

9706 食塩結晶の表面自由エネルギー

助成研究者：新藤 斎 (中央大学 理工学部)
 共同研究者：岩田 陽明 (中央大学 大学院理工学研究科)
 下神 耕造 (中央大学 大学院理工学研究科)

固体の表面エネルギーは結晶の安定な形を知るために必要なデータであるが、実験的に求めるのが難しく、データが一致しない。本研究では接触角測定の方法を試した。固体と液体との接触角は、図1に示すように3つの表面張力、界面張力の釣り合いにより定まる。表面張力を分散力成分 γ^d 、極性成分 γ^p 及び水素結合成分 γ^h の和で表し、固体と液体の接着仕事 W_{SL} について

$$W_{SL}/2 = (\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_L^d}) + (\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p}) + (\sqrt{\gamma_s^h}\sqrt{\gamma_L^h})$$

のような加成性が成り立つとすれば、 W_{SL} は接触角と

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta_{SL})$$

のような関係があるので、3つの異なった液体について実験すれば γ_s の各成分が計算できることになる¹⁾。実際のデータを図2に示す。アルコールと親和性のあるNaCl(110)でグリコールとの接触角が小さくなるなど、うなずける点もあるが、極性な(111)面で極性の高いヨウ化メチレンが大きな接触角を持つなど、矛盾する点もある。強い極性のため液体表面の構造が普通と変わってしまうためと思われる。したがって、接触角は固体と液体の親和性の定性的な比較にはよいが、表面エネルギーの決定には信頼性が高くない。

表面エネルギーの高い微斜面がどのように平坦面が変わっていくかを調べるため、飽和食塩水中でNaCl(001)表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った²⁾。単原子ステップの速い成長におけるわずかな遅れが隅の特異点を作り、それがさらに多段の特異点に成長する様子が観察された。その機構を表面のイオン吸着サイトの簡単なモデルで説明する。塩はステップ上段から円弧状の極性なステップを流れ下り、特異点近傍に束ねられた非極性のステップ群の下部に吸着して新たな原子層を生み出すことが分かった。

- 文献 1) 北崎寧昭、畑敏雄、日本接着学会誌、8、131(1972)
 2) H. Shindo and M. Ohashi, Appl. Phys. 66A, S487 (1998).

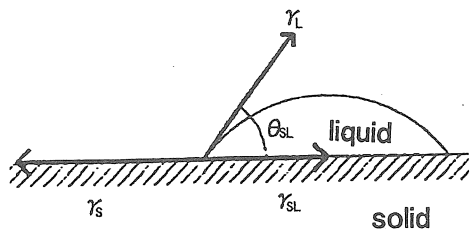


図1. 表面張力と接触角.

θ_{SL} は3つの力の釣り合いで決まる

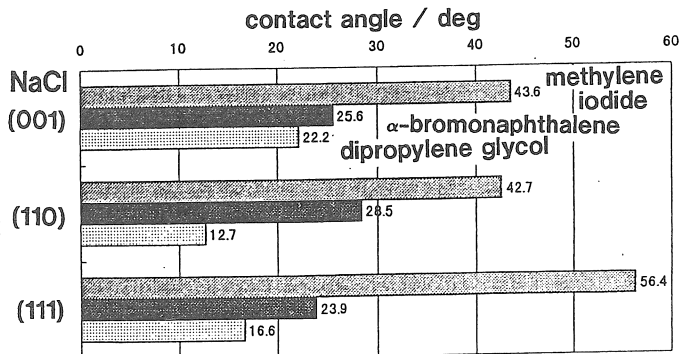


図2. NaCl結晶面の接触角の測定値

9706 食塩結晶の表面自由エネルギー

助成研究者：新藤 齋 (中央大学 理工学部)
共同研究者：岩田 陽明 (中央大学 大学院理工学研究科)
下神 耕造 (中央大学 大学院理工学研究科)

1. 研究目的

食塩結晶粒子の形を制御することは、食塩の流動性を高めたり、耐湿度特性を改善したりする上で重要である。結晶形の制御は、添加物により特定の面の成長を阻害するなど、速度的な調節により行われるが、議論の出発点は平衡状態における結晶の形、すなわち「平衡形」である。基本的な結晶面の表面エネルギーが与えられていれば、Wulffの定理を用いて平衡形を作図により求めることができる^{1, 2)}。問題は、固体の表面エネルギー γ を実測するうまい方法がなく、使えるデータがほとんどないことである。液体の場合は表面が自由に形を変えることができるので、常に全表面エネルギーが最小の形に落ち着くことになり、さまざまな方法で γ の測定ができる³⁾。しかし、固体では原子の動きが周囲の原子により大きく制約されており、必ずしも最安定の形にならないのである。

固体の γ を求めるための方法としては、原子間ポテンシャルからの理論計算⁴⁾、劈開仕事の測定⁵⁾、微粒子の溶解熱の測定⁶⁾などが行われているが、方法により結果は大きく異なり、NaCl(100)についても値は $77-381\text{ mJ/m}^2$ の範囲でばらつく。したがって、どの方法が信頼に値するのか判定が困難である。

固体と液体との接触角の測定は、比較的簡便な方法でありながら表面最外層の状態に敏感であることが知られている。固体と液体の界面エネルギーについていくつかの仮定を置けば、この方法でも固体の表面エネルギーが求まる。北崎、畑の提案した方法⁷⁾によれば、表面張力の分散力成分、極性力成分、水素結合成分の異なる3種類の液体との接触角測定により固体の表面エネルギーの各成分を算出することができる。この方法により、さまざまな高分子固体の表面エネルギーが求められている。他の物質系について同じ方法が適用できるかどうかは未知数であるが、原理的には可能なはずである。本研究では接触角法によりイオン結晶の表面エネルギーを行い、本方法の適用可能性を調べる。ミラー指数の異なる面の間の比較、異なる物質の間の比較を行う。表面エネルギーの評価法としての地位が未だ定まっていないので、その限界を探る意味は大きい。

ところで、平衡形は表面エネルギー最低の形ではあるが、実際に平衡形にない結晶がどのような過程を経て平衡形に近づいて行くかはまた別問題である。実際の結晶成長にあつてはその動的過程の方が重要であろう。そこで、安定なNaCl(001)面からわずかに傾いた面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、平坦化の微視的過程を明らかにする。

2. 研究方法

接触角の測定は協和界面 (株) 製のCA-X型接触角計を用いる。接触角とはFig.1のように液体が固体と接しているときの θ_{SL} のことである。この角度は固体の表面張力 γ_s 、液体と固体の界面張力 γ_{SL} 及び液体の表面張力 γ_L の水平成分の釣り合い、すなわち

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta_{SL} + \gamma_{SL} \quad (\text{式1})$$

によって定まっている。 γ_L については分かっているので、 γ_{SL} を γ_s 、 γ_L で記述する関係式が与えられれば γ_s を計算により求めることができる。ここで、北崎、畑¹⁾の提案する拡張Fowkes法を用いる。Fowkes法では物質S及びLの表面エネルギー γ_s 、 γ_L の分散力 (dispersion) 成分を γ_s^d 、 γ_L^d としたとき、両物質間の表面エネルギー γ_{SL} が

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}$$

あるいは物質S, Lの接着仕事 W_{SL} を用いて

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}$$

であらわされるという近似である。

拡張Fowkes法では、表面エネルギーを分散力成分+極性力 (polarization) +水素結合成分 (hydrogen bond) の3成分に分け、同じ成分どうしの相互作用を足し合わせて全接着仕事になるという近似である。すなわち、

$$W_{SL}/2 = (\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}) + (\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}) + (\sqrt{\gamma_s^h \gamma_L^h}) \quad (\text{式2})$$

となる。ここで、 W_{SL} については接触角に関する (式1) を用いて、

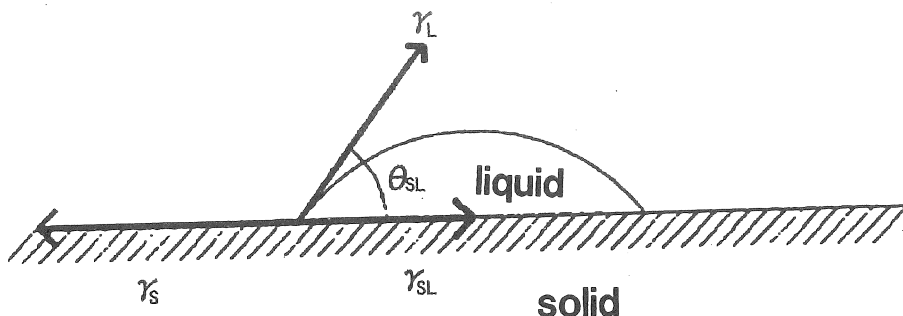


Fig.1 Contact angle and surface energy.

$$W_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{sL})$$

のように求められる。したがって、 γ_L の3成分が求められており、その比率の異なる3つの液体を用いて接触角を測定すれば、3元連立方程式(式2)を解いて固体の表面張力の各成分を求めることができる。

基本的にはFig. 2に示したNaCl(001)、(110)、(111)面の比較を行うが、(001)面以外は劈開できないので、切断、研磨により面出ししなければならない。したがって、試料表面の前処理等の効果も検討する必要がある。参照試料として、Fig. 3に示した硬石膏の劈開面についても測定を行う。この結晶については図に示した3面すべてについて劈開が可能であり、それぞれ構造的な特徴を持つ。また、水に対する溶解度がかなり小さいので、NaClに比べて水分に対して安定である。

微斜面のAFM測定については海水誌⁹⁾などでも述べたので省略する。実験は液中AFMセル中で行った。変化の速度を抑えるため、食塩飽和水溶液中で実験を行う。表面と溶液はほぼ平衡にあるわけだが、それは表面の静止を意味しない。イオンの吸着、脱着の両方がバランスしているというだけで、実際表面で活発な塩の動きが見られる。

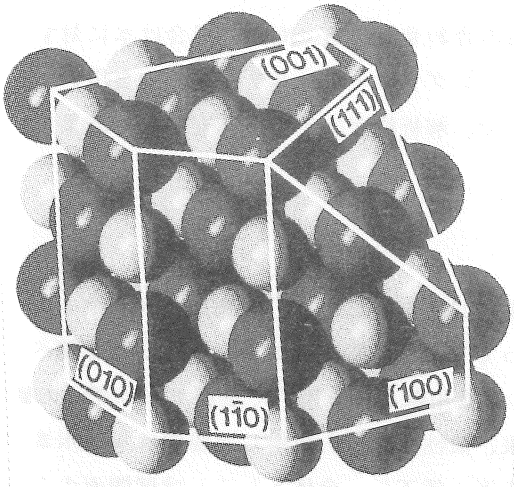


Fig. 2 Low index surfaces of NaCl crystal. Only {100} faces are obtained by cleavage. Other faces were prepared by cut-and-polish.

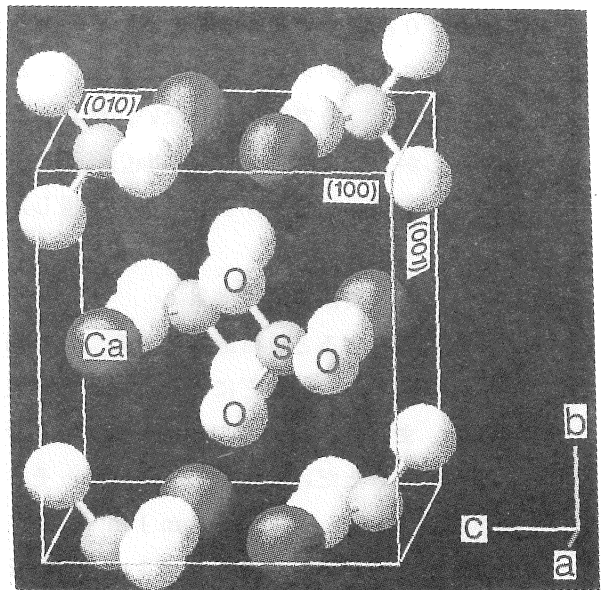


Fig. 3 Low index surfaces of CaSO_4 crystal. All the faces are cleavable.

3. 研究結果と考察

3. 1 表面エネルギーの測定

3. 1. 1 液体試料の選択

液体の選択は、表面エネルギー成分の求められているもので、分散力成分のみのもの(炭化水素など)、分散力+極性力成分のみのもの(極性有機分子)、水素結合成分も含むもの(アルコール類)から一つずつ選ぶのが望ましいが、表面張力の小さい液体では接触角が小さくなりすぎて測定困難な場合が出てくる。できるだけ精度の良くなる組み合わせを選択する。

$$\begin{pmatrix} W_{s1}/2 \\ W_{s2}/2 \\ W_{s3}/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1^d} & \sqrt{\gamma_1^p} & \sqrt{\gamma_1^h} \\ \sqrt{\gamma_2^d} & \sqrt{\gamma_2^p} & \sqrt{\gamma_2^h} \\ \sqrt{\gamma_3^d} & \sqrt{\gamma_3^p} & \sqrt{\gamma_3^h} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_s^d} \\ \sqrt{\gamma_s^p} \\ \sqrt{\gamma_s^h} \end{pmatrix}$$

なる行列の計算により答えを求めるわけだが、精度のよい解析を行うためには、行列式

$$\begin{vmatrix} \sqrt{\gamma_1^d} & \sqrt{\gamma_1^p} & \sqrt{\gamma_1^h} \\ \sqrt{\gamma_2^d} & \sqrt{\gamma_2^p} & \sqrt{\gamma_2^h} \\ \sqrt{\gamma_3^d} & \sqrt{\gamma_3^p} & \sqrt{\gamma_3^h} \end{vmatrix}$$

の値が50程度より大きいことが必要である。この条件を満たす組み合わせとして、 α -プロモナフタレン、ヨウ化メチレン、水の組み合わせがある。NaClの場合は水に対する溶解度が高いので望ましくない。代わりにエチレングリコール、グリセロールを用いてみた。しかし、これらもやはりNaCl表面を侵すので、解析精度は劣るが、安定した結果を与える、ジプロピレングリコールを採用した。

3. 1. 2 表面処理の効果

表面を研磨すると、研磨剤粒子のつける傷により凹凸を生じたり、研磨剤(ダイヤモンド)の分散媒の付着などにより表面状態が変わってしまう可能性がある。その効果を調べるため、まずCaSO₄(010)について水性及び油性の研磨用懸濁液を用いて表面エネルギーの値を、劈開しただけの場合と比較した。その結果、油性懸濁液を使用した場合は γ の水素結合成分が21.2→9.8 mJ m⁻²と1/2程度に低下し、全体として γ は劈開面の76.9 mJ m⁻²に対して62 mJ m⁻²とかなり小さい値を示した。溶媒の成分が残留しているものと思われる。水性懸濁液を用いた場合、極性成分が29.8→35.6 mJ m⁻²と増えたので、全体で5 mJ m⁻²の増加となったが、これは誤差範囲であろう。

イオン結晶の場合水性研磨が望ましいことが分かったが、NaClの場合は油性研磨剤を使わざるを得ない。そこで、NaCl(001)面について、油性研磨後の、溶媒をしみ込ませたガー

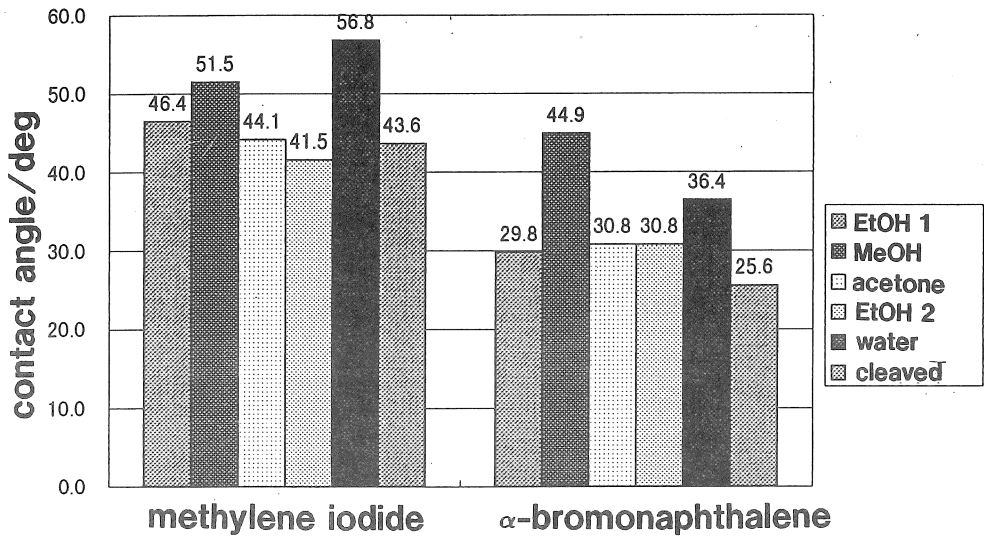


Fig. 4 Contact angles of NaCl(001) surface with methylene iodide and α -bromonaphthalene after final polishing with various solvents.

ぜによる仕上げ研磨の効果を調べた。Fig. 4にさまざまな溶媒で研磨したときの接触角の測定データを示す。劈開面の測定値に近く信頼できるのは、アセトンまたはエタノールによる仕上げ研磨を行った場合である。NaCl(110)、(111)面についてはこの方法を用いることにする。

3. 1. 3 面方位の比較

接触角測定が無機結晶表面の周期配列の違いにどの程度敏感かを調べるため、CaSO₄の3方向の劈開面について接触角を測定した。3つの液体についてFig. 5のような結果が得られた。(001)面は劈開面がかなり凹凸を持つので、結果が一定しなかったが、(100)、(010)については安定したデータが得られた。表面エネルギーの値はTable 1 のようであった。水素結合成分について面方位の違いが顕著である。この成分は固体表面に並ぶ硫酸イオンとグリコールの水酸基の間の結合を表すと考えられる。劈開性の良い(010)面より(100)面の

	γ^d	γ^p	γ^h	γ^{total}	
CaSO ₄ (100)	26.7	30.3	5.7	62.7	mJm ⁻²
(010)	26.1	29.8	21.0	76.9	
(001)	27.4	33.3	19.1	79.8	

Table 1. Surface energy components of low index faces of CaSO₄.

方が γ^h が小さいのが分かる。このことは一見予想に反するようだが、接触角法が表面の局所的な構造をとらえていることを考えれば説明できる。(010)面は平坦性の高い面ではあるが、二つの硫酸イオン列のO原子が重なって一直線に並んだ負電荷の列、Caイオンが比較的密に並んだ正電荷の列が交互に並んだ構造であることを考えれば、アルコールとの強い相互作用は理解できる。(100)面ではS-O結合の向きがそろっていて面全体では水平方向に大きな電気双極子を持つが、液体成分との局所的な相互作用にはあまり効いてこないものと思われる。実際、水溶液中の溶解実験において、我々は(100)面の方が安定であることを見出している⁹⁾。

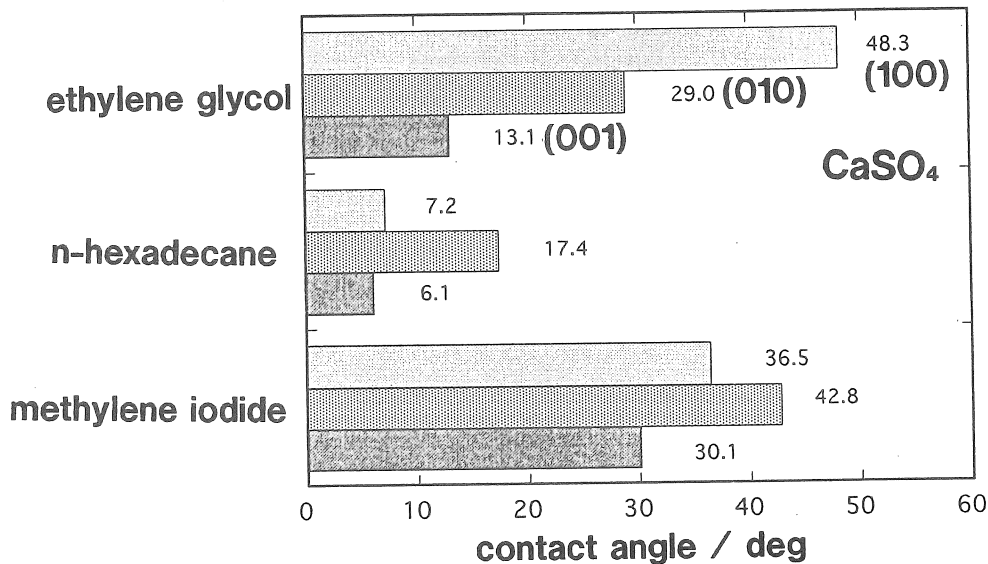


Fig. 5 Contact angles of CaSO₄ (100), (010) and (001) surfaces with three liquids.

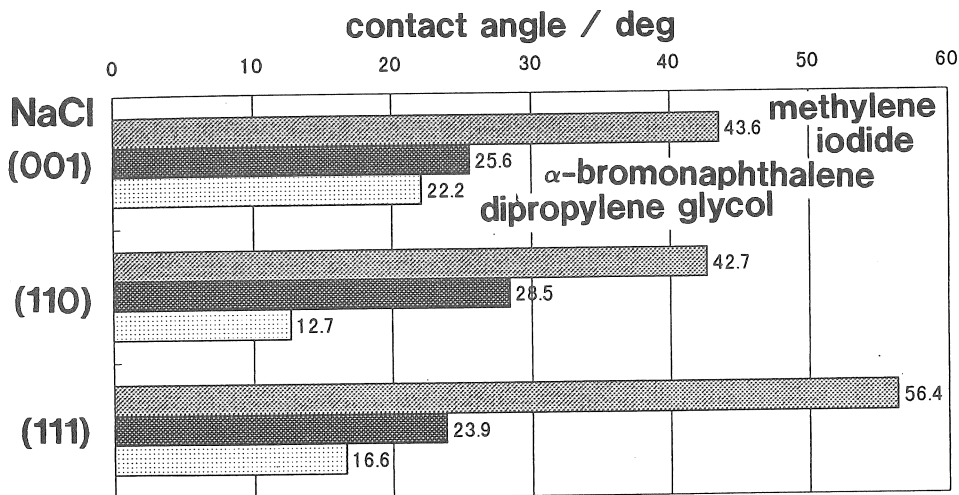


Fig. 6 Contact angles of NaCl (001), (110) and (111) surfaces with three liquids.

面方位による違いが一応議論できることが分かったので、NaClについての測定を行った。その結果をFig. 6に示した。この結果で意外な点は、極性の高いはずの(111)面で、極性成分を多く含む CH_2I_2 との接触角が大きく、引力より反発力が働いているように見えることである。実際、(111)面の表面エネルギーの極性成分を計算すると、当然正であるべき $\sqrt{\gamma_s^p}$ が-2.9と負の値になってしまう。これは表面の汚染などでは説明できない。おそらく式2に示したような γ の加成性が成り立たないのであろう。極性の強い面では、固体との強い相互作用により液体分子の配列が通常とは大きく異なってくるためと考えられる。そうなれば γ の他の成分も変わってくると考えられる。

以前の研究からアルコールとの水素結合が期待される(110)面ではジプロピレングリコールとの接触角が他の面に比べてかなり小さくなっており、親和性があることを示している。しかし、行列計算を行ってみると γ_s^h の値はゼロになってしまう。この液体の γ^h 成分が小さいため、特異的な分子配列により分散成分に以上が生じたとき、その誤差の中に埋もれてしまうのであろう。したがって、イオン結晶のように極性、水素結合性の相互作用が大きいと考えられる場合、式2の近似を用いて γ の成分を計算するのは問題がある。 α -ブROMONAFタレンのように分散成分以外の寄与を無視できる場合にのみ、固体の γ^d の測定が可能である。他の成分については、極性成分、あるいは水素結合成分の大きな液体を用いて接触角を測定し、 γ^p または γ^h の相対的な比較を行うに留めるのが無難であろう。

今回の測定で得られた γ^d の値は、NaCl(001)、(110)、(111)面でそれぞれ40.4, 39.0, 43.5 m J m^{-2} であり、面方位により大きな差はなかった。他の成分では大きな差があるはずだが、今回数値的に求めることはできなかった。

3. 1. 4 岩塩型結晶の表面エネルギー

いくつかの岩塩型結晶につき、(001)面の接触角の測定と表面エネルギーの計算を行った。結果をそれぞれFig. 7, Fig. 8に示す。前節で述べたように、分散成分以外については定量性に問題がある。分散成分について比べた限りでは物質による違いは驚くほど小さい。しかし、これらの物質の違いは極性、水素結合性に強く現れると考えれば、分散成分に差が出ないのもうなずける。実際、劈開の仕事や溶解熱の実験などから求められた表面エネルギーの値はNaCl, LiF, MgOでそれぞれ190-366, 340-350, 1040-1200 m J m^{-2} と桁違いに大きい⁵⁾。残念ながら、いちばん重要な要素が接触角では求められないことになる。

MgOについて、ジプロピレングリコールとの接触角が目立って小さいのは、この結晶面がアルコール類と特異的な相互作用を持つことを示す。接触角の測定は、このように特定の官能基を持つ分子と結晶との親和性の目安として用いるのが適当だと思われる。

3. 2 NaCl(001)微斜面の平坦化の過程

NaClの劈開面は原子レベルで見れば完全に平坦ではなく、飽和水溶液中でも凸部から凹

部への塩の移動が見られる。Fig. 9のAFM像は、図に示した平坦部に右下方の凸部から塩が流れ込むときの様子を示す。単原子のステップは急速に前進するが2原子以上になると極めて遅くなること、結晶軸方向のステップの合わさる直角の角ができること、また、2原子層ステップの下部から新しいステップが湧きだすことなどが観察される。これらのことはFig. 10のモデルで説明できる。

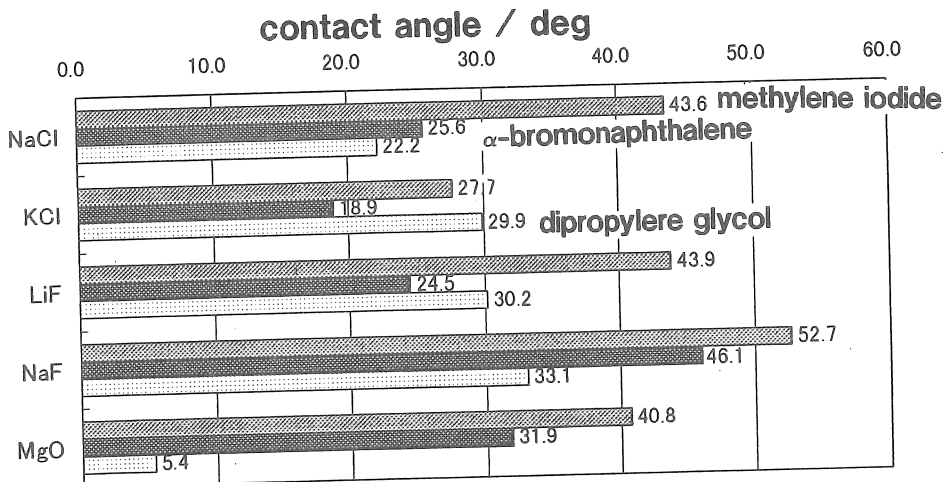


Fig. 7 Contact angles of (001) faces of NaCl-type crystals with three liquids.

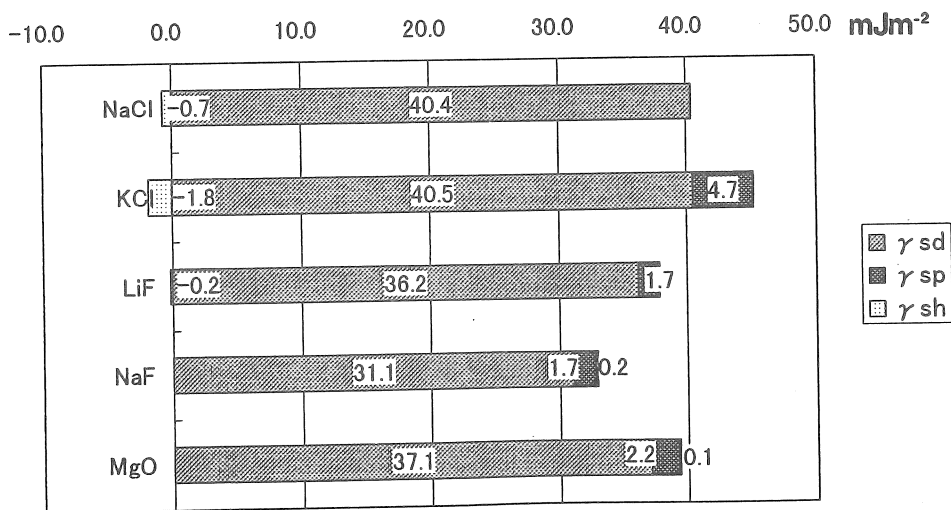
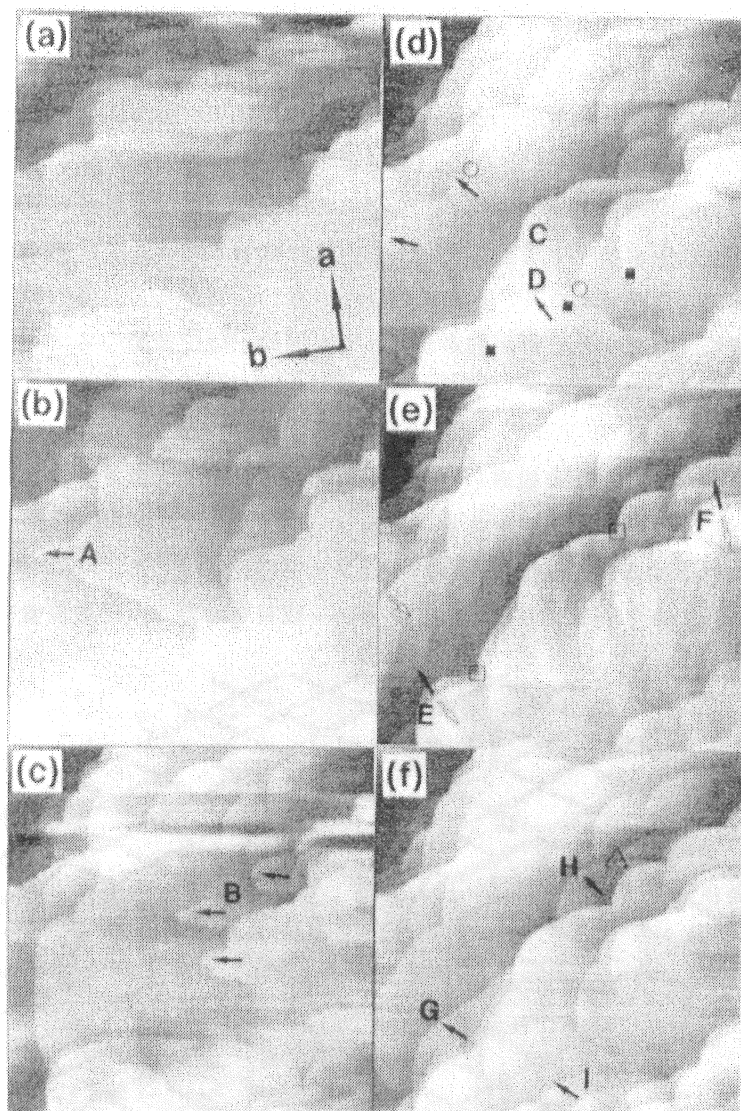


Fig. 8 Surface energy components of NaCl-type crystals calculated from θ_{sl} .

Fig. 9. AFM height images($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) of NaCl(001) in saturated aqueous solution of NaCl: (a)observed 40 min after the solution was introduced into a liquid cell. (b)125s after (a), a random-shaped monatomic step A is advancing to the left. (c)235 s after (b), step A is stabilized as segments of arcs connected at dents



where steps parallel to the a - and b -axes intersect. Monatomic steps B are now advancing to the left. (d) 81s after (c), two of the steps B become parts of a di-atomic step C which is also segmented. The corners on the monatomic steps indicated by \circ are lost in the next frame. The mark \blacksquare indicate positions of screw dislocations. (e) 91s after (d), separation of multi-atomic steps are observed at E and F, where the lower terraces advance (\rightarrow) and the upper terraces retreat (\Rightarrow). Corners on the multi-atomic steps (\square) are much more stable than monatomic ones. (f) 67s after (e), monatomic steps G, H and I are observed to grow out at the bottom of multi-atomic steps. The mark \triangle indicates position of a screw dislocation, which is passed by step H.

Fig. 10ではNaCl(001)上の様々なイオン吸着サイトの静電安定化エネルギーを大ざっぱに比較している。電氣的に極性的なP1 (P2も) サイトは吸着の起こりやすい場所であり、最も速くステップが成長する。相対的に成長の遅れた部分は自然に軸方向に向きがそろい、C1のような隅を作る。その周辺ではステップの前進が遅くなるので、上面を進行してくるステップに追いつかれ2層ステップとなる。2層ステップでは単層の場合と異なり、N2, C2サイトも比較的安定な吸着サイトである。ただし、C2に吸着するイオンは周囲を密に取り囲んだ同種電荷の反発を受けるため、容易には近づけない。だから、一度C2ができるステップの成長は極めて遅くなり、形が固定する。Fig. 9(e), (f)で多層のステップの上段から下段に塩が流れ落ち、新たなステップが生み出されるのが分かる。このことはFig. 11によりはっきりする。

Fig. 11はより傾斜の急な所で観察したAFM像である。ここではステップの極性部分で上段から下段への速い塩の流下が起こり、円弧状の単原子ステップ群が観察される。これらは6-8本(数をnとする)が隅で束ねられ、Cnサイトを作っている。(b)の矢印の所で見られるように、下段の新しいステップはNnサイトから成長を始める。○の位置では両側から

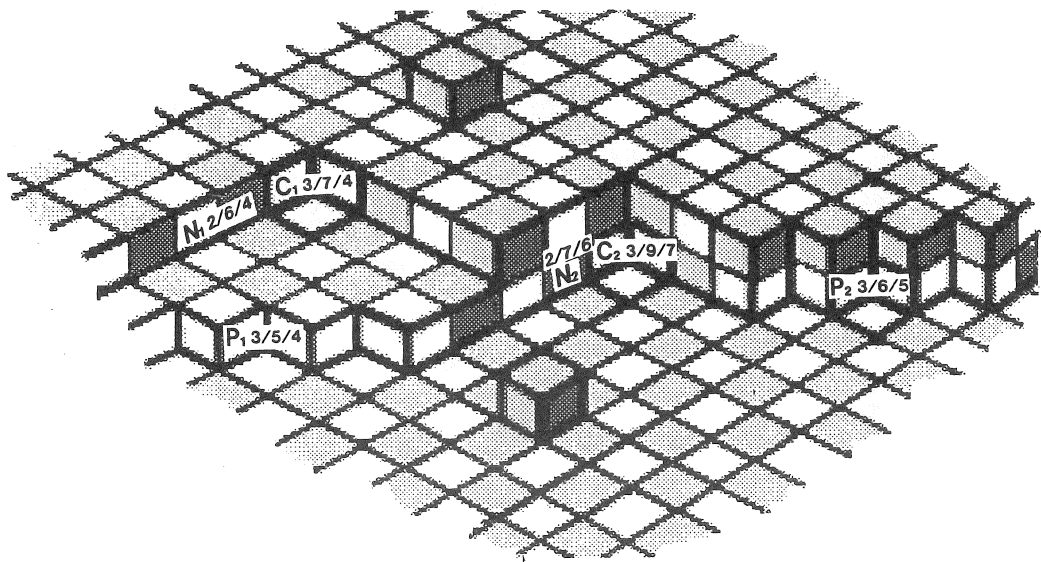


Fig. 10 Model of NaCl(001) surface showing various sites of adsorption. The letters N, P and C indicate non-polar step site, polar step site, and corner site, respectively. Subscripts 1 and 2 indicate heights of the steps. Adsorption energies can be compared by counting numbers of 1-st, 2-nd and 3-rd neighbor ions which will have electrostatic interaction with the ions adsorbing at the sites. The order of adsorption energies at the sites are $P_1(1.774) > P_2(1.644) > C_2(0.677) > N_2(0.514) > C_1(0.360) > N_1(0.067)$. Here, attraction energy between nearest Na and Cl is defined unity.

成長した単原子ステップが合体している。これが新たな弧状ステップに成長し、さらに下段のテラスへ塩を供給するようになるのである。

複数のステップが束ねられる現象(ステップバンチング)は昔から知られており、その機構は不純物の吸着によるステップの成長阻害として説明されてきた。しかし、ここで観察された現象は不純物の存在を仮定しなくても説明できた。成長速度のわずかな揺らぎが自然に増幅されて特異点であるC1サイトを生み、それがC2~Cnサイトへと発展し、ますます安定化されるのである。Fig. 11の位置で斜面の勾配は1/4000程度でごく小さい値である。それなのにこのような速い平坦化が起こっているのは驚きである。実際の食塩製造においても、結晶粒子一個一個の上でこのようなことが起こっているはずである。

4. 今後の課題

接触角法による固体表面エネルギーの測定における課題の一つは極性成分、水素結合成分が分散成分に対して比較的大きく、しかも食塩表面を侵さないような液体試料の開発である。しかし、相互作用が強いほど界面では液体が特異的な構造を持ち、表面エネルギー成分の加成性の近似が成り立たなくなると思われる。したがって、エネルギーを算出して

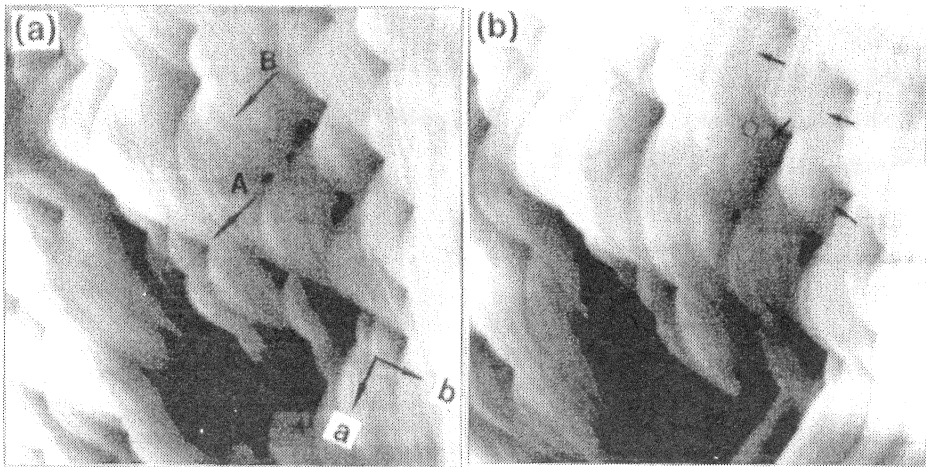


Fig. 11 AFM images ($9.1 \mu\text{m} \times 9.1 \mu\text{m}$) at an inclined part on NaCl(001) in the saturated aqueous solution: (a) observed 110 min. after the solution was introduced. At the corners, 6-8 atoms-high non-polar steps meet making a right angle. The corners are connected mostly by curved, thus, polar monatomic steps, which gradually advance until they get caught by another corner (arrow A). At a locally flat part (arrow B), the monatomic steps are widely separated. (b) observed 65s after (a). Curved monatomic steps grow out at the bottom of the non-polar, multi-atomic steps (short arrows). Two of them joined at the position indicated by \circ .

比較するのではなく、特定の構造を持った液体成分に対して、接触角の値自身で比較する方が実りが多いと思われる。

平坦化の過程のAFM測定は難しい実験ではあったが、有効な知見が得られた。今後、他の低指数面、あるいは晶癖制御用の添加剤を入れたときの影響を調べれば、成長制御の方法をより高度なものにしていくことができる。

文献

- 1) 黒田登志雄著「結晶は生きている」(サイエンス社1984) 4章
- 2) 大川章哉著「結晶成長」(裳華房1992) 9章
- 3) 「新実験化学講座18」(丸善) 2章
- 4) P.W. Tasker, *Phil. Mag. A*, 39, 119 (1979).
- 5) J.J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, 31, 2208 (1960).
- 6) G.C. Benson, H.P. Schreiber, F. van Zeggeren, *Can. J. Chem.*, 34, 1553 (1956).
- 7) 北崎寧昭、畑敏雄、*日本接着学会誌*、8, 131 (1972)
- 8) 新藤齋、*日本海水学会誌*、51, 12 (1997)
- 9) A. Shindo, A. Seo, M. Itasaka, T. Odaki, K. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol.* 14B, 1365 (1996).
- 10) H. Shindo, M. Ohashi, *Appl. Phys.* 66A, S487 (1998).
- 11) 新藤齋、*表面*、36 (5), (1998).

Surface Gibbs Energy of NaCl Measured by Contact Angle Method

Hitoshi Shindo, Kiyoo-aki Iwata and Kozo Shitagami

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Engineering
Chuo University, Tokyo, Japan

1. Surface Gibbs energy measured by contact angle method

Contact angle θ_{SL} between a solid(S) and a liquid(L) is determined by the relation between the work of adhesion(W_{SL}) and surface and interface energies (γ_s , γ_L and γ_{SL}) as

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{SL})$$

Assuming additive property in interaction between three components each of surface energies γ^d (dispersion), γ^p (polarization) and γ^h (hydrogen bond) of solid sample S and three well known liquid sample L as

$$W_{SL}/2 = (\sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\gamma_L^d}) + (\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\gamma_L^p}) + (\sqrt{\gamma_s^h} \sqrt{\gamma_L^h})$$

contact angle data.

After testing the method with three low index surfaces of CaSO₄, we have applied it to NaCl(001), (110) and (111). However, the obtained values were too small and sometimes unreasonable. Strong polarization at the surface probably modified the structure of the liquid surface. We cannot use contact angle data in quantitative discussion of the surface energy. We must be satisfied with qualitative discussion.

2. Atomic force microscopic observation of flattening process of NaCl(001)²⁾

In in-situ AFM observation of NaCl(001) in the saturated aqueous solution, we have observed atomic processes of flattening. Small fluctuations in monatomic step propagation make corner sites where electrically neutral sites along the crystal axes intersect. In a mean time they grow into higher step corners where many salt steps are bunched. The mechanism is explained by a simple model.

References

- 1) Y. Kitasaki and T. Hata, Nihon Settyaku Kyokai-shi, 8, 131 (1972).
- 2) H. Shindo and M. Ohashi, Appl. Phys. 66A, S487 (1998).