

# Brucite のナノスケール摩擦における水平方向非一様性に関する研究

奥田 花也

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

## 1. 研究の背景

層状鉱物は天然断層に多く観察されることが知られ、層状でない一般的な岩石に比べて低い摩擦係数を持つことが実験的に知られている (Byerlee, 1978)。そのため層状鉱物の摩擦特性は地震発生時の断層のダイナミクスに大きく影響すると考えられており、これまで実験的に多くの研究が行われてきた (e. g. Moore & Lockner, 2004)。その結果、層状鉱物の摩擦特性は鉱物毎に大きく変化することが明らかになってきたが、その変化が生まれる原因はわかっていなかった (Sakuma & Suehara, 2015)。そこで、我々は密度汎関数法に基づく第一原理電子状態計算によって、層状鉱物の主要なすべり面である層間のポテンシャルエネルギー面 (PES) を求め、PES から層状鉱物の原子スケールの摩擦特性を調べる手法を開発した (Okuda et al., submitted; Sakuma et al., 2018)。さらにこの原子スケールの摩擦特性は摩擦の凝着説 (Bowden & Tabor, 1950) を用いて実験で観測される摩擦特性に拡張することができる。実際に brucite では計算された PES と摩擦の凝着説からマクロな摩擦係数 0.30 が得られ、これは実験値とほぼ一致している (Okuda et al., submitted)。すなわち、原子スケールの摩擦特性を明らかにすることが層状鉱物の摩擦特性を明らかにするうえで重要であり、そのためには PES を計算する必要がある。しかし、これまでの PES の計算では計算コストの観点から、すべり面を挟んで上下 2 層ごとに単位格子分の原子のみ (上下 5 原子ずつ計 10 原子) を仮定してきたが、本研究ではその仮定の妥当性を検証するため、大きなスーパーセルを用いた計算を行い、計算する原子数を増やした際の摩擦特性の計算結果への影響を調べた。

## 2. 対象物質, 計算手法, 計算条件

本研究では単位格子当たりの原子数が 5 個の水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) の層状鉱物 brucite を研究対象とした。Okuda et al. (submitted) は水平方向には a 軸および b 軸方向に 1 単位格子ずつ 10 原子 ( $1 \times 1$  単位格子を含むスーパーセル) が摩擦特性を代表すると仮定して、層間での剪断時のポテンシャルエネルギー変化を計算した (図 1)。本研究は上述の仮定を検証するため、スーパーセルには brucite の八面体層をすべり面を挟んで 2 層およびその上に真空を 20 Å 設け、水平方向には a 軸および b 軸方向 2 単位格子ずつを考慮して 40 原子 ( $2 \times 2$  単位格子を含むスーパーセル) について計算を行う (図 1)。

ポテンシャルエネルギー変化の計算は Okuda et al. (submitted) と同様に次の手順を踏む。まず上下の層間距離を層に鉛直方向に変化させたときのポテンシャルエネルギー変化を計算する (安定位置からみて  $-0.45 \text{ \AA}$  から  $1.2 \text{ \AA}$  まで  $0.15 \text{ \AA}$  刻みで 12 点)。この求めたポテンシャルエネルギー変化の鉛直方向の変位微分は垂直応力に対応し、この操作によって、ある垂直応力を掛けた時の層間距離と系が持つポテンシャルエネルギーを決定できる。次に下の層の位置を固定し

た状態で、上の層を水平方向に動かし、動かした先で同様に垂直応力に対する層間距離とポテンシャルエネルギーの関係を計算する。水平方向には約 0.3 Å 刻みの格子点を設定し、それらの格子点上で計算を行う(合計  $11 \times 11$  の 121 点)。これにより、ある垂直応力下で剪断されたときの層間距離の変化およびその時のポテンシャルエネルギー変化を求めることができる。なお結晶の対称性から、計算する格子点は約半分の 792 点となる。求めたポテンシャルエネルギーのすべり方向の変位微分を取ることで、ある垂直応力下での剪断応力が計算される。手法の詳細は Zhong & Tománek(1990)を参照のこと。以前の計算では鉛直方向に 0.05 Å 刻みで 35 点、水平方向に 0.1 Å 刻みの  $32 \times 32$  の 1024 の格子点を設定していた。今回の計算では原子数の増加に伴い計算時間が増加することから、PES を構成する格子点を減らし、解像度を落として計算を行った。

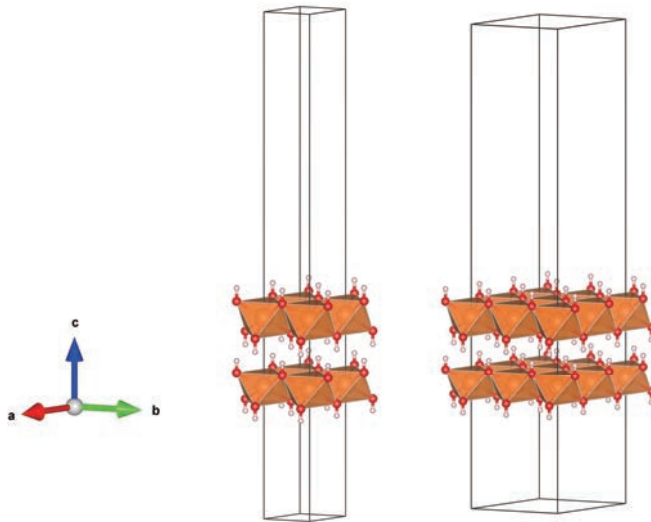


図 1: 以前の計算で用いた  $1 \times 1$  単位格子を含むスーパーセル(左)および本研究で用いた  $2 \times 2$  単位格子を含むスーパーセル(右)。

ポテンシャルエネルギーの計算は密度汎関数法に基づく第一原理電子状態計算によって行った。計算には Quantum ESPRESSO 第一原理電子状態計算ソフトウェア(Giannozzi et al., 2009)を用い、交換相関汎関数に PBE(Perdew et al., 1996), van der Waals 力の補正に DFT-D2 法(Grimme, 2006), 擬ポテンシャルに GBRV ポテンシャル(Garrity et al., 2014), カットオフエネルギーは波動関数に対して 40.0 Ry, 電子密度に対して 320.0 Ry, K 点メッシュは Monkhorst & Pack (1976)の手法に基づき  $6 \times 6 \times 4$ , エネルギーの収束条件は 0.01 mRy, 力の収束条件は 0.1 mRy/Bohr を用いた。計算は Reedbush-U システムを用い、各計算点に対して 2 ノード 64 コア並列環境によって 3 次元の電子密度の FFT 計算を並列化した。

### 3. 結果

垂直荷重が 1 nN の時、層間で剪断を行った際の PES は図 2 のようになる。 $1 \times 1$  単位格子での計算と同様に、本研究で計算した  $2 \times 2$  単位格子の場合も、分率座標系において  $(2/3, 1/3)$  にポテンシャルエネルギーの極大点,  $(1/3, 2/3)$  に局所安定点が存在している。この PES 上においてあるすべり方向を仮定し、その変位微分を計算すると、仮定したすべり方向の剪断応力を計算するこ

とができる。図2の原点からのすべり方向に対して計算される剪断応力をプロットすると図3のようになる。計算される剪断応力は定性的には1×1単位格子の場合と2×2単位格子の場合でほぼ一致する(図3左)。定量的には2×2単位格子の場合は1×1単位格子の場合より最大で10%剪断応力を過小評価する(図3右)。これはPESの解像度が下がったことに伴い、分率座標(2/3, 1/3)のポテンシャルエネルギーの極大点付近を通過するすべり方向の時(たとえば30°や90°の方向)では、ポテンシャルエネルギーの最大値を過小評価すること起因するものである。得られた原子スケールの剪断応力から摩擦の凝着説を介して計算されるマクロな摩擦係数は1×1単位格子の場合は0.302, 2×2単位格子の場合は0.301となった。すなわちPESの解像度の低下に伴う剪断応力の過小評価は、本研究の場合、マクロな摩擦係数に直すと0.3%程度となり、これはマクロな摩擦係数の評価において十分小さい。この結果から水平方向に大きなスーパーセルを設定し、計算する原子数を増やしても、摩擦特性の計算結果への影響はほぼないことが分かった。

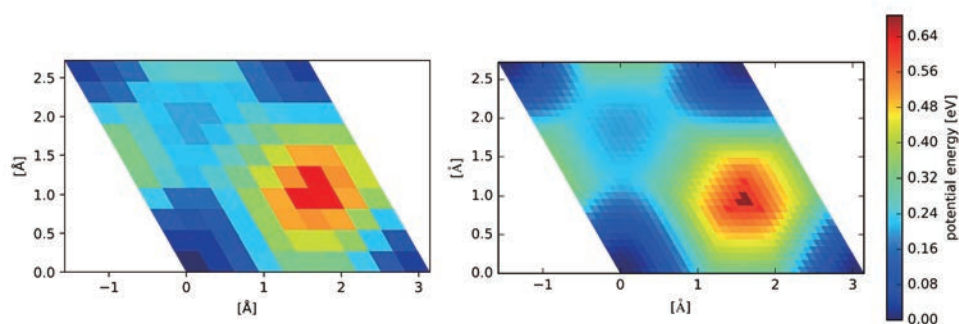


図2: 層状鉱物 brucite の剪断時のポテンシャルエネルギー変化(垂直荷重1 nN)。計算に2×2単位格子(本研究, 左図)を用いた場合と, 1×1単位格子(以前の結果, 右図)を用いた場合の結果である。

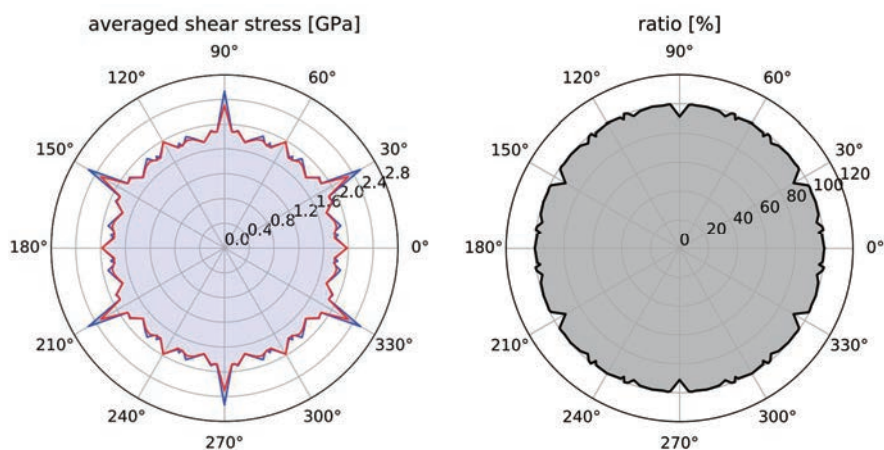


図3: (左)図2のPESから得られた垂直荷重1 nN下における剪断応力。青線は1×1単位格子の場合, 赤線は2×2単位格子の場合に対応する。(右)1×1単位格子の場合の剪断応力に対する2×2単位格子の場合の剪断応力。

#### 4. 今後の展望

本研究では層状鉱物 brucite の層間での剪断時のポテンシャルエネルギー変化を, 水平方向に 2×2 単位格子を用いたスーパーセルで計算した。その結果は 1×1 単位格子のみでの計算より原子スケールの剪断応力を最大で 10%過小評価する可能性があるが, 摩擦の凝着説を介して得られるマクロな摩擦係数はほぼ変化しないことが明らかとなった。この結果は今後ほかの層状鉱物の摩擦係数の理論的な計算において, 単位格子での計算で十分であることを示唆している。今後は層状鉱物の種類に応じてマクロな摩擦係数がどのように変化するかを明らかにしていく予定である。

#### 謝 辞

本研究は東京大学情報基盤センターの Reedbush-U システムを用い, 東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦」平成 30 年度前期課題によって行われた。また河合研志准教授(東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻), 佐久間博主任研究員(国立研究開発法人物質・材料研究機構 NIMS)には多くの指導, 助言をいただいた。

#### 参 考 文 献

- Bowden, F. & Tabor, D. (1950) The friction and lubrication of solids. *Oxford University Press*
- Byerlee, J. (1978). Friction of rocks. *Pure Appl. Geophys.*, 116, 615-626.  
<https://doi.org/10.1007/BF00876528>
- Garrity, K. F., Bennett, J. W., Rabe, K. M., & Vanderbilt, D. (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 81, 446-452.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ...  
Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 395502.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27, 1787-1799.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Moore, D. E., & Lockner, D. A. (2004). Crystallographic controls on the frictional behavior of dry and water-saturated sheet structure minerals. *J. Geophys. Res.*, 109, B03401. <https://doi.org/10.1029/2003JB002582>
- Okuda, H., Kawai, K., & Sakuma, H. First-Principles investigation for frictional characteristics of brucite and its application for macroscopic frictional characteristics of sheet-structure minerals. submitted to *J. Geophys. Res.: Solid Earth*
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made

- Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Sakuma, H., Kawai, K., Katayama, I., & Suehara, S. (2018). What is the origin of macroscopic friction? *Sci. Adv.*, 4, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav2268>
- Sakuma, H., & Suehara S. (2015). Interlayer bonding energy of layered minerals: Implication for the relationship with friction coefficient. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 120, 2212-2219. <https://doi.org/10.1002/2015JB011900>
- Zhong, W., & Tománek, D. (1990). First-principles theory of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 64, 3054-3057. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.3054>