C33

固体超潤滑機構の再考

Clarification of Solid Superlubricity Mechanism

佐賀大・理工（正）張　波

Bo Zhang

Saga University

1.　はじめに

すべり摩擦係数が 0.01 以下の超潤滑は Martin[1)]が超真空中の MoS_2 に対して測定に成功したことを皮切りに，DLC[2)]，CN x [3)]等の炭素系材料に対しても次々と発表された．層状構造を持つ MoS_2 や黒鉛が低摩擦に寄与することは知られているが，超潤滑になることは予測していない．超潤滑の機構は依然として不明である．

本研究は，摩擦は発熱することに起因することを発見し，固体の超潤滑理論を構築した．

2.　固体の比熱

固体の熱エネルギーは格子振動としてあらわれ，格子の振動はフォノンである．フォノンは次の Schrödinger 方程式で記述される．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i}\frac{\partial^2}{\partial\vec{r}_i^2}+\sum_{j\neq i}U(\vec{r}_i-\vec{r}_j)\right]\psi_i=E_i\psi_i \qquad i=1,2,\cdots \tag{1}$$

ここで，$\hbar$は Planck 定数，ψ_iは原子の波動関数，E_iは次式で表す個々の原子の Hamiltonian 関数である．

$$\frac{p_i^2}{2m_i}+\sum_{j\neq i}U(\vec{r}_i-\vec{r}_j)=E_i \qquad i=1,2,\cdots \tag{2}$$

例えば，単純な *m-k* 系に対して式（1）を適用すると，次の Hamiltonian 関数が得られる．

$$E_i=\left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad i=0,1,2,\cdots, \tag{3}$$

ここで，ωは通常の角振動周波数であり，次式で求まる．

$$\omega=\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{4}$$

$\hbar\omega/2$はフォノンの基底エネルギーである．フォノンは量子であり，連続エネルギーを有しなく，間隔$\hbar\omega$の分散エネルギーをしか有しえない．

一方，Newton 力学の *m-k* 系では系のエネルギーE は次式で与えられる．

$$E=\frac{1}{2}kA^2=\frac{1}{2}m(A\omega)^2 \tag{5}$$

振幅 A が連続であるため，系のエネルギーE も連続的である．量子系同士間でエネルギーを受授するとき，比較が可能であるため，特に問題はないが，量子系に対して，連続的に仕事をするときに奇妙なことが起こる．つまり，例えば，仕事 W を次式で表する量子エネルギー状態の中間値で中断するとき

$$\left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega<W<\left(i+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega \tag{6}$$

量子が高いエネルギー状態に遷移できず，仕事が余ってしまう．余った仕事の行き場は分からない．ただし，量子系を励起するために，仕事が量子エネルギーに達する必要であることは量子系同士間と変わらない．量子系において，仕事も量子化される．

多量子系において，次の Plank の分布関数が支配する．

$$\langle n\rangle=\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k_BT}\right)-1} \tag{7}$$

ここで，$\langle n\rangle$は平均状態である．仕事が多量子系の最大量子エネルギーに達していない場合，Plank 分布が維持できないため，量子仕事が多量子系の最大量子エネルギーに等しい．

固体の最大量子エネルギーε_{mx}は Debye エネルギーε_Dとして定義される．

$$\varepsilon_{mx}=\varepsilon_D=k_B\theta_D=\hbar\omega_D \tag{8}$$

ここで，k_Bは Boltzmann 定数，θ_Dは Debye 温度，ω_Dは Debye 振動周波数である．Debye 温度はよく研究されている．次には Debye 温度から他の Debye 物性を算出することにする．

3. 固体の超潤滑機構

摩擦はすべり仕事を熱エネルギーに変わる過程である．すべり仕事が熱エネルギーに変えることができなければ，摩擦はゼロになり，超潤滑が発生する．すべり仕事が固体の量子仕事より小さければ，すべり仕事は熱エネルギーに変わることなく，ゼロ摩擦になる．

格子当たりのすべり仕事ε_sは次式で求まる．

$$\varepsilon_s = \tau_s A_l a_s \tag{9}$$

ここで，τ_sはすべり応力，A_lはすべり格子面積，a_sはすべり格子距離である．従って，超潤滑の条件は次式である．

$$\varepsilon_s < \varepsilon_D \tag{10}$$

また，滑り格子面が辺の長さaの正方形であると仮定すると，次の Debye 応力を算出できる．

$$\tau_D = \frac{\varepsilon_D}{a^3} \tag{11}$$

Table 1 に幾つかの単体固体の Debye 物性を硬さと一緒に示す．Table 1 より，黒鉛がダイヤモンドより Debye 温度（Debye エネルギー）が低いものの，Debye 応力は 2.5 倍も高いことが注目に値する．これは黒鉛のすべり面格子定数（2.4 Å)がダイヤモンド（3.567 Å)より小さいからである．従って，黒鉛のすべり面における低いせん断強度を合わせて考えると，黒鉛はダイヤモンドより遥かに超潤滑が発生しやすいことが分かる．一方，超潤滑効果が期待される同じ炭族のケイ素は高めの Debye 温度を有するが，格子定数が大きいため Debye 応力は極めて小さい．

Table 2 によく使用されるいくつかの複合硬質材料の Debye 物性を示す．中では cBN が最も高い Debye 温度を示すが，Si_3N_4 は最も高い Debye 応力を有する．一方，超潤滑がよく見られる SiC は Debye 応力が MoS_2 よりも低い．MoS_2 はすべり面のせん断強度が極めて低いため，Debye 応力が低くても超潤滑が容易に発生することが予測できる．

4. おわりに

摩擦は発熱することに起因し，発熱しないように滑れば超潤滑ができる．超潤滑の条件としてはすべり仕事が固体表面の量子仕事を超えないことである．黒鉛は列挙した材料の中で格段高い Debye 応力を示す．よく使用されている硬質材料の Debye 応力は大体同じ程度である．MoS_2 は Debye 応力が低いが，すべり面のせん断強度が低いため，他の硬質材料よりも超潤滑が発生しやすい．

Table 1 Debye stresses of solids.

Solids	θ_D (K) [4]	ω_D (10^{14}rad/s)	τ_D (MPa)	H_V (MPa) [5]
W	400	0.5237	175	3430
Cu	343	0.4490	100	369
Ni	450	0.5891	142	638
Diamond	2,230	2.9194	678	>13000
Graphite [6]	1,560	2.0423	1558 (*a*=2.4 Å)	-
Ge	374	0.4896	29	-
Si	645	0.8444	56	-

Table 2 Debye stresses of compounds.

Materials	θ_D (K)	*a* (Å)	ω_D (10^{14}rad/s)	τ_D (MPa)
β-Si_3N_4 [11]	955	2.91	1.2502	535
AlN [11]	940	3.11	1.2306	431
AlN [12]	971	3.11	1.2712	446
cBN [10]	1,620	3.60	2.1208	479
SiC [13]	1,195	4.30	1.5644	208
MoS_2 [14]	600	3.10	0.7855	278

文献

1) J. M. Martin, C. Donnet, and Th. Le Mogne, Physical Review B, 48 (14) (1993), 10583
2) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, G. Fenske, J Vac Sci Technol, A18 (2000), 1987.
3) K. Adachi, T. Wakabayashi, K. Kato, Proc the 31th Leeds-lyon Symp on Trib, D. Dowson et al., Elsevier Science (2005), 673.
4) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (8th ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley \& Sons. ISBN 978-0471415268 (2005).
5) https://en.wikipedia.org/wiki/, 2023.
6) T. Tohei, A. Kuwabara, F. Oba and I. Tanaka, Phys Rev B **73**(6): 064304 (2006).