

面内空孔が層状鉱物の原子スケールの摩擦特性へ与える影響

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

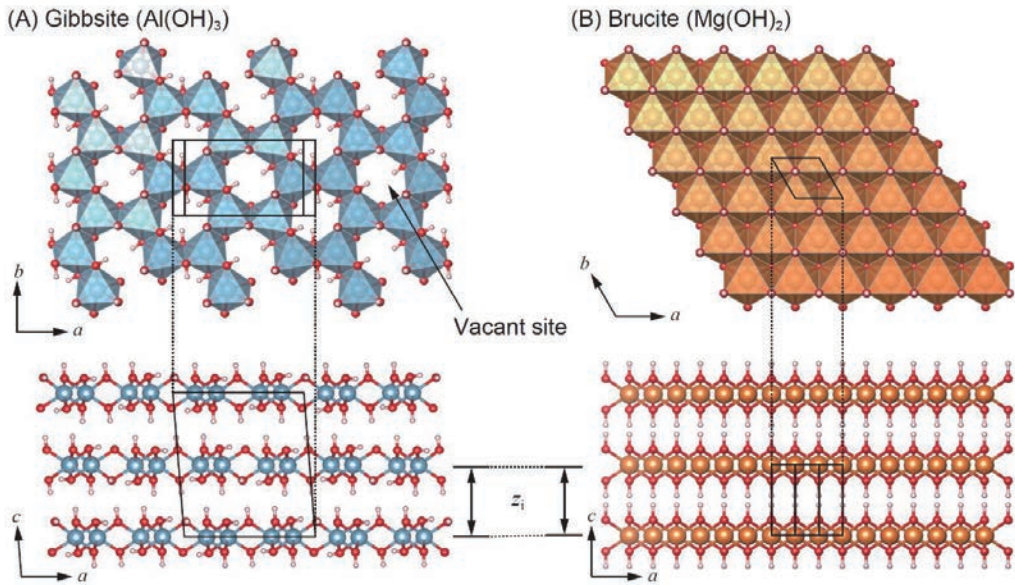
1. はじめに

地震は断層における剪断現象であり、断層がどのように滑るか、すなわち断層の摩擦特性の理解は地震発生プロセスの理解に重要である。天然の断層では結晶構造が層状である層状鉱物が多く存在することが知られる。層状鉱物はその他の一般的な岩石に比べて低い摩擦係数を示すことが実験的に知られており (Byerlee, 1978), 2011 年の東北地方太平洋沖地震で活動した日本海溝のプレート境界断層には層状鉱物の一つであるスメクタイトが多く含まれていることが地震時の巨大な滑りに貢献した可能性が指摘されている (Chester et al., 2013)。また層状鉱物の摩擦係数は物質によって異なることが知られており (Moore & Lockner, 2004; Sakuma & Suehara, 2015), 層状鉱物の低くかつ多様な摩擦係数がどのような物理背景によって決定されているかを明らかにすることは天然の断層挙動の理解に重要である。これまでの研究から、層状鉱物の層間における原子スケール摩擦に着目することによっていくつかの層状鉱物の摩擦係数が理論的に求められる可能性が指摘されてきたが (Sakuma et al., 2018; Okuda et al., 2019), この手法が断層物質のような粉体の集合体の摩擦に適用可能かを知るためにさらなる研究が求められていた (Sakuma et al., 2020)。そこで本研究では結晶構造に近いが摩擦係数の異なる二つの層状鉱物 - brucite と gibbsite - の原子スケール摩擦を計算し、結晶構造が原子スケール摩擦へ与える影響を調べた。

2. 対象物質・計算手法

本研究では単位格子当たりの原子数が比較的少ない水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の層状鉱物 brucite および水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の層状鉱物 gibbsite を用いた。Gibbsite は層内に空孔が存在する一方で brucite は層内に空孔は存在しない (図 1)。実験で得られた摩擦係数は gibbsite が 0.8 であるのに対し brucite は 0.4 と低いことが知られる (Moore & Lockner, 2004)。なお brucite の計算結果は Okuda et al. (2019) で報告したものである。

層状鉱物の原子スケール摩擦は、隣り合う層同士の相対的な変形 x に伴うポテンシャルエネルギー変化 $V(x)$ の空間微分から記述される (Zhong & Tománek, 1990)。本研究では約 0.3 Å 刻みで (001) 面上での変形および異なる層間距離を再現し、その際の安定な原子配置および $V(x)$ を計算した (gibbsite では合計 7,888 点)。 $V(x)$ は第一原理電子状態計算ソフトウェア Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009) を用いて密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算により求めた。交換相関汎関数には PBE (Perdew et al., 1996), van der Waals 力の補正には DFT-D2 法 (Grimme, 2006), 擬ポテンシャルには GBRV pseudopotential (Garrity et al., 2014), カットオフエネルギーは 40.0 Ry を波動関数に, 320.0 Ry を電子密度に対して採用, K 点メッシュ (Monkhorst & Pack, 1976) は $6 \times 6 \times 4$, エネルギーの収束条件には 0.01 mRy, 力の収束条件には 0.1 mRy/Bohr を用いた。本研究では東京大学情報基盤センターの Reedbush-U システムを主に用い, 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。



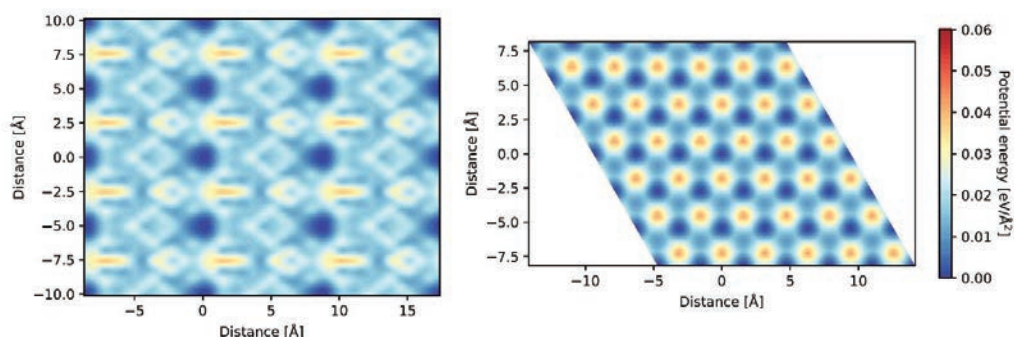
第 1 図: Gibbsite および brucite の結晶構造。

Gibbsite には空孔 (vacant site) が存在するが brucite には存在しない。空孔の存在以外は二つの鉱物の結晶構造は非常に似ているが、室内実験で得られる摩擦係数は異なる。

3. 計算結果

図 2 に gibbsite と brucite のポテンシャルエネルギー変化 $V(x)$ の結果を示す。Gibbsite も brucite も、計算した二層のうち上の層から下向きに出ている OH 基と、下の層から上向きに出ている OH 基の距離が近くなる点においてポテンシャルエネルギーが高くなることが明らかとなった。また gibbsite に関しては、OH 基の一部が層と平行に寝ているため、上下の層の OH 基が近くなる頻度が brucite に比べて低く、ポテンシャルエネルギーが高くなる間隔が brucite よりも長いことも見られた。OH 基の一部が寝る現象は面に空孔が存在することが理由であり、そのため空孔の存在は原子スケールにおける剪断に伴うポテンシャルエネルギー変化を「ならす」効果がある。

得られたポテンシャルエネルギー変化から原子スケールの摩擦特性の計算を行った。Brucite に比べて「ならさ」れている gibbsite のポテンシャルエネルギー変化の空間微分を計算すると、原子スケールにおける gibbsite の剪断応力は brucite のおよそ半分であることが計算された。この原子スケールの剪断応力を室内実験で得られる摩擦係数と比較するためには、物質の降伏強度の情報が必要である (Sakuma et al., 2018)。先行研究の値を用いて gibbsite の摩擦係数を求めると 0.4 程度であり、brucite より少し高い結果が得られた (brucite は 0.3 程度)。一方で室内実験における gibbsite の摩擦係数は 0.8 程度であり、理論と実験結果は整合的ではなかった。これは本研究が単結晶の変形を再現しているのに対し、実験は粉末の集合体で行われたものであり、粉体の相互作用も摩擦係数に大きな影響を及ぼしているということを示している。



第2図: Gibbsite および brucite のポテンシャルエネルギー変化。

左図が gibbsite のポテンシャルエネルギー変化, 右図が brucite のものである。垂直応力 2.5 GPa を仮定。ポテンシャルエネルギーが高い点では上下の層から出ている OH 基同士の距離が近くなっている。

4. まとめと今後の展望

本研究の結果は理論計算と実験の間にまだ差があることを明確にした。これはおそらく粉体の相互作用によるものであり, 本研究のような原子スケールと室内実験のスケールの間をつなぐメソスケールの計算が将来必要になると考えられる。一方で原子スケールの摩擦特性は原子配置に大きく影響を受けており, メソスケールの物性にも影響を及ぼしていると予想されるため, 今回得られた結果は将来のスケールアップに向けた研究の基礎となるものと期待される。

謝 辞

本研究は東京大学情報基盤センターの Reebush-U システムを用い, 東京大学情報センター「若手・女性利用者推薦」平成 30 年度後期課題および 2019 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」EX18323 および EX19302 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 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 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, 615-626.
- 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, 1208-1211.
- Garrity, K. F., Bennett, J. W., Rabe, K. M., & Vanderbilt, D. (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 81, 446-452.
- 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.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27, 1787-1799.
- Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations.

- Phys. Rev. B, 13, 5188-5192.
- 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.
- 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, 10423-10443.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868.
- Sakuma, H., Kawai, K., Katayama, I., & Suehara, S. (2018). What is the origin of macroscopic friction? *Sci. Adv.*, 4, eaav2268.
- Sakuma, H., Kawai, K., & Kogure, T. (2020). Interlayer energy of pyrophyllite: Implication for macroscopic friction. *Am. Min.*, 105, 1204-1211.
- 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.
- Zhong, W. & Tománek, D. (1990). First-principles theory of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 64, 3054-3057.