## 修士論文

# C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

## 2019年2月12日提出

# 指導教員 泉 聡志 教授家

37-176179 神田 英慈

## C-H-O-Fe系原子間ポテンシャルの開発とDLC 摺動解析への応用

学生氏名:神田 英慈,指導教員名:泉 聡志

#### Keyword : DLC, Tribology, Molecular Dynamics, Interatomic potential, First-principles calculation

### 1. 序論

DLCは、自動車の駆動系などの摺動部における動力損失を低減 可能な材料として注目が集まり、研究が進められてきた.実験[1] では、水素を添加すると摩擦が低減することが報告されているが、 摩擦最中の表面を直接観察するのが困難であり、水素添加による摩 擦の低減メカニズムは十分に解明されていない.摩擦の低減メカニ ズムについては、DLCの具体的な表面構造の解明が必要であり、 原子の振る舞いを直接捉えることができるコンピュータシミュレー ションによるアプローチが重要である.本研究は、DLCに含まれ る水素添加物による摩擦の低減メカニズムの解明を目的とする.

様々なシミュレーション手法の中でも MD は他の手法に比べ, 大規模かつ長時間の計算が可能であるため, 摺動解析のような空間 的時間的スケールの大きな計算に適しているといえる. MD におい て原子の動きを決めているのは原子間ポテンシャルである. 従来の 原子間ポテンシャルでは水素を考慮した DLC のモデリングができ ない. そこで本研究では, 従来のポテンシャル[2]をベースに水素 原子に関するパラメータを新しく作成する. また DLC の摺動の相 手材にステンレスなどの鉄系材料を使うことを考慮し, 鉄原子に関 するパラメータ作成も行う. 得られた原子間ポテンシャルを用い て, 水素を添加した DLC の摺動解析を行い, 摩擦の低減メカニズ ムについて論じる.

## 2. C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発

2.1 既存ポテンシャルの概要と問題点 MD における DLC の解析では、有名な炭化水素系ポテンシャル である Brenner ポテンシャルや RearFF を用いたものが多いが、酸

素原子が考慮されていないため、表面の酸化膜のモデリングが不可 能である。そこで本研究は、高本のポテンシャル[2]を用いた解析 を行う。高本のポテンシャルは Si-C-O 系のバルク構造やバルク間 の界面、表面など幅広い構造にパラメータの合わせこみが行われて いる。しかし高本ポテンシャルは C-H 間のパラメータは作成され ておらず、DLC のモデリングには、そのまま使えない、また鉄原 子に関するパラメータがないため、DLC の相手材に鉄系材料を考 慮できない、そこで本研究は高本のポテンシャルをベースに水素原 子と鉄原子に関するパラメータの作成を行う。

#### 2.2 原子間ポテンシャルの作成方法

ポテンシャルパラメータの決定には、高本の手法[2]を用いる. まず事前にあわせこむ構造について有限温度でMD計算をおこな い、原子位置と原子種のスナップショットを作成する.作成したス ナップショットを用いて第一原理計算を行うことで、原子の凝集エ ネルギーや力を算出し、これを教師データとする.そして教師デー タとの差を最小化するようにポテンシャルパラメータを決定する.

#### 2.3 パラメータフィッティングに用いた構造

フィッティングに用いた構造を挙げると、炭化水素系のうちバル ク構造には、水素含有 DLC やポリマー構造、SiC バルク中に水素 原子を1つまたは2つ挿入した系を用いる.分子系には、メタン やエタン、メタノールやエタノール、トリメチルシランやテトラメ チルシランなどを使用する.また表面構造には、SiC表面に水素原 子を追加した系を用いる.鉄系の構造のうちバルク構造は、 $\alpha$ -Fe やγ-Fe、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物、 $\alpha$ -FeOOH といった水酸化物、 Fe<sub>2</sub>C といった炭化物を用いる.また DLC と Fe の相互作用を考慮 し、Fe 単体、酸化物の表面付近に  $\alpha$ -C:H を置いた構造を用意す る.用いた構造は合計約 3300 個の構造を用意し、約 550000 個の 物性値についてフィッティングする.

#### 2.4 フィッティング結果

作成したポテンシャルについて、系の凝集エネルギーを第一原理 計算と比較したものを Fig.1 に示す. (a)は炭化水素系の構造につい て、(b)は鉄系の構造を示している. 作成した原子間ポテンシャル は、バルク構造から分子系にいたる幅広い構造におけるエネルギー が精度良く再現できていることが分かる.



Fig. 1: Energy comparison between Ab initio calculation and developed interatomic potentials.

## 3. DLC-SiC 摺動解析

#### 3.1 水素含有が摩擦特性に与える影響

得られた原子間ポテンシャルを用いて、DLC-SiC 摺動解析を行う.モデル寸法と計算条件をFig.2 に示す.なお SiC 表面は、表面粗さ 6.0 nm、ハースト数 0.7 のセルフアフィンフラクタル表面として、モデリングを行う.摺動によって得られた摩擦係数の推移をFig.3 に示す.水素含有による摩擦の低減効果が確認できる.このことは実験報告[3]と定性的に一致する.水素含有による摩擦力の低下には、DLCの表面付近の炭素原子の密度が小さくなったことが考えられる.DLCの厚み方向z に対する炭素密度の変化をFig.4 に示す.DLCのバルク密度が表面付近まで続いていることが分かる.表面付近の炭素密度は水素フリーDLC、水素含有 DLC でそれぞれ 2.53、2.03 g/cm<sup>3</sup>となった.このことから水素含有 DLC は、表

面の炭素原子が疎であるために、凝着力が減少し、摩擦が低減した と考えられる.

 Hydrogen content of DLC Normal load
 100 [MPa] -0%, 30% DLC • The upper part of DLC 6L - Normal load: 100MPa - Horizontal velocity: 10 m/s 0 · The lower part of SiC: Fixed 酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) · SiC: Self-affine fractal sutface 6L - Hurst number 0.7 - RMS 6.0 nm SiC · Boundary: xy/periodic, z/free 121 • Ensemble: NVT (10K) L = 0.4503 [nm] (lattice constant of SiC) Fig. 2: Calculation model for DLC-SiC sliding analysis.



Fig. 3: Calculated friction coefficient (RMS = 6.0 nm).



Fig. 4: Distribution of density of carbon atom along Z axis.

### 3.2 表面粗さが摩擦特性に与える影響

SiC の表面粗さを 1.0nm, 10.0nm として, 同様の解析を行うこと で, SiC 表面粗さが摩擦特性に及ぼす影響について調べる. 摺動に おける摩擦係数の時間平均を Fig. 5 に示す. SiC の表面粗さが大き くなると, 摩擦係数の平均値が大きくなる傾向となる. 原因は, 摺 動によって SiC 突起部の SiO2酸化膜が取り除かれ, DLC-SiC 間の 相互作用が活発になることが考えられる. DLC 側の炭素原子と SiC 側の炭素原子が新たに結合し, 摺動により破壊された結合の数の推 移を Fig. 6 に示す. SiC 表面粗さが大きくなるにつれ, DLC-SiC 間の相互作用が活発になることが分かる. 粗さが 1.0nm の解析では SiO2酸化膜が DLC と SiC の間に常に存在するため, DLC-SiC 間の 相互作用はほとんど起きていないことが確認できる.



Fig. 5: Coefficient of friction for each roughness.



Fig. 6: Dessociated bonds between carbon atoms in DLC and in SiC.

#### 3.3 空間サイズが摩擦特性に与える影響

モデルサイズが摩擦現象に与える影響について調べるため、3.1 節で計算したモデル(M1)と、そのサイズをx方向とy方向に対 して1.5倍にしたモデル(M1.5)を用いて、DLC-SiC 摺動解析を行 う. 摺動によって得られた摩擦係数の推移をFig.7に示す.また摺 動における真実接触面積比率の変化をFig.8に示す.モデルサイズ が大きくなると、摩擦係数が低減する傾向となる.これはモデルサ イズが大きくなると、表面の低周波な凹凸の凸先端部分のみが接触 するようになり、真実接触面積比率が減少するため、凝着力が減少 することが要因だと考えられる.



Fig. 8: Scale effect of the ratio of the real contact area.

#### 4. 結論

本研究は、DLC に含まれる水素添加物が摩擦特性に与える影響 について調べることを目的とした.最初に摺動解析のための原子間 ポテンシャルを作成した.得られたポテンシャルは炭化水素系や鉄 系の幅広い構造におけるエネルギーが精度良く再現できることが分 かった.次に DLC-SiC 摺動解析を行い、水素含有による摩擦の低 減メカニズムや、表面粗さ・空間サイズが DLC の摩擦特性に与え る影響について論じた.

#### 参考文献

[1] H. Ronkainen et al. Wear., vol. 222, no. 2,120–128, 1998.

[2] S. Takamoto et al. 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2016

[3] J. Andersson, R et al. Surf. Coatings, vol. 163-164, 535-540, 2003.

| 目次 |  |
|----|--|

目次

| 1 | 序論    | <u>≱</u> △<br>冊         | 9  |
|---|-------|-------------------------|----|
|   | 1.1   | 研究の背景                   | 10 |
|   | 1.2   | DLC の成膜プロセス・分類          | 12 |
|   | 1.3   | 先行研究                    | 14 |
|   | 1.4   | 摩擦の基本法則・原理              | 16 |
|   | 1.5   | 研究の目的および手法              | 20 |
|   | 1.6   | 本論文の構成                  | 21 |
| 2 | 研究    | 究で用いた計算手法               | 22 |
|   | 2.1   | 第一原理計算                  | 23 |
|   | 2.2   | 分子動力学計算                 | 25 |
|   | 2.3   | 原子間ポテンシャル               |    |
|   | 2.3.  | .1 Lennard-Jones ポテンシャル |    |
|   | 2.3.2 | .2 EAM ポテンシャル           |    |
|   | 2.3.3 | 3.3 Tersoff ポテンシャル      | 27 |
|   | 2.3.4 | .4 Brenner ポテンシャル       |    |
|   | 2.3.5 | 5 ReaxFF ポテンシャル         | 29 |
|   | 2.3.0 | .6 高本ポテンシャル             |    |
| 3 | C-H   | H-O 系原子間ポテンシャルの開発       |    |
|   | 3.1   | 緒言                      |    |
|   | 3.2   | 原子間ポテンシャルの作成手法          | 35 |
|   | 3.3   | フィッティングに用いた構造           |    |
|   | 3.4   | フィッティング結果               |    |
|   | 3.4.  | 1.1 力とエネルギー             |    |
|   | 3.4.2 | .2 原子間ポテンシャルの汎化性能       | 41 |
|   | 3.5   | 得られたポテンシャルパラメータ         |    |
|   | 3.6   | 本章の結論                   |    |
| 4 | DLC   | .C-SiC 摺動解析             | 51 |
| 4 | 4.1   | 緒言                      |    |
| 4 | 4.2   | DLC, SiC 表面モデルの作成       | 53 |
|   | 4.2.  | 2.1 DLC 表面モデル           | 53 |
|   | 4.2.2 | 2.2 SiC 表面モデル           | 56 |
| 4 | 4.3   | DLCの水素含有が摩擦特性に与える影響     |    |
|   | 4.3.  | 5.1 計算条件                | 57 |
|   | 4.3.2 | 5.2 計算結果・考察             |    |
| 4 | 4.4   | SiC のラフネスが摩擦特性に与える影響    | 60 |

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

| 4          | 4.5   | モラ  | ゙ルサイズが摩擦現象に与える影響 | 64 |
|------------|-------|-----|------------------|----|
|            | 4.5.  | l   | 計算条件             | 64 |
|            | 4.5.2 | 2   | 計算結果·考察          | 66 |
| 4          | 1.6   | 本章  | cの結論             | 69 |
| 5          | 鉄系    | ポラ  | テンシャルの開発         | 70 |
| 5          | 5.1   | 緒言  | ř                | 71 |
| 5          | 5.2   | フィ  | ッティングに用いた構造      | 72 |
| 5          | 5.3   | フィ  | ッティング結果          | 75 |
|            | 5.3.  | l   | 力とエネルギー          | 75 |
|            | 5.3.2 | 2   | 結晶の性質            | 78 |
|            | 5.3.3 | 3   | 鉄表面の酸化           | 80 |
|            | 5.3.4 | 1   | DLC-Fe           | 82 |
| 5          | 5.4   | 得ら  | れたポテンシャルパラメータ    | 84 |
| 5          | 5.5   | 本章  | この結論             | 90 |
| 6          | 結論    | iと今 | 後の課題             | 91 |
| $\epsilon$ | 5.1   | 結諸  | ì                | 92 |
| $\epsilon$ | 5.2   | 今後  | の課題              | 94 |
| 謝問         | 锌     |     |                  | 95 |
| 参          | 考文献   | č   |                  | 96 |
|            |       |     |                  |    |

| 1 | 序論 |
|---|----|
|---|----|

## 図目次

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

| Fig. 1-1: Stribeck curve  | 10     |
|---|--------|
| Fig. 1-2: Film formation process of DLC.  | 12     |
| Fig. 1-3: Classification of DLC by hydrogen content and sp3 ratio.                        | 13     |
| Fig. 1-4: Dependence of friction coefficient on surface roughness[18]                     | 16     |
| Fig. 1-5: Increase of contact area by load of tangential force                            | 17     |
| Fig. 3-1: Snapshots of the structures used for C-H potential fitting                      | 36     |
| Fig. 3-2: Snapshots of the structures used for C-H-O potential fitting.                   | 37     |
| Fig. 3-3: Snapshots of the structures used for Si-C-H potential fitting                   | 37     |
| Fig. 3-4: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials      | 39     |
| Fig. 3-5: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials       | 40     |
| Fig. 3-6: Comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.            | 41     |
| Fig. 3-7: Generalization performance of interatomic potential to benzene $(C_6H_6)$       | 42     |
| Fig. 3-8: Generalization performance of interatomic potential to diethylether $(C_2H_6O)$ | 42     |
| Fig. 4-1: Radial distribution function of DLC obtained from the developed potential       | 53     |
| Fig. 4-2: Fractions of fourfold coordinated carbon atoms in a-C structures                | 55     |
| Fig. 4-3: Distribution of coordination number of carbon atom near DLC surface             | 55     |
| Fig. 4-4: Calculated model for DLC-SiC sliding analysis                                   | 57     |
| Fig. 4-5: Snapshot of DLC-SiC sliding analysis.   | 58     |
| Fig. 4-6: Calculated friction coefficient.  | 59     |
| Fig. 4-7: Time histories of energy.   | 60     |
| Fig. 4-8: Distribution of density of carbon atom along Z axis.                            | 60     |
| Fig. 4-9: Coefficient of friction for each roughness                                      | 61     |
| Fig. 4-10: Difference in Behavior of SiO2 Oxide Film.                                     | 62     |
| Fig. 4-11: Time histories of dessociated bonds between carbon atom in DLC and carbon at   | tom in |
| SiC.  | 62     |
| Fig. 4-12: Time histories of broken bonds between Si atom and C atom in SiC.              | 63     |
| Fig. 4-13: Calculational models of for the friction analysis                              | 64     |
| Fig. 4-14: Overview of SiC surface  | 65     |
| Fig. 4-15: Friction coefficient of M0.5.  | 67     |
| Fig. 4-16: Friction coefficient of M1.  | 67     |
| Fig. 4-17: Friction coefficient of M1.5.  | 67     |
| Fig. 4-18: Scale effect of the ratio of the real contact area.                            | 68     |
| Fig. 4-19: Scheme of calculating real contact area. We devide the horizontal plane        | 68     |
| Fig. 5-1: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials      | 76     |
| Fig. 5-2: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials       | 77     |
|   |        |

| Fig. 5-3: Calculated model for $\alpha$ -Fe oxidation.                 | .80 |
|--|-----|
| Fig. 5-4: Charge distribution along the z-axis for Fe/Fe2O3 interface. | .81 |
| Fig. 5-5: Calculated model for DLC-Fe sliding analysis                 | .82 |
| Fig. 5-6: Calculated friction coefficient.                             | .83 |

| 1 | 序論 |
|---|----|
|---|----|

## 表目次

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

7

| Table 1-1: Types and characteristics of DLC film   |
|--|
| Table 2-1: Scale comparison of the methods of MD   |
| Table 3-1: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for one element                          |
| Table 3-2: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part1)                 |
| Table 3-3: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part2)                 |
| Table 3-4: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part1)               |
| Table 3-5: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part2)               |
| Table 3-6: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part3)               |
| Table 3-7: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part4)               |
| Table 4-1: Bulk modulus (GPa) of each structures.    56  |
| Table 5-1: Lattice constants (Å) of bulk structure such as Fe crystal, Fe-oxide, Fe-hydroide78 |
| Table 5-2: Bulk modulus (GPa) of bulk structure such as Fe crystal, Fe-oxide, Fe-hydroide79    |
| Table 5-3: Interatomic potential parameters on Fe atoms for one element.       84              |
| Table 5-4: Interatomic potential parameters on Fe atoms for two elements                       |
| Table 5-5: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part1)             |
| Table 5-6: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part2)             |
| Table 5-7: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part3)             |
| Table 5-8: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part4)             |
|  |

| 1 | 序論 |
|---|----|

1 序論

## 1.1 研究の背景

近年,自動車分野での環境規制や燃費規制が契機となって,「走る」「止まる」「曲がる」 といった基本性能に加え,CO2 低減や燃費向上といった省エネ対策が重要となっている. 自動車はガソリンや軽油を燃焼させて熱エネルギーを発生させ,これを機械エネルギーに 変換することで動力を取り出しているが,この熱エネルギーから機械エネルギーへの変換 されるエネルギーは 38%程度とされている.さらに熱エネルギーの 33%はエンジン,変速 機,タイヤ,ブレーキでの摩擦損失に打ち勝つために使われている.また摩擦損失の 50%近 くがエンジン内の摺動部や駆動系によって発生していると言われている[1].そのため自動 車の燃費向上のためには,自動車エンジン内における摩擦損失の制御が重要である.

エンジン内の潤滑油の粘性と摩擦損失は大きな関連性があり Stribeck 曲線として表現で きる. ピストン摺動時は流体潤滑となっており,摩擦係数を下げるためには潤滑油の粘度を 下げる必要がある.しかし粘度を下げすぎると,ピストン-シリンダー間の相対速度が0に 近づくピストンの上死点・下死点付近および,エンジン始動・停止時では,境界潤滑・混合 潤滑が成立し,摩擦損失が増加してしまう.

このようなトライボロジー問題に対する対策として,表面改質コーティング技術が挙げ られる.表面改質技術はエンジン内の摺動部品や生産用の金型や工具などに広く用いられ ており,有用性が高い.とりわけ DLC コーティングはその優れた低摩擦性と耐食性・耐摩 耗性に注目が集まり,動力損失を低減可能な物質として注目が集まっている.



Lubrication Parameter, <u>n</u>V/P

#### Fig. 1-1: Stribeck curve.

DLC は炭素を主成分とした結晶性をもたないアモルファス構造である.炭素間の結合の 特徴は、化学結合の中で最も強い結合である共有結合性が高いことと、原子半径が小さいこ とから様々な結合様式(混成軌道)を取れることである.DLC のアモルファス構造は、隣 接する炭素原子どうしが sp2 混成軌道による結合と sp3 混成軌道による結合からなる構成 されており、その結合比率は成膜条件によって異なったものになる. 成膜条件による DLC の分類,特性の変化については次章で説明する.炭素骨格によって構成される材料としては, 高分子材料が良く知られているが,高分子材料は,炭素や水素などの原子の連鎖反応によっ て形成されるため,線形な構造となっている.線形な構造は原子の拘束が少ないために,自 由な運動が可能であり、高分子材料は強度と同時に,柔軟性や可塑性といった特性をもつこ とができる.一方で,DLC は真空アーク蒸着 (Vacuum Arc Deposition : V.Arc) 法やスパッタ リング (Sputtering Deposition : SP) 法などで直接形成されるため,3 次元構造を持つことが 可能となり、DLC 膜の高硬度特性が発現される.

DLC は製造過程によって水素が含有することがあり、これによりできた DLC は水素化ア モルファスカーボン (a-C:H Hydrogenated Amorphous Carbon) と呼ばれる.水素の添加によ り、DLC はその機械的特性、トライボロジー特性が大きく変化することが知られているが、 その詳細なメカニズムは十分に解明されていない[2].メカニズム解明を妨げる要因として、 実験的に摩擦最中の表面を直接観察するのが困難であることや、DLC は炭素主体のアモル ファス構造で構成されていることから解析評価も難しく、構造と摩擦特性の関連など未解 明な部分が数多く残っていることが挙げられる.そこで原子の振る舞いが直接捉えること ができるコンピュータシミュレーションによるアプローチが期待されている.また、現象の 根底を理解するために、DLC の摩擦において発生する現象の観察とそのメカニズムの解明 が求められている.

## 1.2 DLC の成膜プロセス・分類

DLC 膜は成膜プロセス・使用される原材料により特性が大きく異なったものができる. 例えば黒鉛などの固体を原料としたものは水素を含まないため,水素フリーDLC と呼ばれ る.一方で,炭化水素系ガスを原料として用いる場合は,30% 程度までの水素を含有して おり,水素含有 DLC と呼ばれる.代表的な DLC の成膜方法の模式図を Fig. 1-2 に示す.成 膜法として,水素フリーDLC はスパッタリング法や真空アーク蒸着法などの PVD 法が用い られる.また水素含有 DLC の成膜には,プラズマ CVD 法が用いられている.実際の製造 プロセスでは固体原料と炭化水素ガスを組み合わせ,目的に合わせた成膜条件・手法が用い られているため,成膜プロセスと膜種の関連は曖昧である[3].



Fig. 1-2: Film formation process of DLC.

DLC の成膜プロセスは、成膜時に照射されるイオン照射量とイオンエネルギーの影響が 大きいといわれている.そのため、これらの制御が膜生成にとって重要である.これを踏ま えて DLC の分類を行うと4 種類に分類される[3].水素フリーかつ低硬度の DLC 膜は a-C (Amorphous carbon)と呼ばれ、イオン照射量の少ないスパッタリング法などで作製される. 水素フリーかつ高硬度の DLC 膜は ta-C (Tetrahedral amorphous carbon)と呼ばれ、100% 近 いイオン照射量が可能な真空アーク蒸着法などで作製される.水素を含有している DLC は a-C:H (Hydrogenated amorphous Carbon)と呼ばれ、プラズマ CVD 法により作製される.ま た a-C:H の中で、比較的高硬度のものは ta-C:H と呼ばれる.上記分類に基づいた各特性を Table 1-1 に示す[3].また、含有水素量と sp3 比率による DLC の分類を Fig. 1-3 に示す[3].

|                         | 51       |         |             |       |
|-------------------------|----------|---------|-------------|-------|
|                         | 水素フリーDLC |         | 水素含有DLC     |       |
|                         | ta-C     | a-C     | ta-C:H      | a-C:H |
| 特徴                      | 高硬度      | 低硬度     | 高硬度         | 低硬度   |
|                         | 水素フリー    | 水素フリー   | 水素含有        | 水素含有  |
| 硬度 [Gpa]                | 60~70    | 15~20   | 20/         | ~30   |
| 密度 [g/cm <sup>3</sup> ] | <2.8     | 1.8~2.4 | 1.8/        | ~2.4  |
| 水素量 [%]                 | <1~2     | <1~2    | 15 <i>-</i> | ~30   |
| 耐熱性 [℃]                 | 500~600  | 300~400 | 300/        | ~400  |
| 成膜法                     | V.Arc    | SP      | PC          | VD    |

Table 1-1: Types and characteristics of DLC film.



Fig. 1-3: Classification of DLC by hydrogen content and sp3 ratio.

このように、DLC は水素含有量, sp3 結合比率によって特徴づけられ,硬度やヤング率な どの機械的性質や,導電率などの電気的性質,光学的(屈折率,透過率/吸収率),酸化挙 動などの化学的性質に大きな影響を与える.例えば水素を比較的多く含む DLC は,乾燥窒 素雰囲気中や超高真空中で極端に低い摩擦係数が報告されている[4].また水素の添加によ り DLC が軟化することは多くの実験報告があり,その詳細なメカニズムについては熊谷[2] が DFT 計算による解析を用いて論じている.

## 1.3 先行研究

DLC の発見は、ダイヤモンドの気相成長法の研究過程によるものである. 1971 年に Aisenberg[5]による炭素を主成分とするアモルファス硬質膜に関する論文を端に発し、これ を DLC と呼ぶようになった. これ以降 DLC の成膜プロセスや物理的・化学的性質の研究 が、実験および数値シミュレーションの両分野で進められてきた.

実験報告において, DLC 膜の機械的およびトライボロジー的性質を扱う研究が多くなさ れている. Mohrbacherin[6]は,酸化アルミニウムと DLC を摩擦することによって DLC 膜 の摩擦メカニズムを検討し,垂直抗力が増加すると摩擦係数が減少することを見出した. また DLC は大荷重下で黒鉛化する傾向があり,局所的な摩擦性能を向上させることができ ることがわかった. Wu[7]と Wang[8]は DLC の摩擦メカニズムを実験的に研究し,アルミ ニウムとチタン原子の寄与が DLC の機械的特性を改善できることを見出した.

Liu[9]は a-C:H の表面解析から、相手材との真実接触部で水素が脱離することで表面がグラファイト化し、低摩擦を実現しているとしている. また Erdemir[10]は、無潤滑下での DLC 摩擦試験において、相手材の表面の観察を行い、表面に炭素が移着し黒鉛化していることを確かめた. 潤滑下においても Vengudusamy[11]によって同様の現象が確認されている.

DLCの膜種や周囲の環境による摩擦特性の違いも報告されている.例えばRonkainen[12] は ta-C は a-C:H と比べ,潤滑下における摩擦係数が小さくなるが,無潤滑下においては摩 擦係数が高くなる傾向があると報告している.また森[13]は a-C:H/Si の潤滑下での摩擦特性 を評価し,潤滑油の OH 基が DLC 表面の Si に結合することで,油中の水分との水素結合に より低摩擦になると報告している.このようにエンジン内において DLC は潤滑油中の使用 が増加しており,潤滑下での DLC 膜の特性として,膜種による添加剤との反応や摩擦特性 の違いについて実験的研究が数多く行われている.

実験的研究では、成膜手法や成膜条件、特性 評価時の環境によって得られるデータが異 なることが多く(硬度、表面粗さなど)DLC の構造や諸特性を実現しているメカニズムの 解釈が多岐に及んでいる.そのため、実験的アプローチとは別に、理論的アプローチから DLC の構造、摩擦特性との関連について原子レベルから言及し、摩擦特性における一つの 指標を立てる必要がある.そこで分子動力学シミュレーションや第一原理計算などの材料 シミュレーションによる DLC の研究が盛んにおこなわれている.例えば Marks[14]は、DLC のモデリングを異なる計算手法を用いてそれぞれ評価している. Marks は密度汎関数法

(DFT 計算) や MD における EDIP (Environment-Dependent Inter-atomic Potential), Brenner ポテンシャル[15]を用いて DLC のモデリングを行い評価した.また, Jager[16]はイオン堆積 法 によるモデリングを行っている. Kelires[17]はモンテカルロ法を用いて a-C 構造のモデ リングを試みている.このように炭素のみのアモルファス構造に関するモデリングは数多 くなされている.しかし水素を含んだ a-C:H 構造のモデリングを行った例は少なく,それ に関連して、水素添加による摩擦特性の変化のメカニズムについては、十分にわかっていない.

## 1.4 摩擦の基本法則・原理

摩擦とは互いに接触する 2 固体が相対運動するときの抵抗である. 摩擦現象に初めて科 学的考察を与えたのが, 17 世紀末の物理学者 Amontons である. Amontons は摩擦のメカニ ズムが表面の凹凸のかみ合いであるとする「摩擦の凹凸説」を提唱した. 凹凸説における摩 擦の原因は, 固体表面の凹凸が重力に逆らって上下運動するときのエネルギー損失である.

「摩擦の凹凸説」とは異なり「摩擦の凝着説」を初めて提唱したのが Desaguliers である。 Desagulier は 2 固体が接触させると凝着が発生し、これを引きちぎるために必要な力こそが 摩擦力であると主張した. 18 世紀に入り、当時主流の説であった凹凸説に基づき摩擦のメ カニズムを説明しようとしたのが Coulomb であり、「クーロン・アモントンの法則」として 広く知られている.以下にその法則を示す.

- 1. 摩擦力は垂直荷重に比例する.
- 2. 摩擦は見かけの接触面積に依存しない.
- 3. 静摩擦力は動摩擦力よりも大きい.
- 4. 動摩擦力は滑り速度に依存しない.

当時は主流の説であった凹凸説も、観察技術の進歩によって矛盾を呈するようになった. 例えば表面突起の凹凸を考えれば、表面粗さが小さくなればなるほど、摩擦係数は単調に減 少していくはずである.しかし実際はそうではない.Fig.1-4 に実験的に観測された、銅の 摩擦係数の表面粗さ依存性を示す.ある程度以上粗い表面であれば表面が滑らかになるに 伴い、確かに摩擦係数は減少する.しかしある程度以上に滑らかな表面では表面が滑らかに なると摩擦係数が小さくなるどころか、むしろ高くなる.この事実は明らかに凹凸説に矛盾 する.



Fig. 1-4: Dependence of friction coefficient on surface roughness[18].

現在では多くの実験により凝着の存在が確認され、「凝着説」がマクロな摩擦の発生メカ

ニズムとして広く信じられている.「凝着説」による摩擦メカニズムは以下のとおりである. 2 固体の表面同士を近づけていくと,接触はまず表面の凹凸の突起部分にのみ発生する.こ のとき真実接触点では高い接触圧力が生じて,塑性変形がおこる.この塑性変形は垂直荷重 を支えるのに十分なだけ進行していく.真実接触点では二つの表面の原子間距離まで接近 しており,原子間または分子間相互作用による凝着が起こる.この凝着をせん断するために 必要な力が摩擦力である.摩擦力F,凝着をせん断するのに必要な単位面積当たりのせん断 力(せん断強さ)をτ<sub>s</sub>,真実接触面積をA<sub>r</sub>とすると,以下の関係が成立する.

$$F = A_r \tau_s \tag{1-1}$$

ここで垂直荷重をW,降伏応力をσ<sub>v</sub>とし,真実接触点が全て降伏しているとすると,

$$W = A_r \sigma_{\gamma} \tag{1-2}$$

となる. 上の2式より摩擦係数µは以下のように書ける.

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{\tau_s}{\sigma_v} \tag{1-3}$$

上で説明した「摩擦の凝着説」では式(1-3)で示した通り、摩擦係数はせん断強さ $\tau_s$ 、降伏応力を $\sigma_y$ で決まる.しかし材料の種類によらず $\tau_s/\sigma_y$ の値は 0.2 程度と一定であり、実際に観測される摩擦係数の値が広範囲にわたっていることに矛盾する.そこで Bowden と Taborは従来の「摩擦の凝着説」をベースに、接線力によってより大きな塑性変形が生じるとして、この効果を考慮した修正凝着理論を提案した.



Fig. 1-5: Increase of contact area by load of tangential force.

Fig. 1-5 は、接線力の負荷されることで塑性変形がさらに進行し、接触面積 $A_r$ が大きくなる様子を示したものである.ここで接触圧 $\sigma$ 、せん断応力 $\tau$ の間には降伏条件より以下の関係式が成り立つ.ここで $\alpha$ は定数である.

$$\sigma^2 + \alpha \tau^2 = \sigma_v^2 \tag{1-4}$$

せん断応力 $\tau$ が非常に大きいとすると接触点は、 $W/A_r = \sigma$ は $F_T/A_r = \tau$ に比べ十分小さく無視できる. したがって

$$\alpha = \frac{\sigma_y^2}{\tau_s^2} \tag{1-5}$$

となる. 一般に材料の組み合わせによらず,  $\alpha$ は約 25 である. ここで真実接触面積 $A_r$ は 荷重Wに比例し,

$$A_{\rm r} = \frac{W}{\sigma_y} \sqrt{1 + \alpha \frac{F_T^2}{W}}$$
(1-6)

となる. Dieterich[19]の実験結果から、1 つずつの真実接触点の面積は荷重に比例しない が、高さの異なる多くの真実接触点が増えることで、全体の真実接触面積は荷重に比例 し、クーロン・アモントンの法則が成り立つことが分かっている. つまり荷重を大きくし ても個々の真実接触点の平均の面積は変わらず、次々と新しい微小な真実接触点ができて いくだけである. ここで凝着部におけるせん断強さτ<sub>f</sub>は、母材のせん断強さτ<sub>s</sub>を用いて次 のように表現する. ただし定数 C は1 に比べ十分小さいとする.

$$\tau_f = C \tau_s \tag{1-7}$$

すべりが生じる条件は塑性変形の条件式より,

$$\sigma^2 + \alpha \tau_f^2 = \sigma_y^2 \tag{1-8}$$

が成立する. (1-5),(1-7)式より(1-8)式は

$$\frac{\tau_f}{\sigma} = \frac{C}{\sqrt{\alpha(1-C^2)}} \tag{1-9}$$

と変形できる. したがって摩擦係数は

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{\tau_f A_r}{\sigma A_r} = \frac{\tau_f}{\sigma} = \frac{C}{\sqrt{\alpha(1 - C^2)}}$$
(1-10)

となる. ここでCは1に比べ十分小さいため, 上式は

$$\mu = \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \tag{1-11}$$

と書ける. さらに(1-5)式より(1-11)式を変形すると摩擦係数は凝着部のせん断強さ $\tau_f$ と母 材の降伏応力 $\sigma_v$ を用いて以下の式で与えられる.

$$\mu = \frac{C\tau_s}{\sigma_y} = \frac{\tau_f}{\sigma_y} \tag{1-12}$$

以上より修正凝着理論における真実接触面積Ar,摩擦係数µは以下の通りである.

$$A = \frac{W}{\sigma_y} \sqrt{1 + \alpha \frac{F_T^2}{W}} \quad , \quad \mu = \frac{\tau_f}{\sigma_y} \tag{1-13}$$

摩擦プロセスには上記の凝着をせん断するための抵抗以外にも,材料の弾性変形・塑性 変形,表面の掘り起こしによる抵抗を複合的に考慮しなければならない.この場合,摩擦 力の総和は下式で表せる.

$$F_{fric} = F_{adhension} + F_{elastic} + F_{plastic} + F_{scratch}$$
(1-14)

右辺はそれぞれ,凝着部分のせん断による抵抗,弾性変形による抵抗,塑性変形による抵抗,硬い材料が柔らかい材料を掘り起こすために起こる抵抗を表している.

すべり摩擦における表面間の接触・分離などの摩擦プロセスには以下のスティックスリ ップ運動モデルによって説明される.

- (1) 二つの固体間で真実接触点が形成される.この間凝着によってスティック状態にある.
- (2) 滑り運動により真実接触点近傍が変形し弾性エネルギーが蓄積される.
- (3) 凝着が切れた瞬間に貯まった弾性エネルギーによってスリップし,振動する.やがて 振動は緩和し止まる.
- (4) 変形の時に蓄積した弾性エネルギーは凝着の切断,振動などによって散逸し動摩擦力 を生み出す.

## 1.5 研究の目的および手法

本研究は、DLC に含まれる水素添加物が摩擦特性に与える影響について、分子動力学シ ミュレーションにより調べることを目的とする.水素含有による摩擦の低減メカニズムが 明らかになれば、より適切な成膜条件の提案や環境に応じた膜種・下地処理の最適化の指針 を与えることが出来る.

先行研究では、主に添加物含有量と摩擦係数の関係や、摺動後の DLC 表面の観察など実 験によるマクロな視点での取り組みが多い.しかしながら実験的に摩擦最中の表面を直接 観察するのが困難であるため、DLC のナノスケールにおける摩擦メカニズムは十分に解明 されていない.摩擦のメカニズムについては、DLC の摺動時における表面構造の解明が必 要であり、そのためには原子の振る舞いを直接捉えることができるコンピュータシミュレ ーションによるアプローチが重要となってくる.材料シミュレーションの中でも分子動力 学法(MD)は大規模かつ長時間の計算が可能であるため、摺動解析のような空間的時間的 スケールの大きな計算に適している.そこで本研究では MD を用いて、水素含有 DLC の摺 動解析を行う.MD において、原子の動きを決めているのは原子間ポテンシャルである.従 来の原子間ポテンシャルでは、水素を考慮した DLC のモデリングには使えない.そこで本 研究では従来のポテンシャルをベースに水素原子に関するパラメータを新しく作成する. また DLC の摺動の相手材にステンレスなどの鉄系材料を使うことを考慮し、鉄原子に関す るパラメータ作成も行う.得られた原子間ポテンシャルを用いて水素を添加した DLC の摺 動解析を行い、水素添加による摩擦特性の変化のメカニズムや表面粗さによる摩擦挙動の 変化、さらにはモデルサイズの違いによる摩擦現象の変化について論じる.

## 1.6 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す.

### 第1章「序論」

本研究の背景,従来の研究,および研究の目的を述べた.

## 第2章「研究で用いた計算手法」

本研究で用いる計算手法である第一原理計算と分子動力学計算について、本研究に特に 関係する内容を説明する.

### 第3章「C-H-O系ポテンシャルの開発」

分子動力学計算に必要な C-H-O 系の原子間ポテンシャルを開発し,得られたポテンシャルの特徴について述べる.

### 第4章「DLCの水素含有が摩擦特性に与える影響」

分子動力学による DLC-SiC 摺動解析を行い、結果について考察する.

### 第5章「鉄系ポテンシャルの開発」

第3章で作成した原子間ポテンシャルに鉄原子を追加し、ポテンシャル作成を行う.得ら れたポテンシャルの特徴について述べる.

## 第6章「結論と今後の課題」

本研究の結論と今後の課題について述べる.

## 2 研究で用いた計算手法

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

## 2.1 第一原理計算

第一原理計算(Ab initio calculation)は、量子力学(第一原理)に基づいて静的な電子状態 を求め、原子核と電子の全ての相互作用を考慮して物性、化学反応予測を行う計算手法であ る.原子の初期位置と原子の種類のみを入力パラメータとし、実験データや経験パラメータ を用いないことから、非経験的分子動力学法と呼ばれることがある.

あらゆる物質は原子核と電子によって構成されている.第一原理計算は,クーロン力によって相互作用している原子核と電子群に対してシュレディンガーの波動方程式を時々刻々と解いていく手法である.原子核と電子の数がそれぞれ*K*,*N*である系のハミルトニアンは,

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^{K} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_n} \right) \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i(2-1)$$

と表わせる. ただしこの波動方程式を解くために,実際には多くの近似が適用される. 例え ば原子核は電子に比べ,その質量が十分に大きいことから,原子核の運動には古典的な運動 方程式が適用できるとする断熱近似が用いられる. この近似により,原子核の運動と電子の 運動を別々に解けるようになる. 原子核については古典的な運動方程式を解くだけなので, 残りの問題は電子の波動方程式をいかにして解くかである. 電子が複数存在する多体問題 では波動関数の自由度が電子の数だけ存在する. 仮に CO2 分子一つに着目すると, 22 個の 電子を持っており,それぞれが3次元の座標を持っているため全波動関数は66 次元の関数 になってしまう. このような数字を見れば,シュレディンガー方程式を実際の物質に当ては めて解くというのは,実質的に不可能である. そこで,電子の1つ1つが相互作用をし合っ ていると考えるのではなく,電子全てが何らかの場を形成し,それぞれの電子はその場から のみ力を受けると考える(一電子近似).全電子による電子密度がn(r)で与えられるとする と,電子一つのシュレディンガー方程式は,

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

となる. 左辺はそれぞれ原子核の運動エネルギー, 電子1個と全ての原子核のポテンシャル エネルギー, 電子1 つとその他の電子のポテンシャルエネルギー, 交換相関ポテンシャル *V<sub>xc</sub>*[*n*(*r*)]であり, これを Kohn-Sham 方程式という. この式を解いて電子密度*n*(*r*)は,

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

と与えられる.このように Kohn-Sham 方程式を解くことで電子密度n(r)が得られる.しか し Kohn-Sham 方程式自体にも電子密度n(r)が含まれている.そこで最初に仮の電子密度n(r) を用意し, Kohn-Sham 方程式を解き,次の電子密度を求める.求めた電子密度から再度 Kohn-Sham 方程式を解き,また次の電子密度をもとめる.この手順を,十分に収束するまで繰り 返す.このようなものを自己無撞着な計算法(セルフコンシステント計算法)と呼んでいる.

以上の近似は電子密度から物理量を算出できるという密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)に基づくものである.密度汎関数理論により,N電子系では3N次元(+スピン次元)の波動方程式を解く必要は無く,3次元の電子密度の関数n(r)について求めればよいということになる.

## 2.2 分子動力学計算

分子動力学法(MD: Molecular Dynamics)とは、計算機上に配置された原子に対して、ニ ュートンの運動方程式を適用し、原子の座標の時間発展を計算することで、様々な物性や動 的な反応の過程などを算出する手法である.本来の原子間の相互作用は電子状態に基づい ているため、量子力学的な効果を考慮することは不可欠である.しかし MD では原子間相 互作用については経験的な原子間ポテンシャル関数によって力場を定義し、原子に働く力 を評価、算出している.ゆえに MD は、経験的分子力学法と呼ばれることもある. MD 計算 の具体的なアルゴリズムは以下のようになる.

1. 原子の初期配置,境界条件などのシミュレーションの初期条件を作成する.

2. 原子間力を計算する原子対を特定する (Book-keeping 法).

3. 原子間ポテンシャルにより原子間力を計算する.

4. 速度 Verlet 法により微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を計算し,原子位置を更新する.

5. 種々の物性値を計算し、温度や圧力の制御などの制御を行う.

6.2. へ戻る.

これに対し原子間の相互作用を、電子状態を直接算出することで求める計算手法は第一原 理計算と呼ばれる.以下に第一原理計算と MD の適用可能なスケールについては、検証が 行われている[20]. 結果を Table 2-1 に示す.原子の初期位置と原子の種類のみを入力パラメ ータとし、実験データや経験パラメータを用いないこと加えて、電子状態を逐一求めていく ため、MD と比較して現実に近い計算結果を得ることができる.しかし必要となる計算量は MD の比ではなく、小さな系かつ短時間の計算しか行えない.また化学反応などの動的な現 象は扱うことができない.一方で MD は大規模かつ長時間の計算が可能であるため、摺動 解析のような空間的時間的スケールの大きな計算に適している.

| Table 2-1 | l: Scale | comparison | of the | methods | of MD.  |
|-----------|----------|------------|--------|---------|---------|
| 14010 2   | i. Seule | comparison | or the | memous  | or miD. |

|           |                                 | Number          |           |                 |
|-----------|---------------------------------|-----------------|-----------|-----------------|
| Mechanics | Method                          | of atoms        | Time (ps) | Scalability     |
| Quantum   | Ab initio                       | 10 <sup>3</sup> | 10        | $O(N) - O(N^3)$ |
| Classic   | Pair potentials (Lennard-Jones) | 10 <sup>8</sup> | 10000     | O(N)            |
| Classic   | Pair functionals (EAM)          | 10 <sup>8</sup> | 10000     | O(N)            |
| Classic   | Cluster functionals (Tersoff)   | 10 <sup>8</sup> | 10000     | O(N)            |

## 2.3 原子間ポテンシャル

MD において原子にはたらく力を求める際に必要になるのが原子間ポテンシャルである. 本来,原子スケールで起こる現象において,原子に働く力は波動関数で記述される電子状態 に依存しており,量子効果を無視できない.しかし MD では原子間に発生するエネルギー を古典的な力場,すなわち解析関数に近似することで原子に働く力を評価し,原子の運動を 計算する.現在に至るまで多くのポテンシャル関数形が提案されてきた.しかし全ての物質 を表現するような万能なポテンシャルは実現できておらず,解析者は対象となる現象を再 現するポテンシャルを事前に選定しておく必要がある.MD における計算の結果はこの原子 間ポテンシャルに大きく依存するため,原子間ポテンシャルの選定はモデリングにおいて 極めて重要な作業である.

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

## 2.3.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは、2 体間の距離のみに依存する関数であり、アルゴンやキセ ノンなどの閉殻な電子構造をもつ希ガスのファンデルワールス力を良く表現する.また水 や高分子などのポテンシャルの一要素としてもしばしば用いられる. 関数の形は、i・j 原子 間の距離をr<sup>ij</sup>として、以下の式で与えられる.

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \varphi(r^{\alpha\beta})$$
(2-4)

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

ここで, *ε* , *σ* はそれぞれ材料によって異なるポテンシャルパラメータである. 2 原子間 の距離が近いときには斥力, 遠いときは引力となり, 十分離れているときは力を及ぼさな くなる.

Lennard-Jones ポテンシャルのような 2 原子間の距離のみに依存するポテンシャルを,総称して 2 体ポテンシャルと呼ぶ. 2 体ポテンシャルは計算負荷が少ないが,弾性定数や欠陥 エネルギーや表面エネルギーといた物性値が正しく表現できない. これは 2 体ポテンシャ ルに配位数などの多体効果が含まれていないために起こる問題である.

## 2.3.2 EAM ポテンシャル

Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャルは, Daw と Baskes[21] に

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

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

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

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

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

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

## 2.3.3 **Tersoff** ポテンシャル

シリコンや炭素のような共有結合系は周囲の環境に応じて sp2 混成軌道や sp3 混成軌道 により結合状態が変化する.また配位数によって結合角が変化する.二体ポテンシャルでは この物性を再現することは難しく,よって Si 単元系および Si-C 系ポテンシャルでは様々な 多体ポテンシャルが提案されている.そのうちの一つが Tersoff ポテンシャルである. Tersoff ポテンシャルは,ボンドオーダーに角度依存性の考え方を取り込み,Si や C についての多 くの物性値に対してポテンシャルをあわせ込んでいる[22].またパラメータを変更すること で多元系にも対応できる.このような配位数や角度等の周囲の環境によって結合力が変化 するポテンシャルを経験的ボンドオーダーポテンシャル (EBOP: Emphirical Bond Order Potential) と呼ばれる.以下に Tersoff ポテンシャルの関数形を示す.

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

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

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

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

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

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

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

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

Tersoff ポテンシャルはボンドオーダー項  $b_{ij}$  を通して角度依存性  $g(\theta)$  や配位数を考慮 することで結合の強さを変化することで多様な構造を表現できる実用的なポテンシャルと なっている.これにより、ダイヤモンド構造やグラファイト構造などの物性値 (エネルギー, 格子間距離,弾性定数)が精度良く再現されている.しかしこれは sp2 結合や sp3 結合など の異なる結合性を明示的に含んでいるわけではなく、一種類の結合により表現されている. これが多くの問題を引き起こす.例えば 4 配位炭素原子と 3 配位炭素原子の結合は、現実 にはラジカル軌道と一重結合が形成されるが、Tersoff ポテンシャルは一重と二重の中間の 結合が形成されてしまう (ラジカルの過剰結合).またベンゼン環に見られるケクレ構造は、 π電子が非局在化し共役結合を生じるが、(CH<sub>3</sub>)C = C(CH<sub>3</sub>)分子は二重結合を形成し非共役 系である.Tersoff ポテンシャルはこの 2 つの区別ができないという問題がある.

## 2.3.4 **Brenner** ポテンシャル

炭素同士の結合は、一重結合、二重結合、三重結合の化学結合が存在するが、炭素系の Tersoff ポテンシャルではこれらの結合の表現が貧弱である.そこで Brenner[15]はダイヤモ ンド構造やグラファイト構造、炭化水素の分子系のエネルギーを精度良く表現し、かつ化学 反応(結合の形成、乖離)を再現することを目標に、Tersoff ポテンシャルを大幅に改良して いる.Brenner が提案したモデルは REBO (Reactive Emphirical Bond Order) ポテンシャルと 呼ばれており、ポテンシャルに炭素間の共役結合性やラジカルの過剰結合などの非局所効 果を取り入れることで、共有結合の接続と切断を表現できるとされている.また Straut[23] はこの REBO ポテンシャルを発展させ、全ポテンシャルエネルギーに LJ ポテンシャルの項 を組み込むことで共有結合と非共有結合の変化を表現できる AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Emphirical Bond Order) ポテンシャルを提案している.ここでは Brenner ポテンシャルの関数形を示す.(ここで表記していない関数は Tersoff ポテンシャルと同様の ものである)

$$E = \sum_{\alpha < \beta} \phi^{\alpha \beta} \tag{2-16}$$

$$\phi^{\alpha\beta} = f_c^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) \left[ V_R(r^{\alpha\beta}) - \overline{b}^{\alpha\beta} V_A(r^{\alpha\beta}) \right]$$
(2-17)

$$\overline{b}^{\alpha\beta} = \frac{b^{\alpha\beta} + b^{\beta\alpha} + F_{CC}\left(N_t^{\alpha\beta}, N_t^{\beta\alpha}, N_{conj}^{\alpha\beta}\right)}{2}$$
(2-18)

$$b^{\alpha\beta} = \left(1 + \left(\zeta^{\alpha\beta} + H^{\alpha\beta}\left(N_{H}^{\alpha\beta}, N_{C}^{\alpha\beta}\right)\right)^{\eta}\right)^{-\delta}$$
(2-19)

$$N_{C}^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=C, \ \gamma\neq\beta} f_{C}^{\alpha\gamma}(r^{\alpha\gamma}) , \qquad N_{H}^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=H, \ \gamma\neq\beta} f_{C}^{\alpha\gamma}(r^{\alpha\gamma})$$

$$N_{t}^{\alpha\beta} = N_{C}^{\alpha\beta} + N_{H}^{\alpha\beta}$$
(2-20)

$$N_{conj}^{\alpha\beta} = 1 + \sum_{carbon \ \gamma(\neq\alpha, \ \beta)} f_c^{\alpha\gamma}(r^{\alpha\gamma}) F(N_t^{\gamma\alpha}) + \sum_{carbon \ \kappa(\neq\alpha, \ \beta)} f_c^{\beta\kappa}(r^{\beta\kappa}) F(N_t^{\kappa\beta})$$
(2-21)

$$\zeta^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} f_c(r^{\alpha\gamma})g(\theta) \exp\left(p\left[\left(r^{\alpha\beta} - R_e^{\alpha\beta}\right) - \left(r^{\alpha\gamma} - R_e^{\alpha\gamma}\right)\right]^q\right)$$
(2-22)

$$g^{\alpha=C, H}(\theta) = a \left( 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2} \right)$$
(2-23)

$$F(N_t^{\gamma\alpha}) = \begin{cases} 1 & (N_t^{\gamma\alpha} \le 2) \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos\left(\frac{\pi (r^{\alpha\beta} - R_1^{\alpha\beta})}{R_2^{\alpha\beta} - R_1^{\alpha\beta}}\right) \right] & (2 < N_t^{\gamma\alpha} < 3) \\ 0 & (3 \le N_t^{\gamma\alpha}) \end{cases}$$
(2-24)

Brenner ポテンシャルの基本形は Tersoff ポテンシャルと同様であるが,周囲に存在する炭 素や水素原子の位置関係に応じてF<sub>CC</sub>やH<sub>αβ</sub>などの補正関数を導入することで,π軌道による 二重結合など多様な構造を表現可能にしている.これにより Brenner ポテンシャルはナノイ ンデンテーションやカーボンナノチューブなど炭化水素系の構造に広く用いられている.

## 2.3.5 **ReaxFF ポテンシャル**

化学結合とは、原子間で価電子の電荷移動が生じ安定化することである. van Duin[24]は 電荷移動を明示的に取り入れ、結合の生成と開裂を記述することができる ReaxFF (Reaction Force Field) ポテンシャルを開発している. ReaxFF ポテンシャルは経験的ボンドオーダーポ テンシャルの一種であり、Brenner ポテンシャルにはなかった分子間力やクーロン力を全ポ テンシャルエネルギーに取り入れることで、非結合から単結合、二重結合、三重結合系への スムーズな移行を実現している. 以下に ReaxFF ポテンシャルの概形を示す.

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

左辺はそれぞれボンドオーダー項,過結合項,π結合項,結合角項,ねじれ角項,分子間力 項,クーロン(電荷移動)項である.ReaxFFポテンシャルでは,原子間および分子間に働 くすべての相互作用を考慮し,それぞれの相互作用力の種類ごとに項を足し合わせる形を とっている.

## 2.3.6 **高本ポテンシャル**

Brenner ポテンシャルは炭化水素系の構造に広く用いられているが、第一近接に存在する 炭素や水素原子の数ごとに異なる関数を用いて結合を表現するアドホックな手法を用いて いる.また比較的小規模なトレーニングセットに基づいていることや、ファンデルワールス 力などの非共有結合による相互作用力を考慮していないため、その transferability (ロバスト 性)は限定されている.一方で ReaxFF ポテンシャルは原子間および分子間に働くすべての 相互作用を考慮し、それぞれの相互作用力の種類ごとに項を足し合わせる形をとっている ため、これに影響してパラメータ数が多くなるという問題点がある.そこで本研究では高密 度なバルク構造から低密度な直鎖構造、リング構造まで再現性の高い高本ポテンシャル[20] を用いる.以下に高本ポテンシャルの関数形を示す.

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

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

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

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

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

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

 $\phi_i^{Self}$ ,  $\phi_{ij}^{Ion}$ ,  $\phi_{ij}^{Rep}$ ,  $\phi_{ij}^{Cov}$  はそれぞれ, i番目の自己エネルギー, i - j間のイオン結合, i - j間の反発力, i - j間の共有結合を表わしている. e,  $\epsilon$ は電荷素量と真空中における誘 電率であり,  $\chi$ , J,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $R_c$ はそれぞれ電気陰性度, クーロン反発力, 短距離原子間での クーロン力の補正項, Wolfの方法によるカットオフ距離と短距離化の強さである. 高本 ポテンシャルの基本形は Tersoff ポテンシャルと同様であるが, 直鎖構造やダイヤモンド構 造などの異なる結合を表現するために、それぞれの結合性を表現する関数をボンドオーダー *b*<sub>*ij*</sub> に取り入れている.これにより炭素が直鎖的な構造のときは sp 結合を持ち、六員 環の構造を持つときは sp2 結合を持つなどの表現力をポテンシャルに持たせることが出来る.ボンドオーダー*b*<sub>*ij*</sub> は以下の形で表わせる.

$$b_{ij}' = G \left[ \left( g_1 + \zeta_{1ij}^{n1} \right)^{-p} + \left( g_2 + \zeta_{2ij}^{n2} \right)^{-p} \right]^{-\frac{1}{2\sigma p}}$$
(2-32)

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

以上の式に用いられた $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\sigma$ , p,  $g_1$ ,  $g_2$ , c, d, h, n, p, q,  $R_e$ , Gはポテンシャル パラメータである. またカットオフ関数 $f_c$ , 電荷によるイオン結合と共有結合のトレード オフを表現する関数 $f_q$ は以下のようになる.

$$f_{c}(r^{ij}) = \begin{cases} 1 & (r^{ij} = 0) \\ \frac{\exp\left[-B_{c}(R_{c2} - r^{ij})^{-1}\right]}{\exp\left[-B_{c}(R_{c2})^{-1}\right]} & (0 < r^{ij} < R_{c2}) & (2-34) \\ 0 & (R_{c2} \le r^{ij}) \end{cases}$$

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

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

ここで $N^0$ ,  $N^{neutral}$ は最外殻電子に収められる電子数と価電子数を表わしている Tersoff ポテンシャルや Brenner ポテンシャルにおけるカットオフ関数  $f_c$  は、カットオフ距離に おいて二階微分が連続に接続しない. このため MD の緩和計算などにおいて算出される物 性値が体積変化に対し滑らかに変化しなくなってしまう問題点があった. 高本は上記のカ ットオフ関数  $f_c$  の形を提案することで、この問題を解決した.

本研究は、この高本ポテンシャルを用いて DLC のモデリングを行う. その理由は Tersoff や Brenner といった原子間ポテンシャルに比べ,より多様な構造の物性値を再現で きるからである.再現できる現象はバルク構造の物性値のみならず,異なるバルク間の界 面や真空にさらした表面などの多様な現象を、破綻無く再現できるロバストなポテンシャ ルとなっている.また事前に用意された原子が炭素や水素のみならず、酸素やシリコンが 含まれている.これは酸化膜を考慮しての摩擦解析や、DLC を摺動させる際の相手材に SiC などを想定することが出来る.しかし高本ポテンシャルでは C-H 間のパラメータは作成されておらず,DLC のモデリングには使えない.そのため事前に C-H 間のパラメータを作成しておく必要がある. C-H 間のパラメータの作成については次章で説明する.

## 3 C-H-O 系原子間ポテンシャルの開発

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用
### 3.1 緒言

MD 計算のためには,対象となる現象に関わる原子の原子間ポテンシャルを事前に選定して おく必要がある.本研究では DLC-SiC 間の摺動現象を対象とし,その解析のために前章で 紹介した高本ポテンシャルを選択した.しかし高本ポテンシャルでは C-H 間のパラメータ が作成されていないため,水素含有 DLC のモデリングには使えない.そこで本章では,高 本のポテンシャルをベースに C-H 間のポテンシャルパラメータの作成を行う.また高本ポ テンシャルでは炭素と水素を同じ系に用いることを前提としていないため,C-H-O,Si-C-H 三体項パラメータの合わせこみが行われていない.そこで C-H-O と Si-C-H 三体項パラメー タの作成も行う.パラメータの作成については,あわせこむ構造について第一原理計算を行 って,算出される物性値を再現する原子間ポテンシャルのパラメータを探索する高本らの 手法[20]を用いた.なお MD 計算にはオープンソースの汎用古典分子動力学アプリケーショ ンである LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator[25])を用いた. また第一原理計算には密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の第一 原理電子状態計算ソフトウェアである PHASE[26]を用いた.

### 3.2 原子間ポテンシャルの作成手法

原子間ポテンシャルは関数形におけるポテンシャルパラメータを決めることで得られる. ポテンシャルパラメータの決定には、高本らの手法[20]を用いる.まず事前にあわせこむ構 造について有限温度で MD 計算をおこない、原子位置と原子種のスナップショットを作成 する.作成したスナップショットを用いて第一原理計算を行うことで、原子の凝集エネルギ ーや力を算出し、これを教師データとする.そしてこの教師データとのずれを最小化するよ うにポテンシャルパラメータを決定する.以下にポテンシャルパラメータ決定の具体的な 手順を示す.

- 1. 初期ポテンシャルを決定する.本研究では Brenner ポテンシャルを用いた.
- 2. 初期ポテンシャルを用いて,様々な構造について有限温度で MD 計算をおこない,ス ナップショットを作成する.
- 3. スナップショットについて第一原理計算をおこない,凝集エネルギーや原子に働く力 を算出し,これを教師データとする.
- パラメータを動かしながら MD 計算をおこない,凝集エネルギーや原子に働く力を算 出し,教師データとのずれを評価する.評価したずれが,最小化されるようにポテンシ ャルパラメータを決定する.
- 5. 4. で作成したポテンシャルを用いて再び 2.から 5.までの手順を繰り返し、教師データ を十分再現できるようになれば(教師データとのずれが十分小さくなれば)そこで繰り 返しは終了し、原子間ポテンシャルの作成は完了とする.

### 3.3 フィッティングに用いた構造

水素含有 DLC のモデリングに必要と思われる構造群を選び,フィッティングに利用した. 以下にフィッティングに用いた構造について列挙する.

C-H 系は水素含有 DLC (水素含有率が 5~30%) や炭化水素のポリマー (水素含有率が 30~45%) といったバルク系を, NVT アンサンブルにて, 温度 300~1000K で熱振動させた系 を用意した.また CH4・C2H6・C3H8・C2H2・C2H4 といった分子系や炭素原子の周りに水 素原子が 1~3 つ存在する系も同様にフィッティングに用いた.

C-H-O 系については CH3OH・C2H5OH・HCOOH・CH3COOH, HCHO・CH3CHO・ CH3COCH3 といった基本的な有機化合物分子の構造を合わせこみに用いた.

Si-C-H系については SiC 表面と水素原子の挙動を表現するために,SiC バルク中に水素 原子を1つまたは2つ挿入した系や,SiC 表面(C面またはSi面)に水素原子を追加した 系を用意した.また(CH3)3SiH・(CH3)4Siといった分子系にも合わせこみを行った.

最終的にフィッティングに用いた構造は約 1200 構造,物性値は約 200000 個となった.



Fig. 3-1: Snapshots of the structures used for C-H potential fitting.







### 3.4 フィッティング結果

#### 3.4.1 **カとエネルギー**

フィッティングに使用した構造について第一原理計算と作成した原子間ポテンシャルでの MD 計算の凝集エネルギーの計算結果を Fig. 3-4 に示す.また比較のため、従来の高本ポテンシャルと Liu[27]の ReaxFF について同様のプロットをしたものも示す.各原子に働く力についても第一原理計算と得られた原子間ポテンシャルでの計算結果を Fig. 3-5 に示す.また比較のため、従来の高本ポテンシャルと ReaxFF について同様のプロットをしたものも示す.

作成した原子間ポテンシャルは、バルク構造から分子系にいたる幅広い構造におけるエネ ルギー、力が精度良く再現できていることが分かった.また先行研究で広く用いられている ReaxFF と比較においてエネルギー、力ともに第一原理計算と高い相関が得られていること を確認した.



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



Fig. 3-5: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

#### 3.4.2 **原子間ポテンシャルの汎化性能**

機械学習の結果,目的の教師データに対し適切に汎化せずに過剰適応してしまうことが, 問題としてよく挙げられる.これは過学習(overfitting)と呼ばれ,学習した教師データへの 再現性はよいものの,学習していない未知の教師データへの再現性は悪くなる現象である. 本研究では典型的な炭化水素系のごく限られた構造を教師データとして,パラメータフィ ッティングを行った.しかし現実の炭化水素系の構造は無数に存在しており,得られた原子 間ポテンシャルも,未知の構造に対し再現性(汎化性能)のよいものになっていることが望 ましい.そこで本項では,得られた原子間ポテンシャルの学習していない構造に対する第一 原理計算の再現性を調べる.その結果をFig.3-6に示す.なお用意したテストデータは合わ せこんだ構造と同じ種類の構造で,構造作成時に異なる乱数や温度を与えたものである.結 果として,合わせこんでいない未学習の構造についても第一原理計算の結果をエネルギー と力ともに再現できており,適切に汎化したポテンシャルであることを確認した.



Fig. 3-6: Comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

また得られたポテンシャルは、学習していない全く未知の構造についても良い汎化能を示 した. Fig. 3-7 は学習させていない構造であるベンゼン(C6H6)の (a) MD による緩和計算 前の構造 (b) 緩和計算後の構造, (c) 結合長や結合角, 凝集エネルギーについて第一原理計 算との比較を行ったものである. ジメチルエーテル (C2H6O) についても同様にして Fig. 3-8 に示す.

MD 計算によって得られたベンゼンおよびジメチルエーテルの幾何的な特徴は第一原理 計算と良く一致している.一方凝集エネルギーについては多少不安定な側へ評価される傾 向は見られたものの,その誤差は両者とも10%未満であり,許容できる値であると言える.

| 9          |     |             | This work | Ab initio |
|------------|-----|-------------|-----------|-----------|
| <b>2</b> • |     | a [Å]       | 1.41      | 1.39      |
| ~~ ·       | θαν | b [Å]       | 1.10      | 1.09      |
|            |     | θ           | 120       | 120       |
| <b>S</b>   | o a | E [eV/atom] | -5.22     | -5.60     |
|            |     |             |           |           |

(a) Before relaxation. (b) After relaxation. (c) Comparison with Ab initio results. Fig. 3-7: Generalization performance of interatomic potential to benzene  $(C_6H_6)$ .



Fig. 3-8: Generalization performance of interatomic potential to diethylether  $(C_2H_6O)$ .

## 3.5 得られたポテンシャルパラメータ

フィッティングの結果,最終的に得られた各ポテンシャルパラメータの値を Table 3-1~ Table 3-7 に示す.

Table 3-1: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for one element.

|                               | Si            | О             | С            | Н             |
|-------------------------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| $\chi$ [eV/charge]            | 2.0587695030  | 11.4780546733 | 4.7493603509 | 4.4705230998  |
| J [eV/charge]                 | 10.3604774887 | 18.1226159099 | 8.5619573783 | 27.9678709623 |
| N <sup>0</sup> [charge]       | 5.7902712298  | 3.6447156339  | 4.4193621153 | 2.9415082557  |
| N <sup>Neutral</sup> [charge] | 8.8134938028  | 5.6320117413  | 9.1926033891 | 6.8099969486  |

|                                    |             | -           |             | -          |             |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
|                                    | Si-Si       | Si-O        | Si-C        | Si-H       | 0-0         |
| <i>A</i> <sub>1</sub> [eV]         | 1695.093012 | 1784.303154 | 1290.360332 | 604.243249 | 1069.411767 |
| <i>A</i> <sub>2</sub> [eV]         | 45.475407   | 0.000000    | 52.274665   | 0.000000   | 1979.760590 |
| A <sub>3</sub> [eV]                | 108.459212  | 0.000000    | 0.000000    | 0.000000   | 691.461193  |
| <i>B</i> <sub>1</sub> [eV]         | 0.000000    | 97.189538   | 67.661080   | 9.653933   | 462.994684  |
| <i>B</i> <sub>2</sub> [eV]         | 0.000000    | 0.000000    | 0.000000    | 0.000000   | 527.918773  |
| <i>B</i> <sub>3</sub> [eV]         | 30.502983   | 0.000000    | 0.000000    | 0.000000   | 0.536294    |
| $\lambda_{A_1}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 3.232984    | 4.023299    | 3.734155    | 4.305773   | 3.708435    |
| $\lambda_{A_2}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 2.043142    | 3.716782    | 1.163023    | 1.121812   | 6.990680    |
| $\lambda_{A_3}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 3.113700    | 3.709210    | 3.000698    | 3.000698   | 4.682819    |
| $\lambda_{B_1}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 3.800564    | 1.279356    | 0.833218    | 0.407993   | 2.495661    |
| $\lambda_{B_2}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 3.497124    | 4.204335    | 1.499403    | 1.499403   | 6.613119    |
| $\lambda_{B_3}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 0.759236    | 1.297291    | 1.631847    | 1.631847   | 1.784401    |
| <i>n</i> <sub>1</sub> (i-j)        | 1.192037    | 0.308893    | 0.448902    | 2.729486   | 2.801763    |
| n <sub>2</sub> (i-j)               | 1.100824    | 7.969522    | 1.031271    | 1.101878   | 1.509120    |
| $\sigma$ (i-j)                     | 0.838057    | 0.333939    | 1.544694    | 1.886563   | 3.086353    |
| <i>n</i> <sub>1</sub> (j-i)        | 0.795707    | 4.423093    | 1.931040    | 0.685919   | 1.760084    |
| n <sub>2</sub> (j-i)               | 0.795707    | 0.488199    | 1.628120    | 0.721456   | 1.760084    |
| $\sigma$ (j-i)                     | 0.804326    | 0.326748    | 1.198207    | 0.285368   | 1.177093    |
| p                                  | 2.000000    | 2.000000    | 2.000000    | 2.000000   | 2.000000    |
| <i>g</i> <sub>1</sub> (i-j)        | 1.244209    | 0.761705    | 1.546075    | 0.222519   | 1.645739    |
| <i>g</i> <sub>2</sub> (i-j)        | 1.058957    | 1.171079    | 0.742374    | 0.236243   | 2.800000    |
| <i>g</i> <sub>1</sub> (j-i)        | 0.983052    | 2.180727    | 1.499800    | 0.903288   | 1.000000    |
| g <sub>2</sub> (j-i)               | 1.225078    | 1.293878    | 3.595679    | 0.722879   | 1.000000    |
| $R_1^e$ [Å]                        | 2.351000    | 1.786968    | 2.589988    | 1.852521   | 1.200208    |
| $R_2^e$ [Å]                        | 2.351000    | 1.834761    | 2.842238    | 1.420083   | 0.846447    |
| $R'_{c2}$ [Å]                      | 3.075050    | 2.382915    | 2.649816    | 1.834456   | 2.397407    |
| $B_{c}'$ [Å <sup>-1</sup> ]        | 1.508359    | 1.737701    | 2.024396    | 1.051684   | 1.445539    |
| $\alpha$ [Å <sup>-1</sup> ]        | 0.270000    | 0.270000    | 0.270000    | 0.270000   | 0.270000    |
| $R_c$ [Å]                          | 9.000000    | 9.000000    | 9.000000    | 9.000000   | 9.000000    |
| γ [Å <sup>-1</sup> ]               | 0.693750    | 0.785908    | 0.627516    | 0.737940   | 1.590925    |

Table 3-2: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part1) .

|                                    | O-C         | O-H         | C-C         | С-Н        | H-H        |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| <i>A</i> <sub>1</sub> [eV]         | 7205.636197 | 6412.809159 | 1030.815741 | 306.853503 | 191.554876 |
| $A_2$ [eV]                         | 0.000000    | 0.000000    | 133.228712  | 0.000000   | 0.312814   |
| A <sub>3</sub> [eV]                | 0.000000    | 0.000000    | 22.738399   | 0.000000   | 0.002927   |
| <i>B</i> <sub>1</sub> [eV]         | 176.835517  | 20.696784   | 194.899985  | 112.456286 | 106.929397 |
| <i>B</i> <sub>2</sub> [eV]         | 0.000000    | 0.000000    | 13.578439   | 0.000000   | 0.135325   |
| <i>B</i> <sub>3</sub> [eV]         | 0.000000    | 0.000000    | 0.398983    | 0.000000   | 4.983784   |
| $\lambda_{A_1}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 6.397300    | 9.245556    | 4.323927    | 3.042870   | 3.964428   |
| $\lambda_{A_2}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 3.600000    | 3.641871    | 2.657017    | 1.121812   | 2.946883   |
| $\lambda_{A_3}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 2.500000    | 2.513163    | 3.688458    | 3.000698   | 3.689681   |
| $\lambda_{B_1}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 2.057154    | 1.134590    | 1.964498    | 1.759810   | 2.812926   |
| $\lambda_{B_2}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 2.400000    | 2.402026    | 2.359517    | 1.499403   | 2.438128   |
| $\lambda_{B_3}$ [Å <sup>-1</sup> ] | 1.400007    | 1.352379    | 1.438059    | 1.631847   | 1.499437   |
| <i>n</i> <sub>1</sub> (i-j)        | 1.133591    | 1.157749    | 1.965819    | 2.508263   | 3.333646   |
| <i>n</i> <sub>2</sub> (i-j)        | 0.959999    | 1.469817    | 1.724323    | 1.029192   | 0.924080   |
| σ (i-j)                            | 0.219360    | 0.792103    | 0.572366    | 2.101916   | 1.176553   |
| <i>n</i> <sub>1</sub> (j-i)        | 0.470870    | 0.796104    | 0.990540    | 0.685919   | 0.990540   |
| n <sub>2</sub> (j-i)               | 0.760611    | 0.864339    | 0.990540    | 0.721456   | 0.990540   |
| σ (j-i)                            | 0.415409    | 0.349846    | 0.990540    | 0.285368   | 0.990540   |
| p                                  | 2.000000    | 2.000000    | 2.000000    | 2.000000   | 2.000000   |
| <i>g</i> <sub>1</sub> (i-j)        | 0.617095    | 0.309422    | 5.130853    | 0.188379   | 1.910898   |
| <i>g</i> <sub>2</sub> (i-j)        | 0.649462    | 0.452767    | 4.199195    | 0.236568   | 1.319729   |
| <i>g</i> <sub>1</sub> (j-i)        | 0.691709    | 0.576871    | 3.606486    | 0.903288   | 4.739381   |
| g <sub>2</sub> (j-i)               | 0.801097    | 0.829492    | 2.587875    | 0.722879   | 2.640958   |
| $R_1^e$ [Å]                        | 1.401831    | 1.113988    | 1.238426    | 1.852521   | 0.795860   |
| $R_2^e$ [Å]                        | 1.336288    | 1.010352    | 1.950458    | 1.420083   | 0.739357   |
| $R'_{c2}$ [Å]                      | 2.929701    | 2.588694    | 3.285367    | 2.451826   | 1.812541   |
| $B'_{c}$ [Å <sup>-1</sup> ]        | 1.272472    | 1.926824    | 0.800084    | 2.000000   | 1.006559   |
| $\alpha$ [Å <sup>-1</sup> ]        | 0.270000    | 0.270000    | 0.270000    | 0.270000   | 0.270000   |
| $R_c$ [Å]                          | 9.000000    | 9.000000    | 9.000000    | 9.000000   | 9.000000   |
| $\gamma$ [Å <sup>-1</sup> ]        | 0.727383    | 0.709026    | 0.627722    | 0.983248   | 0.859426   |

Table 3-3: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part2) .

|            | p [Å <sup>-3</sup> ] | с           | d           | h            |
|------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
| Si-Si-Si/1 | 0.583164854          | 0.228636060 | 0.103666444 | -0.821994077 |
| Si-Si-Si/2 | 1.585893790          | 0.000323357 | 1.377153309 | -0.422094546 |
| Si-Si-O/1  | 1.414956640          | 0.001961606 | 0.516000371 | -0.821994077 |
| Si-SiO2    | 1.167835156          | 0.049540652 | 1.654536758 | -0.422094546 |
| Si-Si-C/1  | 2.825409131          | 0.036861827 | 0.580016872 | -0.821994077 |
| Si-Si-C/2  | 1.692693733          | 0.066213558 | 0.848189809 | -0.422094546 |
| Si-Si-H/1  | 1.019172928          | 0.379793381 | 0.206321901 | -0.821994077 |
| Si-Si-H/2  | 0.991877412          | 0.073221075 | 1.446288600 | -0.422094546 |
| Si-O-Si/1  | 2.701267647          | 0.000857207 | 1.640014041 | -0.312794834 |
| Si-O-Si/2  | 0.655042317          | 0.033694489 | 0.472136015 | -0.371028124 |
| Si-O-O/1   | 2.680987220          | 0.065745406 | 2.996868393 | -0.312794834 |
| Si-O-O/2   | 3.918095616          | 0.000391761 | 0.152219062 | -0.371028124 |
| Si-O-C/1   | 0.100000000          | 0.962389879 | 0.000000000 | -0.312794834 |
| Si-O-C/2   | 0.315215307          | 0.001164231 | 0.205584652 | -0.371028124 |
| Si-O-H/1   | 1.887141144          | 0.094041845 | 1.032151025 | -0.312794834 |
| Si-O-H/2   | 0.470929845          | 0.067633103 | 0.359561415 | -0.371028124 |
| Si-C-Si/1  | 2.573473302          | 0.009695478 | 0.002565727 | -0.200613325 |
| Si-C-Si/2  | 3.200722031          | 1.154188841 | 0.006516349 | -0.444291746 |
| Si-C-O/1   | 1.973301765          | 3.299194907 | 2.694658996 | -0.200613325 |
| Si-C-O/2   | 1.156745922          | 0.186117947 | 2.112093474 | -0.444291746 |
| Si-C-C/1   | 2.704300802          | 0.433451154 | 2.664608561 | -0.200613325 |
| Si-C-C/2   | 2.628155074          | 0.578651218 | 0.843194117 | -0.444291746 |
| Si-C-H/1   | 1.677102100          | 0.000010000 | 0.000000000 | -0.379539037 |
| Si-C-H/2   | 3.607420565          | 0.066872258 | 3.014478570 | -0.662908618 |
| Si-H-Si/1  | 1.404708376          | 0.103553212 | 0.717530399 | 0.000000000  |
| Si-H-Si/2  | 1.536485825          | 0.048055315 | 1.671111523 | -0.281637887 |
| Si-H-O/1   | 2.171501232          | 0.386364165 | 3.144953322 | 0.000000000  |
| Si-H-O/2   | 0.000000000          | 0.000010000 | 0.932825034 | -0.281637887 |
| Si-H-C/1   | 4.054927516          | 0.000010000 | 0.173921218 | -0.384652252 |
| Si-H-C/2   | 3.887848695          | 0.000010000 | 0.024423492 | 0.000000000  |
| Si-H-H/1   | 0.924189209          | 0.185690278 | 2.925074257 | 0.000000000  |
| Si-H-H/2   | 1.851723698          | 0.000010000 | 1.381326216 | -0.281637887 |

Table 3-4: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part1) .

|           | p [Å <sup>-3</sup> ] | c            | d            | h            |
|-----------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| O-Si-Si/1 | 1.099824297          | 0.590915571  | 0.001012943  | -0.255246823 |
| O-Si-Si/2 | 0.803081400          | 0.154915494  | 0.804346620  | -0.003383238 |
| O-Si-O/1  | 1.807566849          | 0.023555043  | 1.168056657  | -0.255246823 |
| O-SiO2    | 0.319922885          | 0.660179112  | 1.440671384  | -0.003383238 |
| O-Si-C/1  | 1.217149759          | 0.000010000  | 0.000000000  | -0.255246823 |
| O-Si-C/2  | 3.174583763          | 3.138356771  | 0.542784950  | -0.003383238 |
| O-Si-H/1  | 1.791526387          | 0.000010000  | 0.000000000  | -0.255246823 |
| O-Si-H/2  | 2.099195636          | 0.000010000  | 1.625198794  | -0.003383238 |
| O-O-Si/1  | 1.707709340          | 2.521914441  | 1.757518317  | -0.267267786 |
| O-O-Si/2  | 4.952754026          | 0.015392523  | 0.499453517  | -0.221417053 |
| O-O-O/1   | 4.519229396          | 2.169995938  | 6.842044829  | -0.348459073 |
| O-O-O/2   | 5.992317077          | 5.921227648  | 32.399818627 | -1.000000000 |
| O-O-C/1   | 4.547924462          | 0.002387582  | 0.000000000  | -0.269944602 |
| O-O-C/2   | 6.669829896          | 0.163066344  | 2.279550858  | -0.238210105 |
| O-O-H/1   | 0.963282843          | 0.643569196  | 3.179911322  | -0.027247984 |
| O-O-H/2   | 2.093030893          | 2.695511853  | 1.825508914  | -0.820879454 |
| O-C-Si/1  | 1.028090966          | 0.189970177  | 0.900598850  | -0.004555974 |
| O-C-Si/2  | 7.605920309          | 0.002602105  | 0.004586129  | -0.435145002 |
| O-C-O/1   | 5.905723081          | 0.175403881  | 2.630449416  | 0.000000000  |
| O-C-O/2   | 6.317218298          | 0.335668513  | 2.465135244  | 0.000000000  |
| O-C-C/1   | 1.772644558          | 0.030584193  | 1.942063117  | -0.189123881 |
| O-C-C/2   | 2.782469082          | 0.081724582  | 0.268709474  | 0.000000000  |
| O-C-H/1   | 3.855510060          | 0.000010000  | 0.113323699  | -0.226484309 |
| O-C-H/2   | 3.178099076          | 4.977878097  | 0.911095519  | -0.415081232 |
| O-H-Si/1  | 0.836315851          | 0.000010000  | 0.377342480  | -0.495269230 |
| O-H-Si/2  | 3.574288535          | 0.142341154  | 0.064476516  | -0.016218669 |
| O-H-O/1   | 4.493229026          | 0.727252826  | 5.131274176  | -0.203309512 |
| O-H-O/2   | 2.361250413          | 4.373559260  | 3.924233759  | 0.000000000  |
| O-H-C/1   | 0.110373043          | 17.834164217 | 7.450649192  | -0.522045908 |
| O-H-C/2   | 0.287419968          | 8.019346144  | 0.965964494  | -0.143286710 |
| O-H-H/1   | 1.142422248          | 0.000010000  | 0.761825071  | -0.264555649 |
| O-H-H/2   | 3.216929517          | 0.000010000  | 0.086931189  | -0.119792034 |

Table 3-5: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part2) .

|           | p [Å <sup>-3</sup> ] | с           | d           | h            |
|-----------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
| C-Si-Si/1 | 1.236309662          | 0.129148523 | 1.107258623 | -0.730666007 |
| C-Si-Si/2 | 3.289774671          | 0.668070501 | 0.698380257 | -0.118097764 |
| C-Si-O/1  | 2.450431543          | 0.246445898 | 7.319104171 | -0.730666007 |
| C-SiO2    | 0.066442692          | 3.425525657 | 3.726231177 | -0.118097764 |
| C-Si-C/1  | 2.622360166          | 1.058275356 | 2.996117278 | -0.730666007 |
| C-Si-C/2  | 2.959259991          | 1.263127024 | 1.356056263 | -0.118097764 |
| C-Si-H/1  | 0.000000000          | 1.045119013 | 3.992641608 | -1.000000000 |
| C-Si-H/2  | 3.414525254          | 2.749107498 | 3.485217236 | -1.000000000 |
| C-O-Si/1  | 3.518526113          | 0.000001000 | 0.846399140 | -0.993541571 |
| C-O-Si/2  | 1.412589041          | 0.036648858 | 1.083438370 | -0.533235064 |
| C-O-O/1   | 6.928465130          | 0.024309799 | 5.990721186 | -1.000000000 |
| C-O-O/2   | 4.540818752          | 0.119811743 | 7.775457264 | -0.670958177 |
| C-O-C/1   | 3.631682163          | 0.000010000 | 4.967612977 | -0.959727164 |
| C-O-C/2   | 1.961066244          | 0.000010000 | 0.121348952 | 0.000000000  |
| C-H-O/1   | 1.382107271          | 0.049072433 | 0.000000000 | -0.222678936 |
| C-H-O/2   | 4.436239289          | 0.000001000 | 0.177162326 | -0.265706272 |
| C-C-Si/1  | 1.765690721          | 0.150087190 | 0.530217130 | -1.000000000 |
| C-C-Si/2  | 1.924701208          | 0.100852234 | 0.656824273 | -0.605772249 |
| C-C-O/1   | 5.970448625          | 0.000001000 | 0.953602366 | -0.713490607 |
| C-C-O/2   | 2.693487770          | 0.251334553 | 4.941963430 | -0.724423671 |
| C-C-C/1   | 1.674100480          | 1.083612298 | 1.715720877 | -1.000000000 |
| C-C-C/2   | 2.693111641          | 0.025078595 | 0.785679368 | -0.605772249 |
| C-C-H/1   | 1.342586378          | 0.888725771 | 0.709342903 | -0.718592657 |
| C-C-H/2   | 1.277849842          | 0.000010000 | 1.399638709 | -0.812475704 |
| C-H-Si/1  | 0.000000000          | 0.005068238 | 0.223319475 | -1.000000000 |
| C-H-Si/2  | 0.737930495          | 0.000010000 | 1.410850248 | -0.380909769 |
| C-H-O/1   | 3.948189533          | 0.388117564 | 2.398079354 | -1.000000000 |
| C-H-O/2   | 0.000000000          | 3.418426647 | 4.315115480 | 0.000000000  |
| C-H-C/1   | 2.099765607          | 0.127982251 | 0.464918860 | -0.924015777 |
| C-H-C/2   | 1.017866252          | 0.515773361 | 0.412113210 | -0.966925891 |
| C-H-H/1   | 1.347654158          | 0.006183790 | 0.409865764 | -0.632706437 |
| C-H-H/2   | 3.706486862          | 3.475652674 | 3.347043424 | -0.964988391 |

Table 3-6: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part3) .

|           | p [Å <sup>-3</sup> ] | С           | d           | h            |
|-----------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
| H-Si-Si/1 | 1.180093892          | 0.312050660 | 1.082984013 | -0.092348291 |
| H-Si-Si/2 | 2.021387885          | 0.396405860 | 1.115999107 | 0.000000000  |
| H-Si-O/1  | 1.914009514          | 0.293832413 | 1.119071313 | -0.092348291 |
| H-SiO2    | 3.134899331          | 0.625232579 | 0.850275224 | 0.000000000  |
| H-Si-C/1  | 5.680125114          | 0.000001000 | 1.665237336 | -0.823469918 |
| H-Si-C/2  | 3.320928718          | 0.000001000 | 2.203019928 | -0.980602672 |
| H-Si-H/1  | 3.339694799          | 0.112710241 | 3.270880040 | -0.092348291 |
| H-Si-H/2  | 4.608255281          | 0.286886289 | 1.249416296 | 0.000000000  |
| H-O-Si/1  | 5.063720932          | 0.000001000 | 1.100883078 | -0.700859354 |
| H-O-Si/2  | 4.987192836          | 0.982980569 | 1.662238720 | -0.264516131 |
| H-O-O/1   | 5.942471248          | 0.134591154 | 1.652760599 | 0.000000000  |
| H-O-O/2   | 5.177338601          | 2.093223298 | 0.584819273 | 0.000000000  |
| H-O-C/1   | 8.889605295          | 0.031139225 | 0.000000000 | -0.118202881 |
| H-O-C/2   | 7.906630111          | 0.922596829 | 0.756417418 | 0.000000000  |
| H-O-H/1   | 9.477953265          | 1.169335304 | 0.000000000 | -0.345168139 |
| H-O-H/2   | 6.246704730          | 4.319970416 | 1.237327148 | -0.992351827 |
| H-C-Si/1  | 2.701091008          | 0.313071826 | 0.000000000 | -0.345564101 |
| H-C-Si/2  | 4.991485742          | 0.191035358 | 0.006774544 | -0.469724865 |
| H-C-O/1   | 15.162462066         | 0.000001000 | 0.000000000 | 0.000000000  |
| H-C-O/2   | 15.497321263         | 0.000001000 | 0.000000000 | -0.009971491 |
| H-C-C/1   | 2.448802830          | 0.001589026 | 0.002770926 | -0.283735672 |
| H-C-C/2   | 5.391893927          | 2.206907949 | 0.609123387 | -0.564183749 |
| H-C-H/1   | 6.738951317          | 0.000001000 | 0.000000000 | -0.088039816 |
| H-C-H/2   | 2.531464596          | 0.109908203 | 0.000000000 | -0.035829386 |
| H-H-Si/1  | 1.125085647          | 1.488478236 | 1.885923412 | -1.000000000 |
| H-H-Si/2  | 1.705176423          | 1.400033300 | 1.332327020 | -0.999995434 |
| H-H-O/1   | 3.626598858          | 1.251191216 | 2.688575522 | -0.998270513 |
| H-H-O/2   | 1.403576872          | 0.980688506 | 0.016337677 | 0.000000000  |
| H-H-C/1   | 0.578267954          | 3.485306755 | 3.871912561 | -0.997930977 |
| H-H-C/2   | 1.533211160          | 2.835777985 | 3.952644560 | -0.118140351 |
| H-H-H/1   | 0.000087233          | 0.788278089 | 3.162532737 | -0.753395147 |
| H-H-H/2   | 3.178780941          | 1.314447097 | 0.579753954 | -0.993338363 |

Table 3-7: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part4) .

#### 3.6 本章の結論

本章では高本のポテンシャルをベースに、C-H および C-H-O、Si-C-H 系のポテンシャル パラメータの合わせこみを行うことで、DLC-SiC 摺動解析のための原子間ポテンシャルを 作成した.作成した原子間ポテンシャルは、バルク構造から分子系にいたる幅広い構造にお けるエネルギー、力が精度良く再現できていることが分かった.先行研究で広く用いられて いる ReaxFF と比較してもエネルギー、力ともに第一原理計算と高い相関が得られているこ とを確認した.学習していないテストデータについても第一原理計算の結果をエネルギー と力ともに再現できており、適切に汎化したポテンシャルであることを確認した.また得ら れた原子間ポテンシャルは、教師データとして用いてない、ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) やジメチルエ ーテル (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) の構造についても、第一原理計算の結果を良く再現していることが分かっ た.

# 4 DLC-SiC 摺動解析

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

### 4.1 緒言

本章では前章で作成した原子間ポテンシャルを用いて DLC, SiC 表面モデルを作成した 後,DLC-SiC 摺動解析を行う.解析により摩擦係数を算出し,DLC の水素含有による摩擦 の低減効果のメカニズムを考察する.また SiC の表面粗さが DLC の摩擦特性に及ぼす影響 について調べるため,表面粗さを変化させた摺動解析をおこなう.最後にモデルサイズが DLC の摩擦現象に与える影響について調べるため,モデルサイズを変化させた系での摺動 解析を行う.

### 4.2 DLC, SiC 表面モデルの作成

#### 4.2.1 **DLC 表面モデル**

前章で作成した原子間ポテンシャルを用いて, DLC 表面のモデリングを行った. モデリ ングの流れを以下に示す.

- 温度 8000K, 1ps の間 NVT アンサンブルにて DLC の液体状態を計算したのち、2.5ps の間に温度 300K まで急冷することで、アモルファス構造を得た(メルトクエンチ 法).
- 1.で得たアモルファス構造に対し温度 2000K, 500ps の間 NVT アンサンブルで計算 し、構造緩和を行うことで DLC のバルクモデルを作成する.このときバルク中の水 素原子数を調節することで、水素フリーDLC、水素含有 DLC(水素含有率が 0%, 30%のもの)を用意した.
- 3. 得られたバルクモデルの周期境界面に真空領域を挿入した後,水素原子を真空領域に 追加し,温度 300K, 500psの間 NVT アンサンブルで計算して構造緩和を行うこと で,水素終端された DLC の表面モデルを得た.

上記のモデリングの結果,得られた DLC バルクモデルの動径分布関数を Fig. 4-1 に示 す.(a),(b)はそれぞれ,水素フリーDLC,水素含有 DLC の時の結果を示している.水素 フリーDLC では炭素原子間の第一近接と第二近接を示すピークが確認でき,それ以降は動 径分布関数が平坦に推移している.水素含有 DLC は,C-H 間の第一近接,C-C 間の第一近 接,C-H 間の第二近接,C-C 間の第二近接の順で,ピークがたっており,それ以降は水素 フリーDLC と同様で,動径分布関数が平坦に推移している.このことから両者とも中距離 秩序がないアモルファス構造であることが確認できる.



(a) Hydrogen-free DLC (b) Hydrogenated DLC Fig. 4-1: Radial distribution function of DLC obtained from the developed potential

次に水素フリーDLCのバルク密度と4配位炭素原子比率の関係を Fig. 4-2 に示す. なお 配位数については結合長が 0.5 以上 1.85Å 未満の結合をカウントすることで得た. 解析の 結果,実験値や DFT 計算に比べ,密度に対する4配位炭素原子の比率がわずかに過小評価 されてしまった. 原因は、教師データ作成のための第一原理計算において、交換相関エネ ルギーの計算に局所密度近似(LDA: Local Density Approximation)条件が用いられている ことが挙げられる. LDA 条件では、体積弾性率やヤング率などの弾性的性質の精度が高い 反面,格子定数や凝集エネルギーは精度が悪い.特に格子定数に関しては実験値と比べ, 最大で 5%小さくなることが指摘されている[28]. これは密度が実験値と比べ最大で 16.6% 大きくなることを意味している.つまり密度を固定して物性値を算出すると、実際よりも 低密度な物性が算出されてしまう、グラフの曲線では体積弾性率が下にずれているという より、右にシフトしているというほうが正しいと考えられる.対策としては、教師データ 作成のための第一原理計算に,一般化勾配近似(GGA: Generalized Gradient Approximation)条件を用いて、ポテンシャルフィッティングを行うことである. LDA は交 換相関エネルギーを局所的な電子密度のみを用いた関数で近似しており,GGA は局所的な 電子密度と電子密度の勾配を考慮して近似している. GGA は LDA と比べ, 格子定数や凝 集エネルギーの精度が良いため、GGA で作成した教師データでの合わせこみによって、4 配位炭素原子の比率が過小評価される問題は解決すると考えられる.一方で GGA 条件は 弾性的性質の精度が LDA 条件よりも悪いため、一概に GGA が優れているとは言えない. 本研究では LDA 条件による教師データによってパラメータフィッティングされた高本の ポテンシャルをベースに、ポテンシャルパラメータの作成を行っている.したがって教師 データをGGA条件にして、炭素間のパラメータの再度あわせこみを行うことは、本研究

では立ち入らない.



Fig. 4-2: Fractions of fourfold coordinated carbon atoms in a-C structures obtained from the developed potential

本研究で扱う摺動解析では DLC の表面の構造が重要であると考えられる。Fig. 4-3 は DLC 表面付近の炭素原子の配位数の分布を示したものである. (a), (b)はそれぞれ,水素フリー DLC,水素含有 DLC の時の結果を示している.水素フリーDLC・水素含有 DLC ともに表面 には 3 配位炭素原子(グラファイト的結合)が多数存在していることが分かる. これは Liu らの実験報告[9]と一致する.また水素含有 DLC は未結合手をもつ 3 配位炭素原子が,水素 含有 DLC に比べ少ない. さらに水素含有 DLC は水素フリーDLC に比べ,炭素原子の総数 が少なく,水素フリーDLC に比べ疎な構造になることが確認できる.



Fig. 4-3: Distribution of coordination number of carbon atom near DLC surface

#### 4.2.2 SiC 表面モデル

SiC については RMS=1.0nm, ハースト指数=0.7 の自己相似なフラクタル表面を作成した のち,表面付近に酸素原子を追加する.この状態から温度 1000K, 2000ps の間 NVT アンサ ンブルにて構造緩和を行うことで,表面に酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を含んだ SiC 表面を得た.

MD 計算によって得られた DLC と SiC、SiO<sub>2</sub>酸化膜の体積弾性率を Table 4-1 に示す。計 算の結果,体積弾性率は DLC が最も大きく,SiC,SiO<sub>2</sub>の順で軟化する。また水素含有によ る DLC の軟化を確認した。この現象は実験報告でも同様の現象が確認されている。各物質 の大小関係は実験値と定性的にも定量的にも良く一致した。これらの結果から体積弾性率 は SiO<sub>2</sub>が最も小さく、摺動により SiO<sub>2</sub>が摩耗していくことが予想される.

| Table 4-1: Bulk modulus (GPa) of each structures. |                |           |  |  |
|---|----------------|-----------|--|--|
|   | Bulk modulus   |           |  |  |
|   | [GPa]          |           |  |  |
|   | This work (MD) | Ab initio |  |  |
| DLC (H free)                                      | 274            | 261[29]   |  |  |
| DLC (H 30%)                                       | 191            | 208[29]   |  |  |
| SiC   | 201            | 221       |  |  |
| SiO2  | 46.4           | 36.8      |  |  |

### 4.3 DLC の水素含有が摩擦特性に与える影響

#### 4.3.1 計算条件

前項で得られた DLC, SiC 表面モデルを用いて摺動解析をおこなった. 摺動モデルの概観 と解析条件を Fig. 4-4 に示す. なお SiC 表面については,表面粗さ 6.0 nm,ハースト数 0.7 のセルフアフィンフラクタル表面を使用した.まず SiC の下部最下端の原子を固定し,DLC の上部最上端の節点に 100 [MPa] 相当の垂直荷重を-z 方向に与えた.系が緩和した後,上 部最上端の原子に 10 [m/s] の y 方向速度拘束を与えて 2 つの固体を摺動させ,下部固定端 が受ける z 方向垂直荷重と y 方向接線荷重の時刻歴応答を計算し,そこから摩擦係数を算 出した.



Fig. 4-4: Calculated model for DLC-SiC sliding analysis

計算結果・考察 4.3.2

摺動中におけるスナップショットを Fig. 4-5 に載せる.



(d) after 1000ps sliding.

Fig. 4-5: Snapshot of DLC-SiC sliding analysis.

摺動における摩擦係数の推移を Fig. 4-6 に示す.縦軸は摩擦係数,横軸は摺動時間である.水素含有によって,摩擦係数が低くなる傾向が確認できる.この傾向は実験報告[30] (無潤滑下における摩擦試験)と一致する.



Fig. 4-6: Calculated friction coefficient.

解析結果から水素含有による摩擦力の低下には、2 つの原因が考えられる.1 つ目は水 素含有によって、凝着を引きちぎるための力、すなわち凝着力が小さくなったことが考え られる.ラフネスのない SiC 表面に DLC を押し付けた時のエネルギー変化を Fig. 4-7 に示 す.DLC を SiC に押し付けることで表面が消失し、エネルギー的に安定な状態に変化して いることが分かる.水素フリーDLC と水素含有 DLC の場合について、エネルギーの変化 量からそれぞれの界面エネルギーを算出すると 903.2 J、815.3 J となった.水素含有によっ て、表面エネルギーが小さくなることから、水素含有 DLC の方が水素フリーDLC と比 べ、表面の状態が安定であったため、凝着力が小さくなり、摩擦が低減したと考えられ る.2 つ目は炭素原子の密度が小さくなったことが考えられる.DLC の厚み方向 z に対す る炭素密度の変化を Fig. 4-8 に示す(なお厚み方向 z は、DLC の固定端を原点とし、表面 に垂直な方向である).DLC のバルク密度が表面付近まで続いていていることが分かる. 表面付近の炭素密度は水素フリーDLC、水素含有 DLC でそれぞれ 2.53、2.03 g/cm<sup>3</sup> となっ た.このことから水素含有 DLC は、表面の炭素原子が疎であるために、凝着力が減少 し、摩擦が低減したと考えられる.



Fig. 4-7: Time histories of energy.



Fig. 4-8: Distribution of density of carbon atom along Z axis.

### 4.4 SiC のラフネスが摩擦特性に与える影響

SiC の表面粗さを 1.0nm, 10.0nm として, 前章と同様の計算条件で解析を行うことで, SiC の表面粗さが摩擦特性に及ぼす影響について調べた. 摺動における摩擦係数の時間平均を Fig. 4-9 に示す. すべてのラフネスにおいて水素含有による摩擦の低減を確認した. また SiC の表面粗さが大きくなると, 摩擦係数の平均値が大きくなる傾向となった. 水素含有による 摩擦の低減は前項で論じた, 水素による界面エネルギーの低下と表面の炭素密度の低下が 原因だと思われる. SiC の表面粗さが大きくなるにしたがって, 摩擦係数が大きくなること については, 摺動により SiC 突起部において SiO<sub>2</sub>酸化膜が除去されることで, DLC-SiC 間 の相互作用が活発になることが原因だと考えられる.



Fig. 4-9: Coefficient of friction for each roughness.

ここで SiO<sub>2</sub>酸化膜の挙動を Fig. 4-10 に示す. (a), (b)はそれぞれ, SiC の表面粗さが 1.0nm と 6.0nm のときの挙動である. SiC の表面粗さが大きくなると、DLC と SiC の相互作用が より活発になっていることが確認できる.表面粗さが小さいのときの解析(RMS=1.0 nm) では, SiO<sub>2</sub>酸化膜(灰色)が DLC(黒)と SiC(紫)の間に存在し,まるで潤滑材のように 振舞っていることが確認できる。表面粗さが 6.0nm のときの解析では、摺動に伴って SiC の 突起部分の SiO<sub>2</sub>酸化膜が取り除かれていき,DLC と SiC が直接接触していることが分かる. ここで DLC 側の炭素原子と SiC 側の炭素原子が新たに結合し,摺動により破壊された結合 の数の推移を Fig. 4-11 に示す. (a), (b)はそれぞれ,水素フリーDLC,水素含有 DLC の時の 結果を示している.水素フリーDLC の摺動では,SiC 表面粗さが大きくなるにつれ DLC-SiC 間の相互作用が活発になることが分かる.粗さが 1.0nm の解析では SiO<sub>2</sub>酸化膜の潤滑作用 によって,ほとんど相互作用を起こしていない.一方水素含有 DLC についても,およその 傾向は一致したが,凝着力が小さいためか,相互作用があまり活発ではないことが見て取れる.また摺動が始まって直後は、どの粗さにおいても DLC と SiC の相互作用が起こらず,少し時間がたってから DLC と SiC が反応し始めている.



(a) SiC roughness 1.0nm. (b) SiC roughness 6.0nm.





Fig. 4-11: Time histories of dessociated bonds between carbon atom in DLC and carbon atom in SiC.

SiC の表面粗さにより、土台部分の SiC の摩耗にも大きな差異が確認された. Si 原子と C 原子の破壊された結合数の推移を Fig. 4-12 に示す. (a), (b)はそれぞれ,水素フリーDLC,水素含有 DLC の時の結果を示している.水素フリーDLC ではラフネスが大きいほど,SiC の摩耗がより進行していることが分かる. 粗さが 1.0nm では SiO<sub>2</sub>の潤滑によって,摩耗が ほとんど起こっていない.一方水素含有 DLC では全体的に,SiC の摩耗度合いが水素フリーの時と比べ抑えられていることが分かった.



Fig. 4-12: Time histories of broken bonds between Si atom and C atom in SiC.

### 4.5 モデルサイズが摩擦現象に与える影響

本節では 4.3 節で計算したモデルと,そのサイズを 0.5 倍にしたモデルと 1.5 倍にしたモ デルで DLC-SiC 間摺動解析を行い,それぞれを比較してモデルサイズが DLC の摩擦現象に 与える影響について考察する.

#### 4.5.1 計算条件

摺動モデルの寸法を Fig. 4-13 に示す. 4.3 節で計算したモデルと同じサイズのモデルを M1 モデル, M1 モデルのサイズを 0.5 倍にしたモデルを M0.5 モデル, M1 モデルのサイズ を 1.5 倍にしたモデルを M1.5 モデルと定義する. すべてのモデルにおいて, SiC 表面の粗 さは 6.0nm とする. 実際の表面粗さ形状を Fig. 4-14 に示す. 計算条件は 4.3 節と同様の条件 として,下部固定端が受ける z 方向垂直荷重と y 方向接線荷重の時刻歴応答を計算し, そこ から摩擦係数を算出した.



Fig. 4-13: Calculational models of for the friction analysis.



(c) M1.5 model Fig. 4-14: Overview of SiC surface

#### 4.5.2 **計算結果・考察**

摺動における摩擦係数の推移を M0.5 モデル, M1 モデル, M1.5 モデルについて, それ ぞれ Fig. 4-15, Fig. 4-16, Fig. 4-17 に示す.また摺動における真実接触面積比率の変化を Fig. 4-18 に示す.古典 MD において,厳密な真実接触面積を求めることは困難である.本 研究では Fig. 4-19 に示すように, x-y 平面を SiC の格子定数 L 刻みに分割した領域を定義 し,その領域内における DLC-SiC 間の表面の高さの差が L 以下の時に,その領域における 表面が接触していると判定した.真実接触面積比率は接触判定をした領域の総数を,分割 した領域の総数で割った数として求めた.

Fig. 4-15 から分かるように, M0.5 モデルは摩擦係数が周期的に振動し, 摩擦係数が安定 した値で推移しないことが確認できる. また M0.5 モデルの解析では DLC が SiC に対し, 凝着とせん断を繰り返しながら摺動していくスティックスリップ運動のような挙動が観察 された. Fig. 4-18 から各モデルにおける真実接触面積比率の時間平均は, M0.5 モデルが 0.556, M1 モデルが 0.394, M1.5 モデルが 0.348 となっている. M0.5 モデルの真実接触面積比率は M1, M1.5 モデルのものより大きく, 強い凝着力が生じていると考えられる. 摩擦係数の値 が安定せず振動し, スティックスリップ運動のような挙動が観察されたのは, このためだと 考えられる.

Fig. 4-16, Fig. 4-17 から,モデルサイズが大きい M1.5 モデルの方が M1 モデルに比べ, 摩擦係数の時間平均が小さくなることが分かる. Fig. 4-18 から分かるように, M1.5 モデル の方が M1 モデルに比べ,真実接触面積比率が小さいため,凝着力が低下したことが要因だ と考えられる.マクロスケールの理論では,真実接触面積比率は,モデルサイズには依存し ない.よって本計算のモデルサイズではマクロスケールの理論が適用できないことが分か る.

モデルサイズが大きいほど真実接触面積が小さくなった理由は、モデルサイズの大きな 系では、モデルサイズの小さな系に比べ、広範囲の低周波の波も含まれるようになるため、 より現実の表面粗さの凹凸を再現しているためであると考えられる. MD では離散的にしか 空間を表現できないため、モデルサイズを小さくしていくと、表面粗さは flat な形状に近づ いていき、真実接触面積比率は増加していくと考えられる. またモデルサイズを大きくして いくと低周波数の波も含まれるようになるため、低周波な凹凸の凸先端部分のみが接触す るようになり、真実接触面積比率は減少していくと考えられる.











Fig. 4-17: Friction coefficient of M1.5.



Fig. 4-18: Scale effect of the ratio of the real contact area.



Fig. 4-19: Scheme of calculating real contact area. We devide the horizontal plane into unit cells of length L×L and the distance between the atom on the DLC surface and the atom on the SiC surface was calculated to make contact determination.

#### 4.6 本章の結論

本章では前章で作成した原子間ポテンシャルを用いて DLC, SiC 表面モデルを作成した 後,DLC-SiC 摺動解析を行った.解析の結果,水素含有による DLC の低摩擦効果を確認 した.原因は,水素含有により界面エネルギーが小さくなることで凝着摩擦が小さくなっ たことが考えられた.また水素含有により DLC 表面の炭素原子の密度が小さくなったこ とがも挙げられる.

SiC の表面粗さを 6.0nm, 10.0nm として, 同様の解析を行うことで, SiC の表面粗さが摩擦特性に及ぼす影響について調べた. 解析の結果, すべての表面粗さにおいて水素含有による摩擦の低減を確認した.また SiC の表面粗さが大きくなると, 摩擦係数の時間平均の値が大きくなる傾向となった.原因は SiO<sub>2</sub>酸化膜の挙動の違いによって DLC と SiC の相互作用が大きく変化することが考えられる.SiC の粗さが小さい場合, SiO<sub>2</sub>酸化膜は DLC と SiC の間に存在し, 潤滑剤のように振舞う.そのため, DLC-SiC 間の相互作用がほとんど起こらない. 一方 SiC の粗さが大きい場合, SiO<sub>2</sub>酸化膜は摺動に伴い,取り除かれていき, DLC と SiC が直接接触することが分かった.表面粗さにより SiC の摩耗にも大きな差異が確認された.水素フリーDLC では表面粗さが大きいほど, SiC の摩耗がより進行した.一方水素含有 DLC では全体的に, SiC の摩耗度合いが水素フリーの時と比べ抑えられていることが分かった.

最後にモデルサイズが摩擦現象に与える影響について調べた.モデルサイズが大きくなると、摩擦係数の時間平均が小さくなる傾向となった.これはモデルサイズが大きな系では、 低周波な凹凸の凸先端部分のみが接触するようになり、真実接触面積比率は減少していくため、凝着力が減少し摩擦が低減したことが原因と考えられた.
## 5 鉄系ポテンシャルの開発

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

### 5.1 緒言

エンジン内部の部品の多くは鉄系の材料が多く,また DLC の摩擦実験において DLC の 相手材として用いられるのは,炭素鋼やステンレス鋼が用いられる.そのため、数値解析の 結果と摩擦試験の結果を比較するためには,Fe-O-C-H 系の原子間ポテンシャルが必要であ る.先行研究では Masoud[31]によって,Fe-O-H 系の反応力場ポテンシャルが開発されてい る.このポテンシャルは,α-FeOOH などの鉄の酸化物,水酸化物,水分子を中心に合わせ こみが行われているが、炭素原子の合わせこみを行っていないため,DLC の相手材として 鉄系材料を考慮した解析では使えない.そこで本章では、3章で作成した C-H-O 系の原子 間ポテンシャルに,Fe 原子を追加して合わせこみを行うことで,鉄の酸化物・水酸化物・ 炭化物などのバルク構造や,DLC と相互作用する表面構造,水などの分子系を再現する Fe-C-H-O 系原子間ポテンシャルを作成する.得られたポテンシャルから鉄系材料の物性値を 計算し、実験結果や DFT 計算と一致するか調べる.さらに鉄表面の酸化現象を再現できる か検討するため、α-Fe の酸化を対象とした MD 計算を行う.

### 5.2 フィッティングに用いた構造

Fe を MD 計算に考慮に入れる上で再現すべき構造群を選定し、フィッティングに利用した.フィッティングに用いた構造を以下に列挙する.

バルク構造は、 $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe といった鉄単体の結晶構造を、NVT または NPT アンサンブル にて、200K~1000K の温度で熱振動させた系を用意した. また $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO,  $\alpha$ -FeOOH, Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C などの鉄の代表的な酸化物、水酸化物、炭化物の結晶構造を熱振動させた系に ついても同様に合わせこみを行った.

表面構造については、 $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用意した. また DLC と鉄系材料の相 互作用を再現するために、 $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面付近に a-C:H を置いた界面構造を用 意した.  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe と鉄酸化物の界面についても合わせこみを行った.

高本のポテンシャルでは、OH 系のパラメータについて合わせこみを行っていなかった. そこで本研究では  $H_2O$  や  $H_2O_2$  などの分子系や $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に水分子を挿入した形についても合わせこみを行った.

最終的にフィッティングに用いた構造は約 2000 構造,物性値は約 270000 個となった.



(1) H2O (2) H2O2 Snapshots of the structures used for O-H potential fitting.





Snapshots of the interface structures used for potential fitting.

### 5.3 フィッティング結果

#### 5.3.1 **カとエネルギー**

フィッティングに使用した構造について、第一原理計算と原子間ポテンシャルのエネル ギーの値を比較したものを Fig. 5-1 に示す. (a)は得られたポテンシャルの結果であり,合わ せこんだ構造に含まれる原子の種類ごとに色分けがされている. (b)は比較のため, Masoud ら[31]の ReaxFF について同様のプロットをしたものである. 各原子に働く力についても第 一原理計算と得られた原子間ポテンシャルでの計算結果を Fig. 5-2 に示す. 作成した原子間 ポテンシャルは、多くの鉄系材料や、鉄酸化物表面と DLC が相互作用する系において第一 原理計算の結果を精度良く再現する結果となった. また先行研究で広く用いられている ReaxFF と比較してもエネルギー,力ともに第一原理計算と高い相関が得られていることを 確認した.



Fig. 5-1: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.



(b) ReaxFF.

Fig. 5-2: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

#### 5.3.2 **結晶の性質**

作成した原子間ポテンシャルを用いて算出した鉄系材料のバルク構造の物性値について 示す. Table 5-1 は格子定数, Table 5-2 は弾性定数の実験値との比較を示している. それぞれ 実験値とよく一致している.

Table 5-1: Lattice constants (Å) of bulk structure such as Fe crystal, Fe-oxide, Fe-hydroide. (a), (b) and (c) refer to the a-axis, b-axis and c-axis of the unit cell, respectively.

|         |     | Lattice constant |           |          |  |
|---------|-----|------------------|-----------|----------|--|
|         |     | (a-axis) [Å]     |           |          |  |
|         | _   | This work (MD)   | Ab initio | Exp.     |  |
| α-Fe    | (a) | 2.82             | 2.86[32]  | 2.86[32] |  |
| γ-Fe    | (a) | 3.56             | 3.56[32]  | 3.57[32] |  |
| α-Fe2O3 | (a) | 4.97             | 5.04[33]  | 5.03[34] |  |
|         | (c) | 13.7             | 13.9[33]  | 13.8[34] |  |
| Fe3O4   | (a) | 8.33             | 8.40[35]  | 8.32[36] |  |
| FeO     | (a) | 4.21             | 4.30[37]  | 4.34[37] |  |
| α-FeOOH | (a) | 4.99             | 4.64[38]  | 4.63[38] |  |
|         | (b) | 9.63             | 10.2[38]  | 9.96[38] |  |
|         | (c) | 3.07             | 3.08[38]  | 3.02[38] |  |
| Fe2C    | (a) | 4.72             | 4.69[39]  | 4.70[39] |  |
|         | (b) | 4.34             | 4.26[39]  | 4.32[39] |  |
|         | (c) | 2.88             | 2.83[39]  | 2.83[39] |  |
| Fe3C    | (a) | 4.52             | 4.51[39]  | 4.52[39] |  |
|         | (b) | 5.12             | 5.07[39]  | 5.09[39] |  |
|         | (c) | 6.78             | 6.71[39]  | 6.74[39] |  |

|         | Bulk modulus   |           |         |  |
|---------|----------------|-----------|---------|--|
|         | [GPa]          |           |         |  |
|         | This work (MD) | Ab initio | Exp.    |  |
| α-Fe    | 184            | 190[40]   | 168[40] |  |
| γ-Fe    | 167            | 165[41]   | 158[41] |  |
| α-Fe2O3 | 254            | 258[42]   | 205[43] |  |
| Fe3O4   | 238            | 187[44]   | 185[44] |  |
| FeO     | 278            | 189[37]   | 179[37] |  |
| α-FeOOH | 166            | 119[45]   | 111[45] |  |
| Fe2C    | 227            | 235[39]   | No data |  |
| Fe3C    | 215            | 243[39]   | 187[46] |  |

Table 5-2: Bulk modulus (GPa) of bulk structure such as Fe crystal, Fe-oxide, Fe-hydroide.

#### 5.3.3 **鉄表面の酸化**

本項では得られた原子間ポテンシャルを用いて,鉄表面の酸化現象を再現できるか検討 するため,α-Feの酸化を対象とした MD 計算を行った.計算モデルの概観を Fig. 5-3 に示 す.鉄表面から約 90Å の真空領域に酸素分子を 500 分子挿入し,NVT アンサンブルにて 1000psの間計算を行った.鉄の酸化スケールは MD で扱える時間スケールよりもはるかに 長い.そのため常温 (300K) で計算すると酸化被膜が形成されるまで,多くの時間を要する. そこで本解析における温度は,酸化の促進のため,鉄の融点の約半分の温度である 800K と する.



Fig. 5-3: Calculated model for  $\alpha$ -Fe oxidation.

得られた鉄酸化膜の電荷分布を Fig. 5-4 に示す.酸化領域内 (40Å < z < 60Å)では鉄原子と酸素原子が (+3): (-2) と比率が一定である.また鉄原子と酸素原子の原子数は 3:2 の比率であり,酸化被膜は Fe2O3 である.酸化膜と鉄の界面付近 (35Å < z < 40Å) では,鉄の電荷が 0 から+3 へ変化していて電荷が滑らかに遷移していることが確認でき,  $\alpha$ -Fe と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の界面構造を再現できていることが分かった.鉄のバルク領域 (z < 35Å) では鉄の電荷はほとんど 0 となった.

鉄の酸化被膜は周囲の雰囲気によって異なったものになることが知られているが、自然 にできる酸化膜については  $Fe_2O_3$ が主成分であるといわれている.実際の鉄酸化膜は、 $Fe_2O_3$ 以外にも FeO や  $Fe_3O_4$ が複雑に積み重なった構造となっている. 具体的には鉄の最表面に  $Fe_2O_3$ が主成分であり、表面からバルクに近づくにつれて、 $Fe_3O_4$ 、FeO の順で主成分になる ことが知られている. 鉄の電荷に注目すると、表面からバルクに近づくにつれて+3、+2、 0 と変化する.

しかし本解析の結果からは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみが確認された.酸化膜における鉄の電荷は+3 がほ とんどであった.原因はポテンシャルフィッティング時の教師データであると思われる.本 研究では鉄と酸化鉄の界面構造について、鉄の結晶表面に酸素原子をランダムに 20 原子挿 入した系を用いた.このときできる構造はα-Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の界面構造であり、酸素原子が少ない α-Fe/FeO 界面や、α-Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>界面の構造については合わせこみを行っていなかった.



Fig. 5-4: Charge distribution along the z-axis for Fe/Fe2O3 interface.

#### 5.3.4 DLC-Fe 摺動解析

原子間ポテンシャル検証のためのテスト解析として、5.3.3 節で作成した鉄の酸化表面を 用いて DLC との摺動解析を行った. 摺動モデルの概観と解析条件を Fig. 5-5 に示す. 計算 の条件は DLC-SiC 摺動解析のときと同様である. α-Fe 下端を完全固定として, DLC 上端部 に 100MPa 相当の荷重を加え, 10m/s で摺動させた. 計算が破綻せず, 安定して摺動できて いることが確認できた. このときの解析における摩擦係数の推移を Fig. 5-6 に示す. 水素含 有により摩擦が低減していることが確認できた. この傾向は実験報告[30]と定性的に一致す る結果となった. 実験値との定量的な比較については今後の課題である.



L = 0.27306 [nm] (lattice constant of  $\alpha$ -Fe)

Fig. 5-5: Calculated model for DLC-Fe sliding analysis



Fig. 5-6: Calculated friction coefficient.

## 5.4 得られたポテンシャルパラメータ

フィッティングの結果,最終的に得られた鉄原子に関するポテンシャルパラメータの値を Table 5-3~Table 5-8 に示す.

Table 5-3: Interatomic potential parameters on Fe atoms for one element.

|                               | Fe            |
|-------------------------------|---------------|
| $\chi$ [eV/charge]            | 6.5300871563  |
| J [eV/charge]                 | 11.3105006703 |
| $N^0$ [charge]                | 6.2284793705  |
| N <sup>Neutral</sup> [charge] | 8.1388109638  |

| Table 5-4. Interationile potential parameters on relations for two elements. |             |             |             |            |             |  |
|--|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|--|
|  | Si-Fe       | O-Fe        | C-Fe        | H-Fe       | Fe-Fe       |  |
| <i>A</i> <sub>1</sub> [eV]   | 1695.093012 | 2965.662901 | 1711.623620 | 676.351933 | 7030.382698 |  |
| $A_2$ [eV]   | 45.475407   | 398.316266  | 0.194139    | 1.216141   | 179.950974  |  |
| <i>A</i> <sub>3</sub> [eV]   | 108.459212  | 336.412674  | 8.987175    | 0.204666   | 132.229966  |  |
| <i>B</i> <sub>1</sub> [eV]   | 0.000000    | 401.851183  | 58.177494   | 6.091180   | 857.798577  |  |
| <i>B</i> <sub>2</sub> [eV]   | 0.000000    | 0.878391    | 25.230269   | 1.869413   | 1897.804106 |  |
| <i>B</i> <sub>3</sub> [eV]   | 30.502983   | 1.490087    | 31.400037   | 0.866441   | 9.752402    |  |
| $\lambda_{A_1}$ [Å <sup>-1</sup> ]   | 3.232984    | 3.905238    | 3.871244    | 4.507073   | 4.047033    |  |
| $\lambda_{A_2}$ [Å <sup>-1</sup> ]   | 2.043142    | 3.932025    | 2.612409    | 0.964778   | 2.694473    |  |
| $\lambda_{A_3}$ [Å <sup>-1</sup> ]   | 3.113700    | 3.880826    | 3.141530    | 2.713191   | 4.066843    |  |
| $\lambda_{B_1}$ [Å <sup>-1</sup> ]   | 3.800564    | 2.206479    | 1.154223    | 0.279883   | 3.651718    |  |
| $\lambda_{B_2}$ [Å <sup>-1</sup> ]   | 3.497124    | 5.555240    | 3.290812    | 1.461227   | 3.371684    |  |
| $\lambda_{B_3}$ [Å <sup>-1</sup> ]   | 0.759236    | 0.000002    | 3.426396    | 1.632196   | 0.558576    |  |
| <i>n</i> <sub>1</sub> (i-j)  | 1.192037    | 1.982879    | 2.137771    | 2.729271   | 0.892588    |  |
| n <sub>2</sub> (i-j)   | 1.100824    | 7.969230    | 1.647510    | 1.102003   | 1.107518    |  |
| σ (i-j)  | 0.838057    | 0.573374    | 1.315530    | 1.886516   | 0.639317    |  |
| <i>n</i> <sub>1</sub> (j-i)  | 0.795707    | 4.423093    | 1.931040    | 0.685919   | 0.795707    |  |
| n <sub>2</sub> (j-i)   | 0.795707    | 0.488199    | 1.628120    | 0.721456   | 0.795707    |  |
| $\sigma$ (j-i)   | 0.804326    | 0.326748    | 1.198207    | 0.285368   | 0.804326    |  |
| p  | 2.000000    | 2.000000    | 2.000000    | 2.000000   | 2.000000    |  |
| <i>g</i> <sub>1</sub> (i-j)  | 1.244209    | 0.761705    | 1.546075    | 0.222519   | 1.244209    |  |
| g <sub>2</sub> (i-j)   | 1.058957    | 1.171079    | 0.742374    | 0.236243   | 1.058957    |  |
| <i>g</i> <sub>1</sub> (j-i)  | 0.983052    | 2.180727    | 1.499800    | 0.903288   | 0.983052    |  |
| g <sub>2</sub> (j-i)   | 1.225078    | 1.293878    | 3.595679    | 0.722879   | 1.225078    |  |
| $R_1^e$ [Å]  | 2.351000    | 1.786968    | 2.589988    | 1.852521   | 2.351000    |  |
| $R_2^e$ [Å]  | 2.351000    | 1.834761    | 2.842238    | 1.420083   | 2.351000    |  |
| $R'_{c2}$ [Å]  | 3.075050    | 2.504789    | 3.505222    | 1.922294   | 3.118102    |  |
| $B'_{c}$ [Å <sup>-1</sup> ]  | 1.508359    | 1.392430    | 1.802679    | 1.346617   | 1.257765    |  |
| $\alpha$ [Å <sup>-1</sup> ]  | 0.270000    | 0.270000    | 0.270000    | 0.270000   | 0.270000    |  |
| $R_c$ [Å]  | 9.000000    | 9.000000    | 9.000000    | 9.000000   | 9.000000    |  |
| $\gamma [Å^{-1}]$  | 0.693750    | 0.656567    | 0.621725    | 0.794054   | 0.590925    |  |

Table 5-4: Interatomic potential parameters on Fe atoms for two elements.

|            | 1 1                  |             | 1           |              |
|------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
|            | p [Å <sup>-3</sup> ] | c           | d           | h            |
| Si-Si-Fe/1 | 0.583164854          | 0.228636060 | 0.103666444 | -0.821994077 |
| Si-Si-Fe/2 | 1.585893790          | 0.000323357 | 1.377153309 | -0.422094546 |
| Si-O-Fe/1  | 2.701267647          | 0.000857207 | 1.640014041 | -0.312794834 |
| Si-O-Fe/2  | 0.655042317          | 0.033694489 | 0.472136015 | -0.371028124 |
| Si-C-Fe/1  | 2.573473302          | 0.009695478 | 0.002565727 | -0.200613325 |
| Si-C-Fe/2  | 3.200722031          | 1.154188841 | 0.006516349 | -0.444291746 |
| Si-H-Fe/1  | 1.404708376          | 0.103553212 | 0.717530399 | 0.000000000  |
| Si-H-Fe/2  | 1.536485825          | 0.048055315 | 1.671111523 | -0.281637887 |
| Si-Fe-Si/1 | 0.583164854          | 0.228636060 | 0.103666444 | -0.821994077 |
| Si-Fe-Si/2 | 1.585893790          | 0.000323357 | 1.377153309 | -0.422094546 |
| Si-Fe-O/1  | 1.414956640          | 0.001961606 | 0.516000371 | -0.821994077 |
| Si-Fe-O/2  | 1.167835156          | 0.049540652 | 1.654536758 | -0.422094546 |
| Si-Fe-C/1  | 2.825409131          | 0.036861827 | 0.580016872 | -0.821994077 |
| Si-Fe-C/2  | 1.692693733          | 0.066213558 | 0.848189809 | -0.422094546 |
| Si-Fe-H/1  | 1.019172928          | 0.379793381 | 0.206321901 | -0.821994077 |
| Si-Fe-H/2  | 0.991877412          | 0.073221075 | 1.446288600 | -0.422094546 |
| Si-Fe-Fe/1 | 0.583164854          | 0.228636060 | 0.103666444 | -0.821994077 |
| Si-Fe-Fe/2 | 1.585893790          | 0.000323357 | 1.377153309 | -0.422094546 |
| O-Si-Fe/1  | 1.099824297          | 0.590915571 | 0.001012943 | -0.255246823 |
| O-Si-Fe/2  | 0.803081400          | 0.154915494 | 0.804346620 | -0.003383238 |
| O-O-Fe/1   | 1.581434916          | 0.870095481 | 1.123396644 | -0.660998652 |
| O-O-Fe/2   | 11.212581455         | 2.361993385 | 6.024987197 | -0.747438229 |
| O-C-Fe/1   | 1.985088136          | 2.007985422 | 0.857665362 | -0.145804750 |
| O-C-Fe/2   | 6.672029528          | 0.588506845 | 1.244377843 | -0.381118289 |
| O-H-Fe/1   | 6.158180156          | 1.171192215 | 4.633482739 | -0.592763585 |
| O-H-Fe/2   | 5.140925319          | 0.127237396 | 6.269622275 | -0.056022377 |
| O-Fe-Si/1  | 1.099824297          | 0.590915571 | 0.001012943 | -0.255246823 |
| O-Fe-Si/2  | 0.803081400          | 0.154915494 | 0.804346620 | -0.003383238 |
| O-Fe-O/1   | 3.839275591          | 0.211036361 | 2.165855337 | -0.637163995 |
| O-Fe-O/2   | 0.634385254          | 0.684418035 | 0.455675340 | -0.756381280 |

Table 5-5: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part1).

|           | 1 1                  |             | Ĩ           |              |
|-----------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
|           | p [Å <sup>-3</sup> ] | с           | d           | h            |
| O-Fe-C/1  | 1.361302255          | 0.117265182 | 0.000000000 | -0.265081525 |
| O-Fe-C/2  | 3.179022001          | 3.137035297 | 0.542090963 | -0.004291823 |
| O-Fe-H/1  | 1.352718738          | 0.013419778 | 0.858003319 | -0.054046988 |
| O-Fe-H/2  | 2.349123802          | 0.275967101 | 2.985718625 | -0.132652912 |
| O-Fe-Fe/1 | 1.032288579          | 0.315240632 | 0.130843851 | 0.000000000  |
| O-Fe-Fe/2 | 0.680030860          | 8.629575826 | 1.552438771 | -0.354197334 |
| C-Si-Fe/1 | 1.236309662          | 0.129148523 | 1.107258623 | -0.730666007 |
| C-Si-Fe/2 | 3.289774671          | 0.668070501 | 0.698380257 | -0.118097764 |
| C-O-Fe/1  | 3.394980336          | 0.015756312 | 0.209329926 | -0.811111093 |
| C-O-Fe/2  | 1.764973787          | 0.021363684 | 0.000413631 | -0.137893067 |
| C-C-Fe/1  | 2.109245985          | 0.593839561 | 0.439451095 | -0.194789560 |
| C-C-Fe/2  | 1.757546151          | 0.101412984 | 0.204443070 | -0.935858532 |
| C-H-Fe/1  | 0.366274682          | 0.014536622 | 0.000096706 | -0.936550205 |
| C-H-Fe/2  | 0.738156123          | 0.000010000 | 1.405030662 | -0.377803778 |
| C-Fe-Si/1 | 1.236309662          | 0.129148523 | 1.107258623 | -0.730666007 |
| C-Fe-Si/2 | 3.289774671          | 0.668070501 | 0.698380257 | -0.118097764 |
| C-Fe-O/1  | 2.256281349          | 0.035852715 | 7.071636732 | -0.513245415 |
| C-Fe-O/2  | 0.136125552          | 3.427468029 | 3.728973706 | -0.163373293 |
| C-Fe-C/1  | 3.154166642          | 0.845754110 | 2.955276814 | -0.446154000 |
| C-Fe-C/2  | 2.580573871          | 1.383393485 | 1.338701011 | -0.486590080 |
| C-Fe-H/1  | 0.300552220          | 0.996483072 | 3.915042911 | -0.621200687 |
| C-Fe-H/2  | 3.384903702          | 2.739524415 | 3.484792284 | -0.983189479 |
| C-Fe-Fe/1 | 1.442157562          | 0.304280098 | 0.000000000 | -0.062371215 |
| C-Fe-Fe/2 | 1.352160530          | 2.292679706 | 0.376304273 | -0.007588698 |
| H-Si-Fe/1 | 1.180093892          | 0.312050660 | 1.082984013 | -0.092348291 |
| H-Si-Fe/2 | 2.021387885          | 0.396405860 | 1.115999107 | 0.000000000  |
| H-O-Fe/1  | 3.919431205          | 0.161294480 | 5.135723008 | -0.284015744 |
| H-O-Fe/2  | 8.596482355          | 0.000001000 | 2.483658491 | -0.119111479 |
| H-C-Fe/1  | 2.697805238          | 0.299432709 | 0.120849238 | -0.349503700 |
| H-C-Fe/2  | 4.983170006          | 0.232201907 | 0.060128820 | -0.470985273 |

Table 5-6: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part2).

| 1  |             | 1 ( (2       |              |  |  |
|--|-------------|--------------|--------------|--|--|
| potential parameters on Fe atoms for three elements (parts). |             |              |              |  |  |
| p [Å <sup>-3</sup> ]   | с           | d            | h            |  |  |
| 1.124428228  | 1.488110269 | 1.885710131  | -0.999204660 |  |  |
| 1.012410076  | 1.220165960 | 1.017353264  | -0.345887094 |  |  |
| 1.180093892  | 0.312050660 | 1.082984013  | -0.092348291 |  |  |
| 2.021387885  | 0.396405860 | 1.115999107  | 0.000000000  |  |  |
| 1.528284810  | 0.382349017 | 0.738762881  | 0.000000000  |  |  |
| 3.321497865  | 7.001267743 | 16.021889786 | -0.917032309 |  |  |
| 5.672867287  | 0.025656616 | 1.681683676  | -0.919178743 |  |  |
| 3.340794487  | 0.102885901 | 2.207094289  | -1.000000000 |  |  |
| 4.173989091  | 0.593048080 | 3.026169521  | -0.502099522 |  |  |
| 4.693189146  | 0.676081261 | 1.323075971  | 0.000000000  |  |  |
| 0.885552435  | 0.220274372 | 0.401715713  | -0.869512167 |  |  |
| 2.060417589  | 0.135414453 | 0.663327967  | -0.140115637 |  |  |
| 0.583164854  | 0.228636060 | 0.103666444  | -0.821994077 |  |  |
| 1.585893790  | 0.000323357 | 1.377153309  | -0.422094546 |  |  |
| 1.414956640  | 0.001961606 | 0.516000371  | -0.821994077 |  |  |
| 1.167835156  | 0.049540652 | 1.654536758  | -0.422094546 |  |  |
| 2.825409131  | 0.036861827 | 0.580016872  | -0.821994077 |  |  |
| 1.692693733  | 0.066213558 | 0.848189809  | -0.422094546 |  |  |
| 1.019172928  | 0.379793381 | 0.206321901  | -0.821994077 |  |  |
| 0.991877412  | 0.073221075 | 1.446288600  | -0.422094546 |  |  |

0.103666444

1.377153309

1.640014041

0.472136015

27.405262263

0.052163565

0.000042160

0.050113850

4.119692551

0.174333899

-0.821994077

-0.422094546

-0.312794834

-0.371028124

-0.766092919

-0.415398976

-0.312794834

-0.210292495

-0.038670125

-0.045275168

Table 5-7: Interatomic

H-H-Fe/1 H-H-Fe/2 H-Fe-Si/1 H-Fe-Si/2 H-Fe-O/1 H-Fe-O/2H-Fe-C/1 H-Fe-C/2 H-Fe-H/1 H-Fe-H/2 H-Fe-Fe/1 H-Fe-Fe/2 Fe-Si-Si/1 Fe-Si-Si/2 Fe-Si-O/1 Fe-SiO2 Fe-Si-C/1 Fe-Si-C/2 Fe-Si-H/1 Fe-Si-H/2

Fe-Si-Fe/1

Fe-Si-Fe/2

Fe-O-Si/1

Fe-O-Si/2

Fe-O-O/1

Fe-O-O/2

Fe-O-C/1

Fe-O-C/2

Fe-O-H/1

Fe-O-H/2

0.228636060

0.000323357

0.000857207

0.033694489

2.499627782

0.020420476

0.962327709

0.000001000

8.507050009

0.423045997

0.583164854

1.585893790

2.701267647

0.655042317

2.410330961

3.160174311

0.100067361

2.626820540

3.068050332

2.214184271

|            | p [Å <sup>-3</sup> ] | c           | d           | h            |
|------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
| Fe-O-Fe/1  | 1.546965055          | 1.404576777 | 0.610237731 | -0.160220713 |
| Fe-O-Fe/2  | 1.073223908          | 0.001774126 | 0.117012286 | -0.739453217 |
| Fe-C-Si/1  | 2.573473302          | 0.009695478 | 0.002565727 | -0.200613325 |
| Fe-C-Si/2  | 3.200722031          | 1.154188841 | 0.006516349 | -0.444291746 |
| Fe-C-O/1   | 1.787485191          | 3.245121211 | 2.861686089 | -0.593348230 |
| Fe-C-O/2   | 1.322667904          | 0.104657411 | 2.240015638 | -0.713197204 |
| Fe-C-C/1   | 6.489176894          | 0.712007645 | 0.232565729 | -0.434712292 |
| Fe-C-C/2   | 3.493427529          | 0.183787519 | 0.727035427 | -0.770455899 |
| Fe-C-H/1   | 1.677403471          | 0.025299457 | 0.013938308 | -0.379658840 |
| Fe-C-H/2   | 3.608857143          | 0.069462739 | 3.014623004 | -0.664501365 |
| Fe-C-Fe/1  | 1.452833176          | 0.418474703 | 0.744772625 | -0.225568152 |
| Fe-C-Fe/2  | 2.951625315          | 2.150626502 | 0.962953679 | -0.932508024 |
| Fe-H-Si/1  | 1.404708376          | 0.103553212 | 0.717530399 | 0.000000000  |
| Fe-H-Si/2  | 1.536485825          | 0.048055315 | 1.671111523 | -0.281637887 |
| Fe-H-O/1   | 4.733621575          | 1.474860797 | 2.812538892 | -1.000000000 |
| Fe-H-O/2   | 2.176905694          | 1.622837728 | 8.560397690 | -0.770872258 |
| Fe-H-C/1   | 4.045792357          | 0.019742800 | 0.130366144 | -0.369668303 |
| Fe-H-C/2   | 3.894389198          | 0.092575434 | 0.116068774 | 0.000000000  |
| Fe-H-H/1   | 0.975710034          | 0.002898851 | 2.653822493 | -0.175972958 |
| Fe-H-H/2   | 1.857859604          | 0.001387304 | 1.254984117 | -0.147575196 |
| Fe-H-Fe/1  | 2.416168526          | 0.127213839 | 0.013168465 | -0.007772077 |
| Fe-H-Fe/2  | 1.711721059          | 0.000010000 | 1.246996374 | 0.000000000  |
| Fe-Fe-Si/1 | 0.583164854          | 0.228636060 | 0.103666444 | -0.821994077 |
| Fe-Fe-Si/2 | 1.585893790          | 0.000323357 | 1.377153309 | -0.422094546 |
| Fe-Fe-O/1  | 1.408226517          | 0.141106449 | 0.300844603 | -0.304625582 |
| Fe-Fe-O/2  | 0.998942583          | 0.589800241 | 2.423459003 | -0.367841290 |
| Fe-Fe-C/1  | 2.530591850          | 0.020373400 | 0.146363871 | -0.360804735 |
| Fe-Fe-C/2  | 2.185542963          | 0.174771832 | 0.849399937 | -0.546221356 |
| Fe-Fe-H/1  | 0.128185913          | 0.047161948 | 0.209040127 | -0.760267241 |
| Fe-Fe-H/2  | 0.990809419          | 0.070860280 | 1.445115787 | -0.419323198 |
| Fe-Fe-Fe/1 | 1.228732648          | 0.050690296 | 0.091085511 | -0.650299823 |
| Fe-Fe-Fe/2 | 0.024789168          | 1.095481649 | 1.925264767 | -0.998396505 |

Table 5-8: Interatomic potential parameters on Fe atoms for three elements (part4) .

### 5.5 本章の結論

本章では第3章で作成した C-H-O 系原子間ポテンシャルに Fe 原子を追加し, DLC-鉄系 材料摺動解析のための Fe-C-H-O 系原子間ポテンシャルを作成した. 鉄の酸化物・水酸化物・ 炭化物などのバルク構造から、DLC と相互作用する表面構造・H<sub>2</sub>O など幅広い構造を対象 とし、フィッティングを行った. 作成した原子間ポテンシャルは、第一原理計算結果を精度 よく再現する結果となった. また先行研究で開発された Masoud[31]の ReaxFF と比較して もエネルギー,力ともに第一原理計算と高い相関が得られていることを確認した.結晶の性 質については、格子定数と体積弾性率が実験値や第一原理計算の値とよく一致する結果と なった. α-Feの酸化を対象とした解析では,鉄表面に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される結果となった.酸 化膜と鉄の界面付近では鉄の電荷が 0 から+3 へ変化していて電荷が滑らかに遷移している ことが確認でき、 $\alpha$ -Fe と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の界面構造が見られた.しかし実際の酸化被膜は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以 外にも FeO や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が複雑に積み重なった構造となっており、本解析においては再現する ことができなかった.原因はポテンシャルフィッティング時の教師データであると思われ た. 本研究では鉄と酸化鉄の界面構造について, 酸素原子が少ない系については合わせてい ない.鉄の酸化表面の再現については、酸素原子の少ないα-Fe/FeO界面やα-Fe/Fe<sub>3</sub>O4界面の 構造の合わせこみが重要である. 最後にポテンシャル検証の予備解析として DLC-Fe 摺動解 析うを行った. 安定して MD 計算を行えることを確認した. また水素含有により摩擦が低 減していることが確認できた.この傾向は実験報告[30]と定性的に一致する結果となった.

6 結論と今後の課題

## 6 結論と今後の課題

2019 年度修士論文 C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

#### 6.1 結論

本研究は、DLC に含まれる水素添加物が摩擦特性に与える影響について調べることを目 的とし、そのために古典分子動力学法を用いた DLC-SiC 間摺動解析をおこなった.以下に シミュレーションによる解析結果および、その考察によって得られた知見を記す.

第3章では高本のポテンシャルをベースに、C-H および C-H-O、Si-C-H 系のポテンシャルパラメータの合わせこみを行うことで、DLC-SiC 摺動解析のための原子間ポテンシャルを作成した.作成した原子間ポテンシャルは、バルク構造から分子系にいたる幅広い構造におけるエネルギー、力が精度良く再現できていることが分かった.先行研究で広く用いられている ReaxFF と比較してもエネルギー、力ともに第一原理計算と高い相関が得られていることを確認した.また得られた原子間ポテンシャルは、教師データとして用いてない、ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) やジメチルエーテル (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) などの炭化水素系の構造についても、第一原理計算の結果を良く再現していることが分かり、作成した原子間ポテンシャルは高い汎化能を有することを確認した.

第4章では,前章で作成した原子間ポテンシャルを用いて,DLC-SiC 摺動解析を行った. 解析の結果,水素含有による DLC の低摩擦効果を確認した.原因として,水素含有により 界面エネルギーが小さくなることで凝着摩擦が小さくなったことが考えられた.また水素 含有により, DLC 表面の炭素原子の密度が小さくなったことが考えられた. 次に SiC の表 面粗さが摩擦特性に及ぼす影響について調べるため, SiC の表面粗さを 6.0nm, 10.0nm とし て, 同様の解析を行った. 解析の結果, すべての表面粗さにおいて水素含有による摩擦の低 減を確認した.また SiC の表面粗さが大きくなると, 摩擦係数の時間平均の値が大きくなる 傾向となった.原因は SiC 突起部において SiO2酸化膜が除去されることで,DLC-SiC 間の 相互作用が活発になり DLC と SiC が直接接触することが考えられた。一方で SiC の表面粗 さが小さい場合, SiO2 酸化膜は DLC と SiC の間に存在し, 潤滑剤のように振舞うことが確 認できた.また SiC の摩耗にも大きな差異が確認された.水素フリーDLC では表面粗さが 大きいほど, SiC の摩耗がより進行した. 一方水素含有 DLC では全体的に, SiC の摩耗度合 いが水素フリーの時と比べ抑えられていることが分かった.最後にモデルサイズが摩擦現 象に与える影響について調べた. モデルサイズが大きくなると, 摩擦係数の時間平均が小さ くなる傾向となった. これはモデルサイズの大きな系では, 低周波な凹凸の凸先端部分のみ が接触するようになり, 真実接触面積比率は減少していくことで, 凝着力が減少したことが 原因と考えられた.

第5章では、第3章で作成した C-H-O 系原子間ポテンシャルに Fe 原子を追加し, DLC と 鉄系材料の摺動解析のための Fe-C-H-O 系原子間ポテンシャルを作成した.鉄の酸化物・水 酸化物・炭化物などのバルク構造から, DLC と相互作用する表面構造・H<sub>2</sub>O など幅広い構 造を対象とし、フィッティングを行った.作成した原子間ポテンシャルでは、第一原理計算 結果の再現性が高くなる結果となり,先行研究で開発された ReaxFF と比較してもエネルギー,力ともに第一原理計算と高い相関が得られていることを確認した. また作成した原子間ポテンシャルは,鉄の単体・酸化物・水酸化物・炭化物の結晶構造の格子定数や体積弾性率を精度よく再現できることを確認した.

### 6.2 今後の課題

本研究は DLC-SiC 間の固体間摩擦を対象とした解析を行った.しかし摩擦現象の解明のためには多くの課題が残っている.

本研究は DLC の摺動の相手材として SiC を想定した. しかし実験的研究においては DLC-ステンレス系材料の摺動が一般的であり, DLC-SiC の摩擦試験は行われていないのが実情 である. DLC の摩擦現象の解明のためには,実験との比較による解析結果の Validation が必 要である.

本研究では、DLC の固体間摩擦を対象としているが、自動車エンジン内での摩擦は主に 境界潤滑または流体潤滑下である.潤滑条件下での摩擦係数は潤滑油の種類,潤滑油に添加 される添加剤の性質によって大きく左右される.そのため潤滑油を考慮した計算モデルの 構築が必要不可欠である.

本研究では、基本的な C-H-O-Fe 系の分子構造について原子間ポテンシャルを作成した. しかし、これらの分子が大量に存在する系や、炭素鎖が長い高分子系への合わせこみを行っ ていないため、潤滑剤を考慮した計算モデルの構築には、潤滑材の分子間相互作用や、潤滑 材分子と摺動表面間の相互作用を正しく再現する原子間ポテンシャルの開発を行う必要が ある.

本研究で作成した原子間ポテンシャルは、DLC の密度に対する 4 配位炭素原子の比率が わずかに過小評価されてしまう問題があった. この問題の解決には炭素原子間のパラメー タの合わせこみを再度必要である. 特にポテンシャルフィッティング時の教師データは,本 研究で用いた LDA 条件ではなく, GGA 条件を用いて作成すれば,この問題は改善すると考 えられる

自動車エンジン内における DLC の摩擦は、ステンレスやアルミ合金などの鉄系材料との 摺動が主である.そのため DLC の摩擦現象の解明には、これらの材料との摺動を考慮した 計算が重要である.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方からご指導、ご協力を頂きました.感謝申し上げます. 泉聡志教授には、研究会や打ち合わせ等において相談させて頂く度に鋭いご指摘を頂き、 ここまで研究を進めることができました.学会や講習会を含めまして、多くの学外のイベン トにも参加させて頂き、非常に刺激的な研究生活になりました.誠にありがとうございました.

高本先生には研究を進めるにあたって,数多くのご相談をさせていただきました.ご相談の中で,研究の指針を示して頂いたり,困ったことがあれば丁寧に指導いただくなど,研究を進めていくうえで心の支えとなりました.誠にありがとうございました.

マツダ株式会社の宮内勇馬氏には、マツダの次世代エンジンの開発計画について教えて 頂き、その夢ある研究の一部に関わらせて頂きました.本研究テーマは私にとってとても興 味深く、研究していて楽しいものでした.打ち合わせの際にはいつも鋭いご指摘を頂きつつ、 激励して頂きました.また実際に本社の中や工場、ミュージアムを見学させて頂き、マツダ 車の魅力を存分に伝えて頂きました.誠にありがとうございました.

B4 の小林森氏には、固体間摩擦の研究について協力しあい、非常によく研究し、その知見を頂きました. 誠にありがとうございました.

秘書の皆様には、書類申請や備品の手配等、陰ながら厚くご支援賜りました.

研究室の同期・後輩の皆様には、日頃の研究生活を通して、大変お世話になりました.お 陰様で充実したゲーム三昧の日々を過ごすことができました.

これまで心身両面から私を支えてくださった家族にも別段の感謝を捧げます.

参考文献

- K. Holmberg, P. Andersson, and A. Erdemir, "Global energy consumption due to friction in passenger cars," *Tribol. Int.*, vol. 47, pp. 221–234, 2012.
- [2] T. Kumagai, S. Sawai, J. Choi, S. Izumi, and T. Kato, "Nanostructural interpretation for elastic softening of amorphous carbon induced by the incorporation of silicon and hydrogen atoms," J. Appl. Phys., vol. 107, no. 12, pp. 1–7, 2010.
- J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.
- [4] D. Martinez-Martinez, J. P. Van Der Pal, M. Schenkel, K. P. Shaha, Y. T. Pei, and J. T. M. De Hosson, "On the nature of the coefficient of friction of diamond-like carbon films deposited on rubber," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 11, pp. 1–7, 2012.
- [5] S. Aisenberg and R. Chabot, "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 7, pp. 2953–2958, 1971.
- [6] H. Mohrbacher and J. P. Celis, "Friction mechanisms in hydrogenated amorphous carbon coatings," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 1267–1270, 1995.
- Z. Wu, W. Li, L. Xu, S. Li, C. Zhang, and P. Yan, "The preparation of Al-containing amorphous carbon nanotip arrays and their excellent field emission properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 20, pp. 7918–7921, 2012.
- [8] Q. Wang *et al.*, "Influence of Ti content on the structure and tribological properties of Ti-DLC coatings in water lubrication," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 25, pp. 163–175, 2012.
- [9] Y. Liu and E. I. Meletis, "Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear," J. Mater. Sci., vol. 32, no. 13, pp. 3491–3495, 1997.
- [10] A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, and P. Wilbur, "Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76–77, no. PART 2, pp. 559–563, 1995.
- [11] B. Vengudusamy, J. H. Green, G. D. Lamb, and H. A. Spikes, "Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts," *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 165–174, 2011.
- [12] H. Ronkainen, S. Varjus, and K. Holmberg, "Friction and wear properties in dry, water- and oillubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts," *Wear*, vol. 222, no. 2, pp. 120– 128, 1998.
- [13] 森広行,"自動車における最新の環境対応技術(2),"表面技術, vol. 63, no. 3, p. 145, 2012.

- [14] N. Marks, "Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2901–2927, 2002.
- [15] D. W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in silulating the chemical vapor deposition of diamond films," *Spring Int. Conf. Mater. Sci. Technol. MST-S 2016*, vol. 859, no. 15, pp. 1–182, 2016.
- [16] U. Jäger and Y. Belov, "Ta-C deposition simulations: Film properties and time-resolved dynamics of film formation," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 2, pp. 1–13, 2003.
- [17] P. C. Kelires, "Elastic properties of amorphous carbon networks," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 18, pp. 2460–2463, 1994.
- [18] 宏松川, 摩擦の物理. 2012.
- [19] J. H. Dieterich and B. D. Kilgore, "Direct observation of frictional contacts: New insights for state-dependent properties," *Pure Appl. Geophys. PAGEOPH*, vol. 143, no. 1–3, pp. 283–302, 1994.
- [20] S. Takamoto, "Si及びSiCの酸化のダイナミクスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャルの開発と酸化メカニズムの解明,"東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2016.
- [21] M. I. Baskes., Murray S. Daw., "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453, 1984.
- [22] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [23] J. A. H. Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 14, pp. 6472–6486, 2000.
- [24] 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.
- [25] "LAMMPS Molecular Dynamics Simulator," 2019. [Online]. Available: http://lammps.sandia.gov/index.html.
- [26] "PHASE: First-principles Electronic Structure Calculation Program," 2019. [Online]. Available: https://azuma.nims.go.jp/software/phase.
- [27] L. Liu, Y. Liu, S. V. Zybin, H. Sun, and W. A. Goddard, "ReaxFF-lg: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 40, pp. 11016–11022, 2011.
- [28] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, "Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 8, pp. 1–10, 2009.
- [29] A. C. Ferrari, J. Robertson, M. G. Beghi, C. E. Bottani, R. Ferulano, and R. Pastorelli, "Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering," *Appl. Phys.*

Lett., vol. 75, no. 13, pp. 1893–1895, 1999.

- [30] J. Andersson, R. A. Erck, and A. Erdemir, "Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 535–540, 2003.
- [31] M. Aryanpour, A. C. T. Van Duin, and J. D. Kubicki, "Development of a reactive force field for iron-oxyhydroxide systems," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 21, pp. 6298–6307, 2010.
- [32] "Onink, M., et al. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 29(8), 1011-1016.pdf.".
- [33] S. E. Mason, C. R. Iceman, K. S. Tanwar, T. P. Trainor, and A. M. Chaka, "Pb(II) adsorption on isostructural hydrated alumina and hematite (0001) surfaces: A DFT Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 6, pp. 2159–2170, 2009.
- [34] I. Chamritski and G. Burns, "Infrared- And raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 4965–4968, 2005.
- [35] D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, "A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite Fe3O4," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 39, pp. 21082–21097, 2014.
- [36] A. N. Abd, D. M. Latif, and M. Abdulridha, "Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe3O4) NPS Synthesis And Some Physical Properties Of Magnetite (Fe 3 O 4 ) NP S," vol. 2, no. 3, pp. 5734–5745, 2016.
- [37] M. Alfredsson, G. D. Price, C. R. A. Catlow, S. C. Parker, R. Orlando, and J. P. Brodholt,
   "Electronic structure of the antiferromagnetic B1-structured FeO [35]," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 16, pp. 1–6, 2004.
- [38] B. Russell, M. Payne, and L. C. Ciacchi, "Density functional theory study of Fe(II) adsorption and oxidation on goethite surfaces," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 16, pp. 1–14, 2009.
- [39] H. I. Faraoun, Y. D. Zhang, C. Esling, and H. Aourag, "Crystalline, electronic, and magnetic structures of θ- Fe3C, χ- Fe5C2, and η- Fe2C from first principle calculation," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 9, 2006.
- [40] J. Izquierdo, A. Vega, L. Balbás, and D. Sánchez-Portal, "Systematic ab initio study of the electronic and magnetic properties of different pure and mixed iron systems," *Phys. Rev. B -Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 20, pp. 13639–13646, 2000.
- [41] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, "Stainless steel optimization from quantum mechanical calculations," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 25–28, 2003.
- [42] G. K. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, O. Naaman, T. Le Bihan, and R. Ahuja,
  "High-pressure structural studies of hematite Fe2O3," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 6, pp. 1–8, 2002.

- [43] J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward, and S. Morup, "Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ-Fe2O3 nanocrystals," *Europhys. Lett.*, vol. 44, pp. 620–626, 1998.
- [44] A. Roldan, D. Santos-Carballal, and N. H. De Leeuw, "A comparative DFT study of the mechanical and electronic properties of greigite Fe3S4 and magnetite Fe3O4," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 20, 2013.
- [45] D. Tunega, "Theoretical study of properties of goethite (α-FeOOH) at ambient and high-pressure conditions," J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 11, pp. 6703–6713, 2012.
- [46] H. P. Scott, Q. Williams, and E. Knittie, "Stability and equation of state of Fe3C to 73 GPa: Implications for carbon in the Earth's core," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 28, no. 9, pp. 1875–1878, 2001.

以上

## 修士論文

# C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用

## p.1 - p.103 完

## 2019年2月12日

## 指導教員 泉 聡志 教授

37-176179 神田 英慈