

brucite の (0001) 面における摩擦特性の決定

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局在して多く見られ(Chester et al., 2013), 一般的な鉱物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)。一般的な岩石が岩石種によらず 0.6 から 0.8 の摩擦係数をとるのに対し(Byerlee 則と呼ばれる), 層状鉱物は一般的な岩石よりも低い 0.2 から 0.6 の幅で鉱物ごとに異なる摩擦係数を示す。この低い摩擦係数は層状鉱物の層間結合が弱く, 層間をせん断面に配向することによって低い応力でせん断が可能であることによると考えられており(Kawai et al., 2015; Moore & Lockner, 2004), こうした層状鉱物が断層強度を制約していると考えられている。そのため, 断層挙動の理解には層状鉱物の摩擦特性の理解が不可欠であるが, どのような要因で層状鉱物の異なる摩擦係数が決定されているのかはこれまでよくわかっていない(Sakuma & Suehara, 2015)。本研究では層間のナノスケール摩擦に着目し, せん断による結晶構造の変化に伴うエネルギー変化から層状鉱物の摩擦特性を調べる手法について検討した。なお, 本研究の成果は Journal of Geophysical Research: Solid Earth 誌に掲載されている(Okuda et al., 2019)。

2. 対象物質, 計算手法, 計算条件

接触する二層は見かけの接触面に比べて非常に小さいナノスケールの真の接触面で, 非常に高い垂直応力を受けながら接触している。この真の接触面におけるマイクロなせん断の挙動がマクロな層同士の摩擦特性を支配していることが知られている。このようなナノスケールでの摩擦挙動は原子配置の相対的な変化による結晶構造変化に伴うポテンシャルエネルギーの変化から記述可能であることが知られている(Zhong & Tománek, 1990)。本研究ではこの手法を層状鉱物の一種である水酸化マグネシウムの鉱物 brucite に適用した。Brucite は単位格子当たりの原子数が 5 個と少ないため計算コストが低いため本研究に用いた。

まず理想的な brucite の二層を仮定し, 層に対して鉛直方向に層間距離を構造最適化した層間距離に対して -0.5 \AA から 1.2 \AA まで 0.05 \AA 刻みで変化させて, これら 35 点それぞれの層間距離に対応する層間に蓄えられるエネルギー

$$E_{ad}(z) = E_{2layers}(z) - 2 \times E_{1layer} \quad (1)$$

を計算する。ここで $E_{2layers}(z)$ はある層間距離 z における二層のエネルギー, E_{1layer} は一層のみの場合に得られるエネルギーである。このエネルギー $E_{ad}(z)$ の層間距離に対する微分係数の負値が垂直荷重 $f_{normal}(z)$ を表す。

$$f_{normal}(z) = -\frac{dE_{ad}}{dz} \quad (2)$$

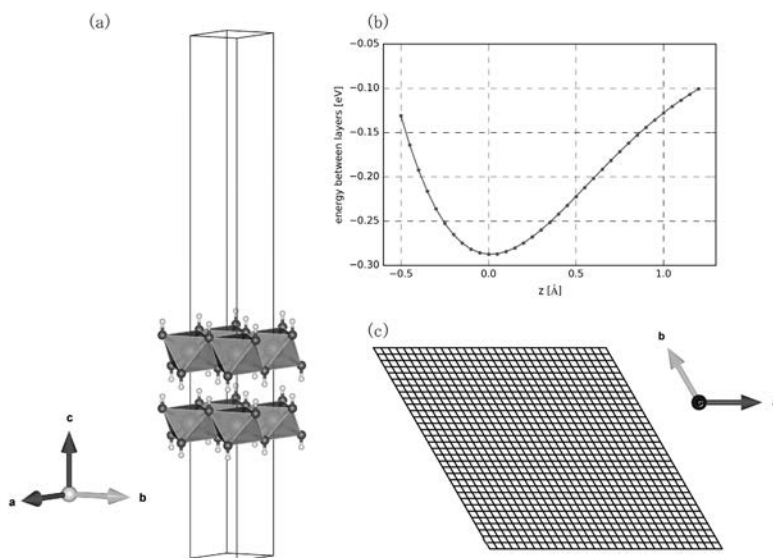
これにより, ある垂直荷重 f_{normal} 下での層間距離 $z_{f_{normal}}$ とこれに対応するエネルギー $E_{ad}(z_{f_{normal}})$ を求めることが可能となる。ポテンシャルエネルギー $V(f_{normal})$ はこのエネルギーと垂直荷重に逆らって層を層間距離分押し広げるのに必要な仕事の和で表される。

$$V(f_{normal}) = E_{ad}(z_{f_{normal}}) + f_{normal} \times (z_{f_{normal}} + c) \quad (3)$$

ここで c は構造最適化したときの層間距離に対応し、本研究では4.6461 Åを構造最適化の計算により得ている。せん断面(bruciteの場合(0001)面に対応)上でおよそ0.1 Åの格子を作り(bruciteの場合32×32点)、35点の鉛直方向のエネルギー変化をすべての格子点上で求めることにより、ある垂直荷重下での層の相対的な位置関係によるポテンシャルエネルギーの変化をせん断面全体で求めることが可能となる(第1図)。

ポテンシャルエネルギーの計算には密度汎関数法(DFT)に基づいた第一原理電子状態計算をもちい、すべての計算はQuantum ESPRESSO 第一原理電子状態計算ソフトウェア(Giannozzi et al., 2009)で交換相関汎関数にPBE(Perdew et al., 1996)、ファンデルワールス力の補正にDFT-D2法(Grimme, 2006)、擬ポテンシャルにはGBRVポテンシャル(Garrity et al., 2014)を用いて行い、カットオフエネルギーは40.0Ryを波動関数、320.0Ryを電子密度に対して採用、K点メッシュ(Monkhorst & Pack, 1976)は6×6×4、エネルギーの収束条件は0.01mRy、力の収束条件は0.1mRy/Bohrを用いた。

天然の層状鉱物は単位格子当たりの原子数が多くなるため、計算コストが大きくなるので剪断面全体でのポテンシャルエネルギーの変化を計算することはこれまで困難であった。本研究では天然の層状鉱物のなかでも原子数の少ないbruciteを用い、さらにスーパーコンピュータを用いることによって大量の計算(35×32×32=35,840点)を行うことを可能にした。計算に当たってはReedbush-UシステムおよびOakforest-PACSシステムを用い、1計算点に対し2ノード64コア並列環境をあてて3次元の電子密度のFFT計算を並列化した。



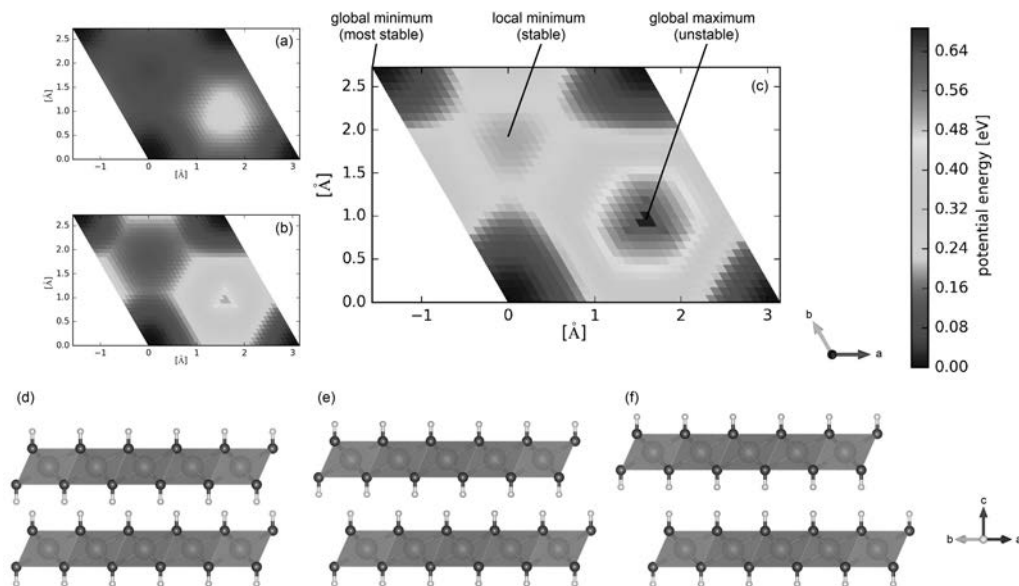
第1図：(a)計算におけるスーパーセル。(b)層間距離を変化させたときのエネルギー変化。

(c) (0001)面上で設定した格子。

周期境界条件による上下の層の影響を取り除くため、層の上下に真空を配置したスーパーセルを用いて計算することで、理想的な二層のせん断状態を再現した(a)。層間距離を0.05 Å刻みで変化させ35点でエネルギーを計算することで垂直荷重とエネルギーと層間距離の関係を導き(b)、これをせん断面全体に配置した32×32の格子点上で計算することでせん断時の構造変化に伴うエネルギー変化を求めることができる(c)。

3. 結果

Brucite の (0001) 面全体でのポテンシャルエネルギーの変化を第 2 図に示した。本研究では一定垂直荷重下での (0001) 面全体でのポテンシャルエネルギーの変化を Potential Energy Surface (PES) と呼ぶ。



第 2 図 : Brucite の (0001) 面上での PES。

それぞれ垂直荷重 0.0 nN (0.00 GPa) (a), 0.5 nN (5.84 GPa) (b), 1.0 nN (11.67 GPa) (c) の場合に対応する。PES の最小点に当たる最もエネルギーが低い所は最安定で Mg 原子同士が垂直に直列する結晶構造 (d), 極小点に当たる所は OH 基と Mg 原子が垂直に直列する結晶構造 (e), 極大点では OH 基が垂直に直列する結晶構造 (f) を示す。

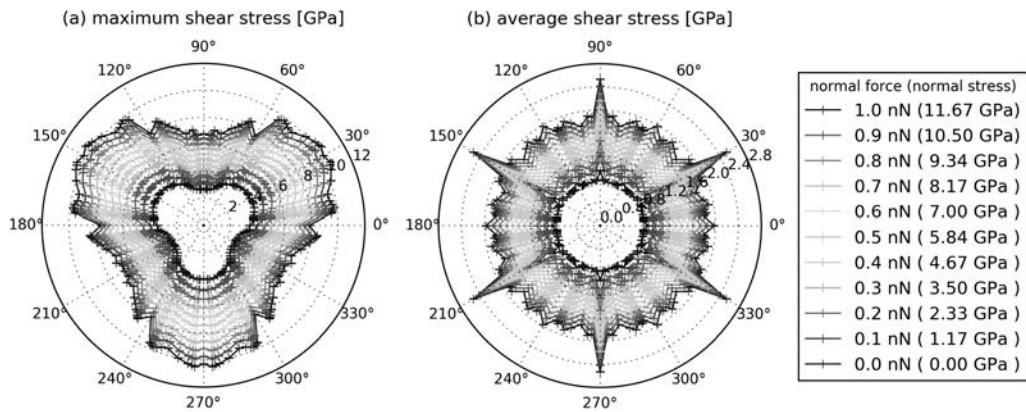
PES により結晶構造がせん断により変化したときのエネルギー変化を定量的に求めることが可能となる。一定垂直荷重 f_{normal} における摩擦力 f_{shear} は

$$f_{shear} = \frac{\partial}{\partial x} PE(x, f_{normal}) \quad (4)$$

で求められる。ここで $PE(x, f_{normal})$ はあるすべり経路を指定したときの変位に対するポテンシャルエネルギーの変化を表す。このうち、 f_{shear} の最大値を最大摩擦力、 f_{shear} の正の値の平均値を平均摩擦力と定義する。これらを用いて、摩擦力のすべり方向依存性、および非直線経路について考察を行った。

4. Brucite におけるすべり方向依存性

本研究では brucite の γ 角に対応する 120° を 48 方向に分割し、それぞれの方向に対して最大摩擦力および平均摩擦力を求めた。せん断経路は直線を仮定、周期境界条件を満たすよう経路を設定している。その結果を第 3 図に示す。



第3図：すべり方向による摩擦力の変化。

最大摩擦力(a)と平均摩擦力(b)の方位依存性を示した。ただし摩擦力を brucite の単位格子の底面積で割ることによりせん断応力で示している。ここでは計算した 120° の範囲を 360° に拡張して表示している。

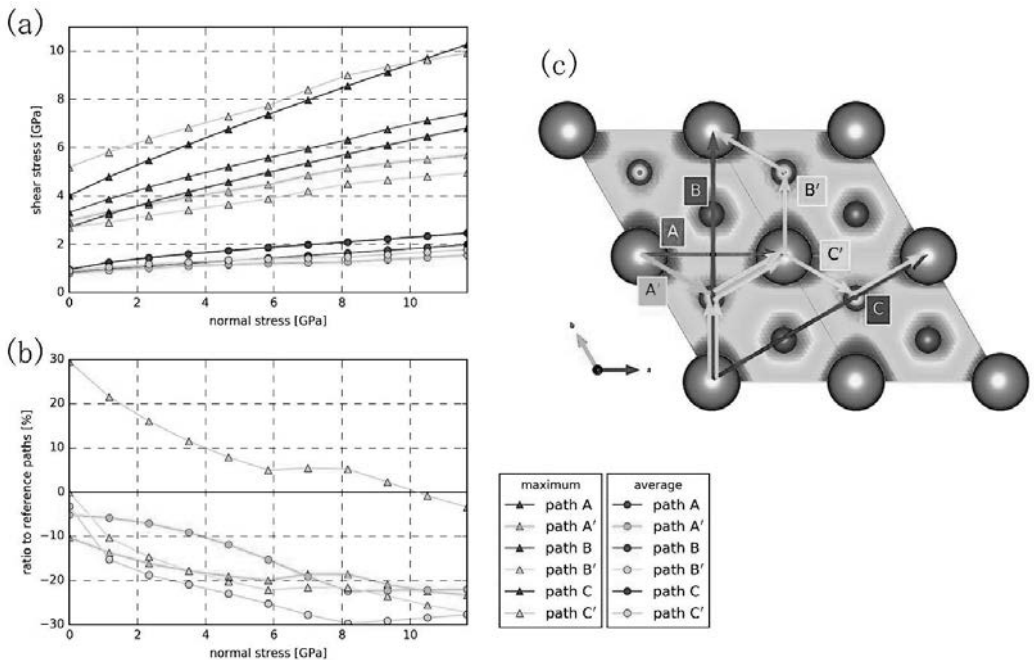
最大摩擦力の結果では、30° 付近で高い摩擦力、0° 及び 60° 付近で中間の摩擦力、90° 付近で低い摩擦力を示すことが分かった。これは 30° 方向の場合 PES の極大点を登るために大きな摩擦力が必要になるのに対し、90° 方向の場合、PES の極小点を最初に登るため、そののちの極大点への勾配が小さくなることにより、低い摩擦力が得られている。

平均摩擦力の結果では 30° 及び 90° を除いて概ね一定の摩擦力が得られた。30° および 90° では PES の極大点を通るため、局所的に高い摩擦力を示している。

最大摩擦力が方位依存性を示すのに対し、平均摩擦力が方位依存性をほとんど示さないことにより、層状鉱物の摩擦が天然の断層の運動の中で、非連続的な運動を示すか連続的な運動を示すかによって考察すべき摩擦力が変わってくることが予想され、仮に brucite が非連続的な運動を示す場合、せん断方向が 90° の方向を向いている鉱物粒子が選択的にすべる可能性が示唆され、マクロな運動が低い摩擦力を示すせん断方向の摩擦特性に依存する可能性がある。

5. 非直線経路

前章では直線経路の方位依存性を見たが、本章では直線経路と非直線経路を比較する。せん断面全体での PES を計算したことにより、PES の極小点を通るようなエネルギー的に安定な非直線すべり経路を考察することが可能である。今回簡単のため、第4図に示した6種類のすべり経路について考察する。直線経路と非直線経路を比較するにあたり、本研究では直線経路の方向を力の向きとし、非直線経路のすべり方向と内積をとることによって非直線経路を直線経路に投影して、エネルギー変化とその傾きから摩擦力を比較した。その結果、最大摩擦力では経路CとC'では直線経路Cの方が低い摩擦力でせん断可能であることを除き、非直線経路の方が低い摩擦力でせん断可能であることが分かった。また経路C'も垂直応力が 10GPa を超えると非直線経路の方がより効率的であることも示された。平均摩擦力ではすべての経路において非直線経路の方が低い摩擦力ですべることが可能であることが分かった。これらの結果は固体潤滑剤の研究においても示唆されており(Matsushita et al., 2005), 層状鉱物の摩擦に関しても非直線経路が摩擦係数を低くする要因の一つであることが示唆される。



第 4 図：直線経路と非直線経路の比較。

垂直応力と最大せん断応力(最大摩擦力を brucite の底面積で割ったもの)及び平均せん断応力との関係(a)。非直線経路と直線経路との比を表したもの。非直線経路の方が直線経路より低いせん断応力でせん断可能であることを示している(b)。本研究で対象にした 6 種類のすべり経路(c)。

6. まとめ

本研究では層状鉱物を対象に層間のナノスケール摩擦を構造変化に伴うエネルギー変化から摩擦特性を見積もる手法について検討した。水酸化マグネシウムの brucite の(0001)面を例に、せん断面上でのポテンシャルエネルギーの変化を計算し PES を求め、すべり経路を決定したうえで変位微分を取ることで摩擦力を見積もることが可能であることを示した。これらから最大摩擦力は方位依存性を持ち、平均摩擦力は方位依存性がほとんどなく、非直線すべり経路が直線経路よりも効率的であるという摩擦特性を得ることができた。今後実験との比較などにより、層状鉱物のせん断が連続か非連続かなどを検討する必要があるが、本研究による手法をほかの層状鉱物に適用し摩擦特性を求めることにより、断層の挙動の理解を断層物質から行うことが可能になると期待される。

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 28 年度後期及び平成 29 年度前期課題、学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点(JHPCN)「萌芽型研究課題」EX1633 及び EX17303 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

- Byerlee, J. (1978). Friction of rocks. *Pure Appl. Geophys.*, *116*(4-5), 615-626.
doi:10.1007/BF00876528
- Chester, F. M., Rowe, C., Ujiie, K., Kirkpatrick, J., Regalla, C., Remitti, F., ... Toczko, S. (2013). Structure and Composition of the Plate-Boundary Slip Zone for the 2011 Tohoku-Oki Earthquake. *Science*, *342*(6163), 1208-1211. doi:10.1126/science.1243719
- Garrity, K. F., Bennett, J. W., Rabe, K. M., & Vanderbilt, D. (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, *81*, 446-452.
doi: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*(39), 395502. doi: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*(15), 1787-1799. doi:10.1002/jcc.20495
- Kawai, K., Sakuma, H., Katayama, I., & Tamura, K. (2015). Frictional characteristics of single and polycrystalline muscovite and influence of fluid chemistry. *J. Geophys. Res. : Solid Earth*, *120*(9), 6209-6218. doi:10.1002/2015JB012286
- Matsushita, K., Matsukawa, H., & Sasaki, N. (2005). Atomic scale friction between clean graphite surfaces. *Solid State Commun.*, *136*(1), 51-55. doi:10.1016/j.ssc.2005.05.052
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, *13*(12), 5188-5192. doi: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*(B3), B03401. doi:10.1029/2003JB002582
- Okuda, H., Kawai, K., & Sakuma, H. (2019). First-principles Investigation of Frictional Characteristics of Brucite: An Application to Its Macroscopic Frictional Characteristics. *J. Geophys. Res. : Solid Earth*, *124*(10), 10423-10443.
doi:10.1029/2019JB017740
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, *77*(18), 3865-3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Sakuma, H., & Suehara, S. (2015). Interlayer bonding energy of layered minerals: Implication for the relationship with friction coefficient. *J. Geophys. Res. : Solid Earth*, *120*(4), 2212-2219. doi:10.1002/2015JB011900
- Zhong, W., & Tománek, D. (1990). First-principles theory of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, *64*(25), 3054-3057. doi:10.1103/PhysRevLett.64.3054