4273012	4.135609984
h_2	-0.637504206	-0.203794248	-0.433352905	0.163189908	-0.032468717

	Fe-P-Fe	Fe-P-P	Fe-P-Zn	Fe-Zn-O	Fe-Zn-Fe
p_1	1.126833381	0.549492665	2.411602058	1.016518545	0.111130387
c_1	2.076703736	0.448642021	0.013517683	0.268927141	0.008061991
d_1	0.883940202	3.380856803	0.211301997	5.186898992	2.326806064
h_1	-0.42552282	0.067822251	-0.121713251	-0.710149948	-0.217970358
p_2	0.953566317	1.766153553	4.138627725	3.358045371	1.303705011
c_2	0.196762951	4.326285854	0.785456244	1.511316833	3.327251483
d_2	0.232544501	8.23799729	1.679363875	2.364720323	8.258194461
h_2	-0.211450958	-0.764250873	-0.077111109	0.325373658	-0.705123212

	Fe-Zn-P	Fe-Zn-Zn	P-O-O	P-O-Fe	P-O-P
p_1	1.435534351	2.067891519	5.274126958	1.942319772	1.396253052
c_1	0.797541791	0.024191612	0.801865709	0.103967662	0.250208994
d_1	0.268678113	0.317631214	7.359292093	2.7223594	2.999407074
h_1	0.420102381	0.252033119	-0.480935153	-0.408690118	-0.647692978
p_2	1.100835465	6.653494961	2.564833996	4.153584261	4.021507799
c_2	1.674735085	8.554314939	0.25008459	3.918779467	5.003611071
d_2	0.617171847	8.319405393	9.974041533	7.433975338	4.999410776
h_2	-0.17377252	0.890277784	-0.149446637	-0.529031762	0.996585892

	P-O-Zn	P-Fe-O	P-Fe-Fe	P-Fe-P	P-Fe-Zn
p_1	2.497458633	2.380204441	0.684459341	1.62102045	2.118276236
c_1	0.49582389	7.114756388	0.089433383	1.086731147	0.138271503
d_1	3.038129182	9.056227488	0.763527355	1.131512705	0.257424593
h_1	-0.295962438	-0.192610731	-0.063634117	-0.380534226	-0.572804398
p_2	6.943377799	0.465380108	2.608581224	3.438768989	2.023147253
c_2	0.263073661	0.006951923	0.830876369	0.573579767	0.053490714
d_2	9.820808985	0.089834093	0.022645269	4.749342986	0.910559543
h_2	-0.418035691	-0.141079222	-0.732237033	-0.13270607	-0.111378197

	P-P-O	P-P-Fe	P-P-P	P-P-Zn	P-Zn-O
p_1	1.01231139	1.617105533	3.241734896	1.903629119	0.101331769
c_1	0.250198671	0.001510018	0.599064335	0.259124807	0.250563126
d_1	1.690972012	1.396688838	0.307623735	1.152133568	0.000176102
h_1	0.09468668	-0.319721851	0.443050433	0.015611312	-0.713459496
p_2	1.5112146	5.521667869	0.019237655	6.321740056	6.689725088
c_2	4.832707245	4.644763372	3.325149668	9.275277576	0.251685227
d_2	9.631646133	4.85939908	0.420117344	9.559071427	0.009319447
h_2	-0.881315487	0.190779953	0.996575613	0.812837699	0.109227466

	P-Zn-Fe	P-Zn-P	P-Zn-Zn	Zn-O-O	Zn-O-Fe
p_1	5.151993532	6.995389061	4.186604604	1.735314591	2.548269508
c_1	1.583607939	0.597826143	0.253643459	0.250090402	0.306489944
d_1	3.110635383	9.542296565	0.315326014	1.863523289	1.020516617
h_1	-0.035297776	-0.124006664	-0.639899181	-0.616652505	-0.75343004
p_2	2.109010697	1.670435418	1.247253605	0.978137584	3.625535601
c_2	0.440264952	0.251670155	0.250196297	0.251439035	0.305359188
d_2	0.315188877	1.891451088	0.003370058	0.44244536	0.242220342
h_2	-0.796232077	-0.173661903	-0.18804178	-0.459867806	-0.478679753

	Zn-O-P	Zn-O-Zn	Zn-Fe-O	Zn-Fe-Fe	Zn-Fe-P
p_1	3.392450168	5.0850907	2.707469026	0.579957123	1.727226095
c_1	0.294178683	0.251220635	0.040565637	0.005946142	0.396084177
d_1	9.522546216	0.588220172	9.667986222	2.329982553	2.066663234
h_1	-0.812816325	-0.571436288	-0.580457958	-0.113732663	-0.668970238
p_2	4.768510701	0.862289118	3.395263688	5.827828122	5.092897634
c_2	0.252226414	0.250375677	1.760390645	7.952361487	2.128444665
d_2	0.021239848	0.638578313	6.469581499	7.304805579	6.837488787
h_2	-0.118672187	-0.440205759	-0.844028435	0.776226597	0.418941119

	Zn-Fe-Zn	Zn-P-O	Zn-P-Fe	Zn-P-P	Zn-P-Zn
p_1	1.889105893	4.550723555	6.598739568	6.831170289	6.162782879
c_1	0.023406759	6.856884185	7.737278866	0.250446262	1.493704545
d_1	0.035310082	3.460371796	5.22313007	0.00535564	8.756066927
h_1	-0.17942613	-0.305478236	-0.49680151	0.206197331	-0.023829828
p_2	6.078457147	3.835701368	2.690012075	2.674304351	0.018846729
c_2	3.987426014	0.273312512	0.090330184	0.32997046	0.275510302
d_2	1.954397151	3.907272825	2.099634756	0.243714611	0.025206455
h_2	0.864825639	-0.486741011	-0.391552298	-0.564764143	-0.58296483

	Zn-Zn-O	Zn-Zn-Fe	Zn-Zn-P	Zn-Zn-Zn
p_1	1.744410941	3.184379094	6.735138649	1.697448549
c_1	0.391812072	0.97426885	0.357675267	0.250403699
d_1	3.460159212	2.413929281	7.633807758	0.000366041
h_1	-0.978722455	-0.185155698	-0.327741128	-0.324590397
p_2	4.847091494	0.989438101	0.289191269	2.844103928
c_2	8.554840394	1.171355624	0.917196821	9.898198938
d_2	9.732832677	4.182181178	8.665555434	9.841065951
h_2	-0.978328712	0.469085445	-0.699089021	0.985017136

Appendix B 鎖状分子の作成方法

本編で述べた通り，リン酸は脱水縮合により鎖状構造を形成する．一般に高分子鎖では二面角が重要になる．ここでは，所望の結合角及び二面角を持つ Fig63 のようなリン酸鎖 $(\text{PO}_3)_n\text{O}$ の原子配置の作成方法について説明する．

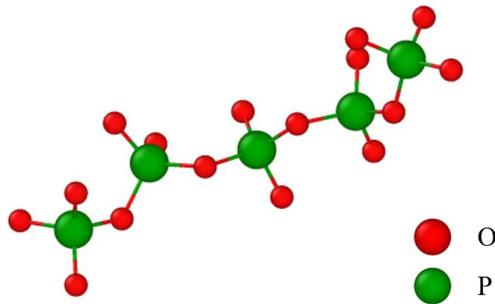


Figure 63 Snapshot of PO_3 polymer.

以下では結合長を 1 とする．所望の結合長を得るには最後にセルを等方的に拡大縮小すれば良いためである．大まかな手順としては，初めに $\text{O-P-O-P-O}\cdots$ を順番に置いたのち，P 原子に配位する残りの O 原子 2 つを置いていく． $\angle\text{OPO} = \theta$, $\angle\text{POP} = \phi$ ，OPO と POP が各々作る平面間の二面角を ψ と定義する．

① $\text{O-P-O-P-O}\cdots$ の座標の計算方法

各原子の配置は相対位置のみで決まるため， i 番目の原子から $i+1$ 番目の原子へのベクトル v_i を考える．まず， v_1, v_2 は以下のようにする．

$$v_1 = (1,0,0), v_2 = (-\cos\theta, \sin\theta, 0) \quad (\text{B.1})$$

ここで， v_3 は「長さ 1」かつ「 v_2 とのなす角が $\pi - \phi$ 」かつ「 v_1, v_2 を基底とする平面と v_2, v_3 を基底とする平面との二面角が ψ 」の 3 条件を満たすように置く必要がある．二面角を指定しなければ v_3 は Fig64 の円錐の頂点から底面の円周上へのベクトルとなる．

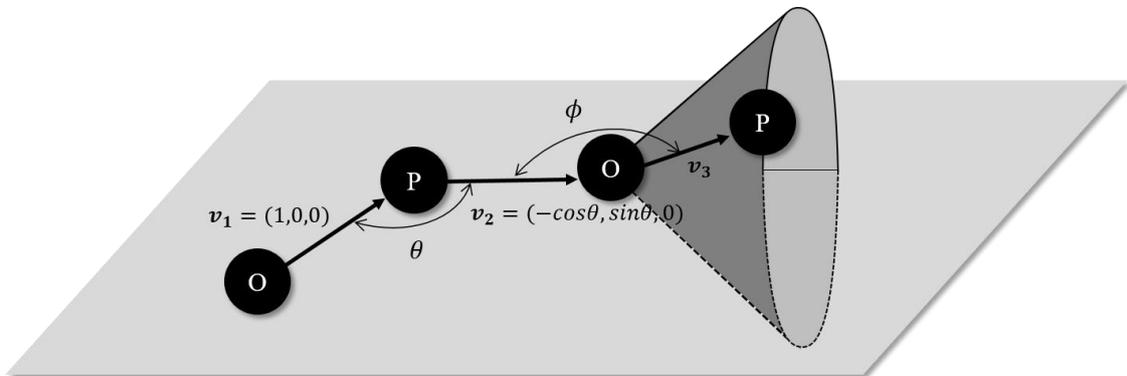


Figure 64 Image of how to put the vector v_3 .

ここで, v_1 と v_2 の外積を取ることで高さ方向の新たな基底を作って v_3 を仮置きする. このベクトルを v_3' とすると,

$$v_3' = (-\cos\theta)v_2 + (\sin\theta)\frac{v_1 \times v_2}{|v_1 \times v_2|} \quad (\text{B.2})$$

これは Fig63 において, 円錐の頂点から底面の円周のうち最も高い点へのベクトルに相当する. さらに, v_3' を v_2 に関して $\psi' = \pi/2 + \psi$ だけ回転させると, ロドリゲスの回転公式により,

$$v_3 = (\cos\psi')v_3' + (1 - \cos\psi')(v_3' \cdot v_2)v_2 + (\sin\psi')(v_2 \times v_3') \quad (\text{B.3})$$

このようにして, 所望の二面角 ψ を持つ v_3 を構築することができる. 同様に v_{i-2}, v_{i-1} から v_i を決めることができる. 最後に, 初期位置を決めて上記のベクトルを順番に足していくことで, 累積的に原子配置を決めることができる.

②残りの O 原子 2 つの置き方

PO_4 は正四面体を形成するため, P,O,O の 3 原子を置くと残りの O 原子 2 つの置き方が自動的に決まる. Fig65 のようにベクトル $a \sim d$ を定めると, a, b が既知であるとして c, d は,

$$c, d = \pm \left(\sin \frac{\theta}{2} \right) (a \times b) - \frac{a + b}{2} \quad (\text{B.4})$$

と求められる.

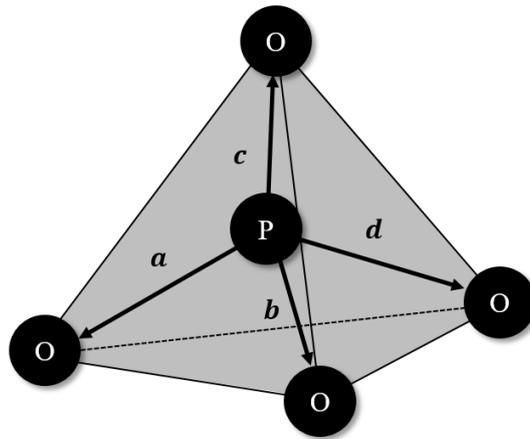


Figure 65 Definition of a,b,c,d vector in PO_4 tetrahedron.

Appendix C 配位数の計算とその高速化

本研究では Fig66 に示す通り, master 原子 1 個に対する slave 原子が一定の距離 r_{cut} より小さい場合, 結合していると思われ, その結合数を master-slave の配位数としている.

計算方法として, 全 master 原子に対して全 slave 原子との距離を求める愚直な方法が考えられるが, これだと遠い原子間の距離を何度も計算することになり, 計算量が $O(MN)$ 程度と非常に効率が悪い. 本研究の摩擦解析では各元素の原子数が $10^4 \sim 10^5$ オーダーであるため, $10^8 \sim 10^{10}$ 程度の計算が必要になる. 一般の計算機は 1 s で 10^7 回程度の演算能力であり, 1 回の配位数計算に数分, 時系列データなど複数の計算が必要な際は数時間を要してしまうため, 高速化が重要である. 実は, 「近傍原子数は距離に対して単調増加する」という性質から二分探索によって高速に列挙できる. あるいは kd 木などのデータ構造を構成しても良く, これも各原子に対して対数時間で近傍原子を求めることができる.

一次元であれば, あらかじめ slave 原子を x 座標でソートしておき, Fig67 のように全 master 原子の位置 x_i に対して $x_i - r_{cut}$ から $x_i + r_{cut}$ までにある slave 原子を二分探索によって求めると計算量 $O((M + N)\log M)$ 程度で効率良く計算できる. 三次元の場合でも x, y, z 座標でそれぞれソートしておき, 候補となる slave 原子を絞り込んだ上で (このとき一辺 $2r_{cut}$ の立方体領域内の原子が候補となる, Fig68 参照), 候補内の全 slave 原子に対して距離を計算すれば良い. 絞り込みの部分は, 配位数は高々 8 程度であり, 立方体と球の体積比から高々約 16 原子に対して全探索することになるため, 今回対象としている系の原子数 ($10^4 \sim 10^5$) と比較すると定数と見なせる. よって, 計算量は一次元の場合と同様に $O((M + N)\log M)$ 程度になり, 非常に高速に配位数を計算することが可能となる. 本研究で用いている RDF や BO/NBO, Qi といった指標も, 同様の理屈で高速に計算することができる.

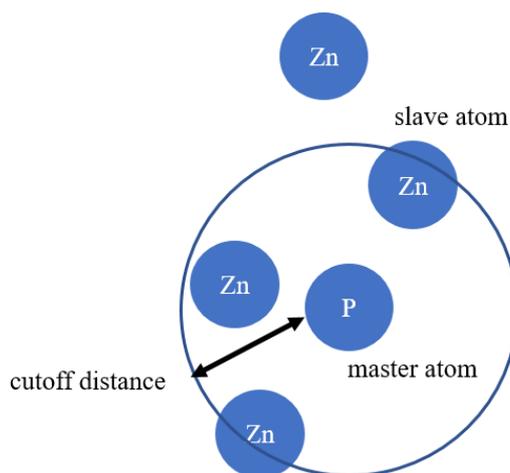


Figure 66 Definition of cutoff distance for calculating coordination number.

また, 周期境界条件での配位数計算は少々厄介である. ここでは簡単のためにセルの形状は直方体に限定する. カットオフ距離はセルサイズの半分未満であるという仮定を置くと,

ある原子*i*から見たある原子*j*は周期境界上で最も近いもの以外はカットオフ距離内には存在しないことが背理法により示される。また、最も近い距離は*x, y, z*に対して独立に考えることができる。よって、例えば*x*方向の距離*dx*は、セル長を*lx*として、

$$dx = \min(\pm(x_j - x_i) \% lx) \quad (C.1)$$

と書くことができ（%は剰余である），

$$d = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2} \quad (C.2)$$

により周期境界上での原子間距離が求められる。

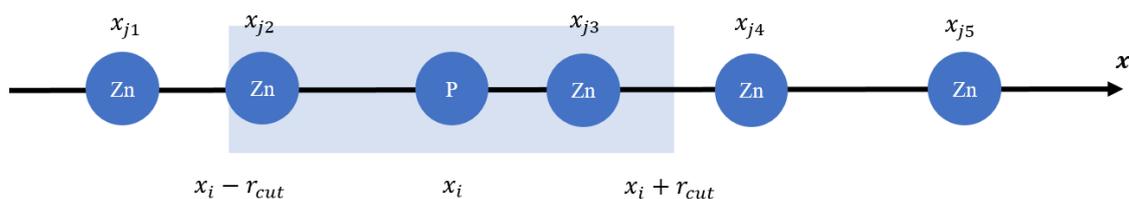


Figure 67 Image of binary search on one-dimensional space.

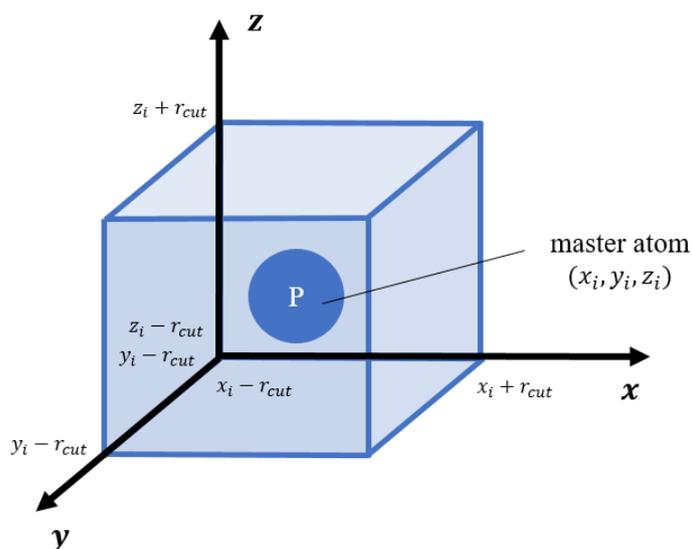


Figure 68 Image of binary search on three-dimensional space.

なお、配位数の計算は `lammmps` に実装されているが、2つ先の配位数を求めたい場合などは自分で実装する必要がある。例えば原子をノード、結合をエッジとした無向グラフを隣接リストで構築して計算すると良い。このように原子の関係を木構造として保持すると、様々な量をグラフ理論のアルゴリズムで求めることができ、例えば分子鎖の鎖長や距離は個数ベースだと、原子数 N 、結合数 M として BFS や DFS で計算量 $O(N + M)$ 、実距離だとダイクストラ法で $O(M \log N)$ 、分子鎖に属する原子数は Union-Find で $O(N\alpha(N))$ (ただし α はアッカーマンの逆関数) でそれぞれ算出できる。

以上

p.1~p.116 完

令和 5 年 2 月 提出

指導教員 波田野 明日可 講師

37216222 岡澤 拓史