

助成番号 9918

食塩結晶表面の物理・化学特性

助成研究者：新藤 齋 (中央大学 理工学研究所)
 共同研究者：生井 勝康 (中央大学大学院理工学研究科)
 菅井 崇 (中央大学大学院理工学研究科)
 生田 裕一 (中央大学大学院理工学研究科)
 楊 元 (中央大学大学院理工学研究科)

アルカリハライドの結晶は図1のようであり、表面の摩擦には方向性があることが予測される。文献データでは結果がばらばらであるが、これは大きな負荷をかけるために結晶が変形し、バルクの性質が絡んでくるためと思われる。そこで、わずかな力で測定できる摩擦顕微鏡(FFM)を用いて摩擦の測定を行った。

表面に吸着した水の与える影響を調べるため、湿度を変えて測定した。NaClでは摩擦は湿度に大きく依存し、高湿度では水が潤滑作用を示したが、水に不溶のLiF, MgOでは湿度依存性がほとんどない。NaClより水に対する溶解度の小さいNaF, KClでは湿度が約50%を超えると依存性が見られた。しかし、40%以下の湿度ではどの結晶についても摩擦の異方性が明瞭に観察され、図2のように、[110]方向の摩擦の方がずっと小さいことが分かった。

摩擦の異方性を定量的に説明するため、探針の持つ電気双極子と表面イオンの電荷とのクーロン相互作用を考え、各方向に探針を掃引するときのポテンシャルの変化を調べた。二方向のポテンシャル勾配の比と、摩擦係数の比はさまざまな試料についてよい相関を示すので、イオン結晶表面の摩擦は静電的な相互作用でおおよそ記述できると結論できる。

CaSO₄(100)表面のように方向性がある場合も、FFMで面の向きを直接調べることができる。

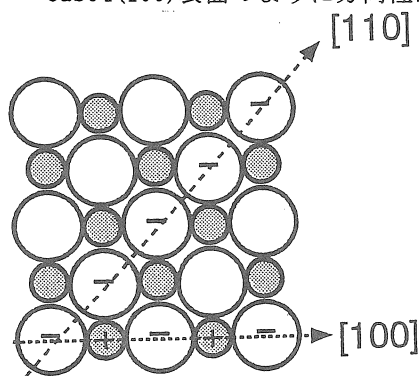


図1. アルカリハライドの(001)面。表面に沿って探針を[110]方向に動かすときは同じ種類の電荷としか出会わないが、[100]方向では正負の電荷と交互に出会う。

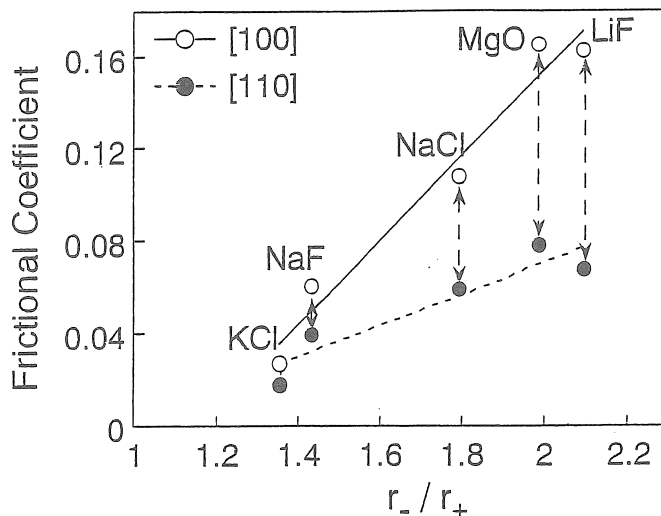


図2. 岩塩型結晶の(001)表面で測った[100], [110]二方向の摩擦係数と r_- / r_+ の半径比。[110]方向の摩擦は[100]方向に比べて小さく、半径比とともに異方性も大きくなる。

助成番号 9918

食塩結晶表面の物理・化学特性

助成研究者：新藤 齋 (中央大学 理工学研究所)
共同研究者：生井 勝康 (中央大学大学院理工学研究科)
菅井 崇 (中央大学大学院理工学研究科)
生田 裕一 (中央大学大学院理工学研究科)
楊 元 (中央大学大学院理工学研究科)

1. 研究目的

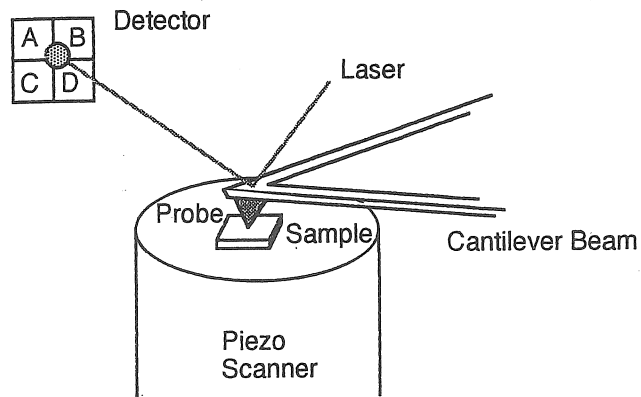
食塩結晶のバルク構造はよく知られているにも拘わらず、表面の構造や性質については未知の事柄が多い。それは、表面原子の占める割合がバルクに比べて極端に小さく、表面のみについての測定が難しかったからである。しかし、近年の進歩した表面分析技術を用いれば、食塩結晶表面について原子レベルの情報を得ることは不可能ではない。本研究では、そのような分析技術を駆使して、表面の摩擦特性、結晶破壊の機構、分子の吸着状態など、食塩表面のさまざまな物理・化学特性を調べることを目的としている。今年度は摩擦特性について多くの知見が得られたので、主としてこのことについて報告する。

摩擦の制御は重量物の搬送、車輪の利用などに関連して古代から重要な実用技術であった。摩擦を学問的に研究した最初の人レオナルド・ダ・ヴィンチであるが、彼に続き、その後多くの実験的、理論的研究が行われた。理論が精密になるに従って、原子レベルでの解釈が重要となってきた。アルカリハライド結晶の表面摩擦はその一環として、いくつかの研究グループにより、行われてきた。

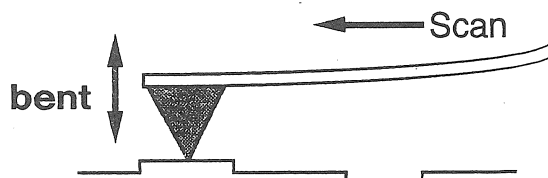
原子平坦面の(001)面上で針を[100]方向及び[110]方向に掃引したとき、原子配列の周期性が異なるから、摩擦に異方性が出るのが期待される。[100]方向では陽イオンと陰イオンが交互に並んでいるのに対し、[110]方向には同種イオンが並んでいるから、直感的に考えて[110]方向の摩擦が小さくなりそうである。ところが、用いる結晶の材質により実験結果はまちまちで、異方性自身も大きくはない。これは測定法の問題である。

通常測定では針に比較的大きな荷重をかけるから、測定中は結晶が変形し、応力により滑り系が働いてしまう。したがって、このような測定では結晶の表面だけでなく、バルクの性質が利いてしまう。表面の本質的な性質を調べるためには微少な荷重で測定する必要がある。そのためには走査型プローブ顕微鏡の仲間である摩擦力顕微鏡 (FFM: Frictional Force Microscope) を用いることが有利である。この方法では、表面と探針の間の力を 10^{-9} — 10^{-7} N程度の小さな値に設定して摩擦を測定することができる。

(a) AFM/FFM apparatus



(b) AFM mode



(c) FFM mode

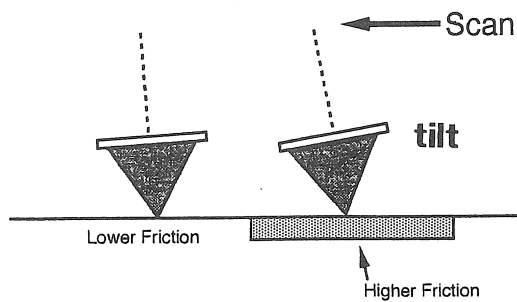


Fig.1 AFM/FFM apparatus and its working principles.

(a) Bent and tilt of the cantilever are detected by a 4-parted photodiode as deviation of the optical path of the reflected light. (b) In AFM mode, bent of the cantilever reflecting the surface profile is detected as signal $(A+B)-(C+D)$. (c) In FFM mode, tilt of the cantilever due to the friction is detected as signal $(A+C)-(B+D)$.

2. 研究方法

走査型プローブ顕微鏡のうち、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) については「食塩結晶表面の防湿に関する研究」(助成番号9306, 9407, 9506) 及び「食塩結晶の表面自由エネルギー」(助成番号9706) でも用い、それらの報告書¹⁻⁴⁾や他の総説⁵⁻⁹⁾などでも詳しく述べた。ここでは同じ装置を用いて得られる摩擦力顕微鏡像について述べる。Fig. 1に装置とAFM, FFMの測定モードの概略を示す。

(a) では光学系をかなり単純化してあるが、要点は先端に尖ったピラミッド型のプローブ(探針)をつけたカンチレバー(一端を固定した挺子)が表面原子との相互作用により撓んだり捻れたりするのを、レーザー光の反射光路の動きにより検出するということである。検出器が4つに分割されているのがみそである。(b)のAFMモードでは表面の凹凸によるカンチレバーの上下動を検出器上の信号 $(A+B) - (C+D)$ として検知する。それに対し、(c)のFFMモードでは、探針を表面に沿って動かすときの摩擦力によるカンチレバーの捻れを信号 $(A+C) - (B+D)$ として検知するのである。したがって、FFMではカンチレバーを常に横方向に掃引する必要がある。FFMでは高さの差がなくても、摩擦特性が異なれば、材質の違いを画像化することができる。AFMデータとFFMデータは同時に取り込むことができる。

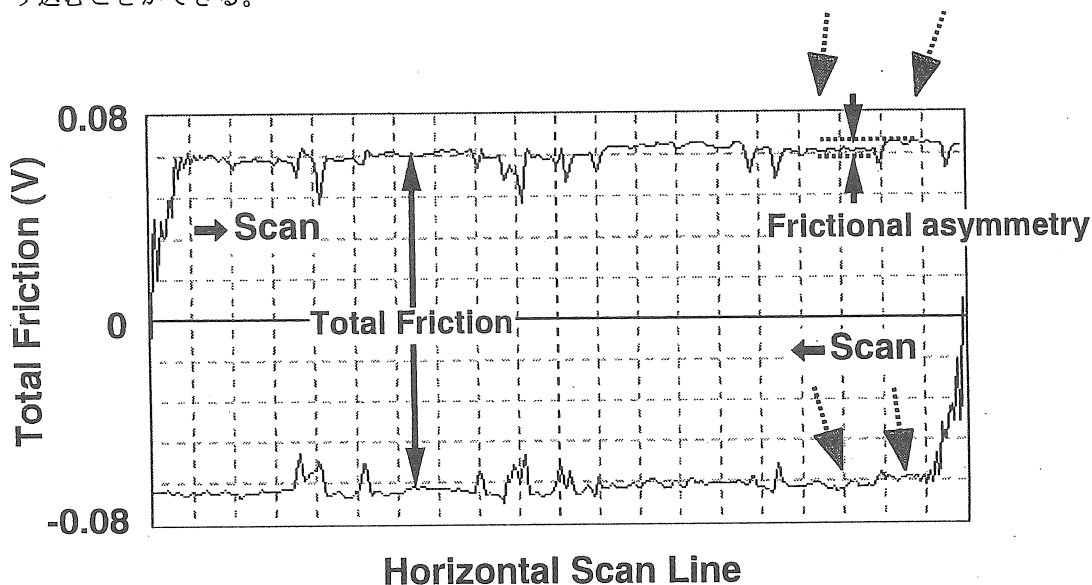


Fig. 2 A friction loop measured on $\text{CaSO}_4(100)$ surface. Tilt of the cantilever was recorded during the forward, then, backward scan. Separation between the two curves is proportional to the total friction between the probe and the surface. Surface asymmetry due to S-O bond tilt is detected on the right-hand side of the loop.

FFM像の例は後で提示するが、画像データから摩擦に関する情報を得るには、フリクション・ループ¹⁰⁾を見てやる必要がある。Fig. 2に示したデータはCaSO₄(100)表面について測定した例であり、これは一本の直線に沿って探針を往復させたときの探針の傾きを表したものである。上側の線は左から右へ掃引したときのデータであり、探針は右に傾く。摩擦が強いほど傾きが大きくなる。下側の線は右から左へ掃引したときのもので、針の傾きも当然逆になる。基本的には上下対称となり、上下の信号の差が探針と表面の間の全摩擦に比例する。後述するが、この表面はS-O結合の傾斜により表面に非対称性があるので、図の右端のように、データが上下対称でない部分が出てくる。測定器の光学系及びカンチレバーの機械的特性を解析することにより、摩擦係数を求めることができる。

3. 研究結果と考察

3.1 アルカリハライド(001)表面の摩擦の異方性¹¹⁾

我々はFFM測定を大気中で行っている。したがって、結晶表面には水分子が吸着しているものと思われる。そこで、水分が摩擦に与える影響を調べるため、相対湿度を様々に変えて、NaCl, KCl, NaF, LiF, MgOの(001)表面について、[100]及び[110]方向の摩擦係数を測定した。その結果の一部をFig. 3に示す。

水に対する溶解度の大きいNaCl（飽和濃度6.15mol/L）については、Fig. 3(a)のように、相対湿度の上昇とともに摩擦が小さくなるので、吸着した水が潤滑剤として働いていることが分かる。高湿度では異方性も目立たなくなることが分かる。しかし、低湿度側では明らかに[110]方向の摩擦の方が小さくなっている。

LiFやMgOのように水にほとんど不溶の結晶については、(c)に示したように、湿度に対する依存性はほとんど見られず、異方性も明瞭である。また、中程度の溶解度を持つNaF（0.96mol/L）やKCl（2.94mol/L）については、(b)のように、湿度により摩擦特性がはっきり変化することが分かる。いずれにしろ、湿度を十分低くすれば、表面の摩擦の異方性は明瞭に観察され、[110]方向で摩擦が小さい。

摩擦係数の値を見ると、物質によってかなり差があることが分かる。この違いは何によるのだろうか。第一近似としては原子配列の周期性によって摩擦が異なると思われるから、各結晶面の二方向の摩擦係数の値を陽イオン/陰イオンの半径の比に対してプロットしてみる。その結果をFig. 4に示した。[100]方向、[110]方向ともに、うまく直線にのっていることが分かる。これをさらに定量的に扱ってみる。

我々の用いた結晶はすべて典型的なイオン結晶であるから、探針と表面との間に働く相互作用としては静電気力が最も大きいと考えられる。プローブの方は表面を酸化処理した窒化珪素であり、あからさまには電荷を持たないから、両者の相互作用は基本的に電荷一雙極子間の静電気力を考えればよい。

計算の方法をFig. 5を用いて説明する。探針（電気双極子）を(a)に示した二方向に沿っ

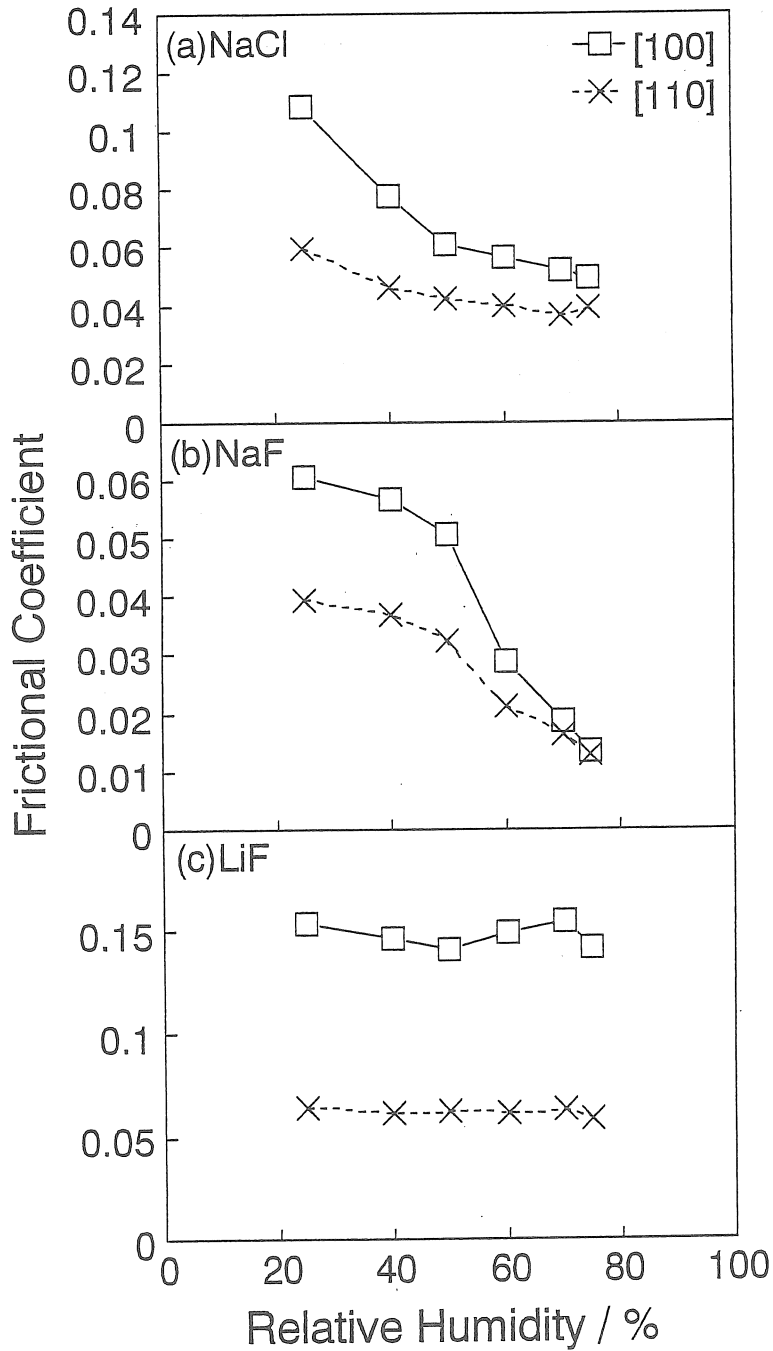


Fig. 3 Frictional coefficients along [100] and [110] measured with FFM in air at various relative humidity. Lubrication by adsorbed water is observed at higher humidities with more water-soluble substances. Less friction clearly is observed in the [110] direction for all the materials at less humid conditions.

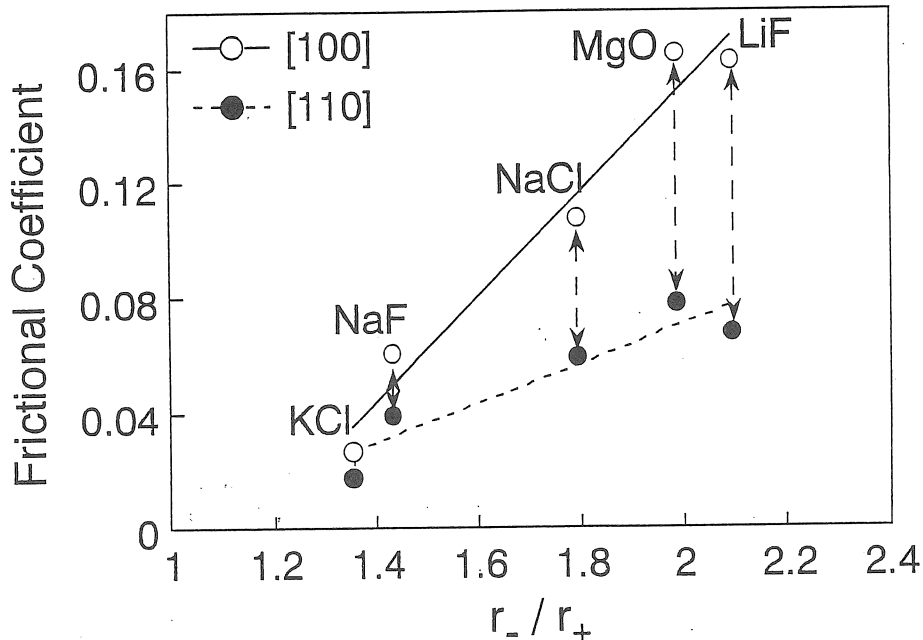


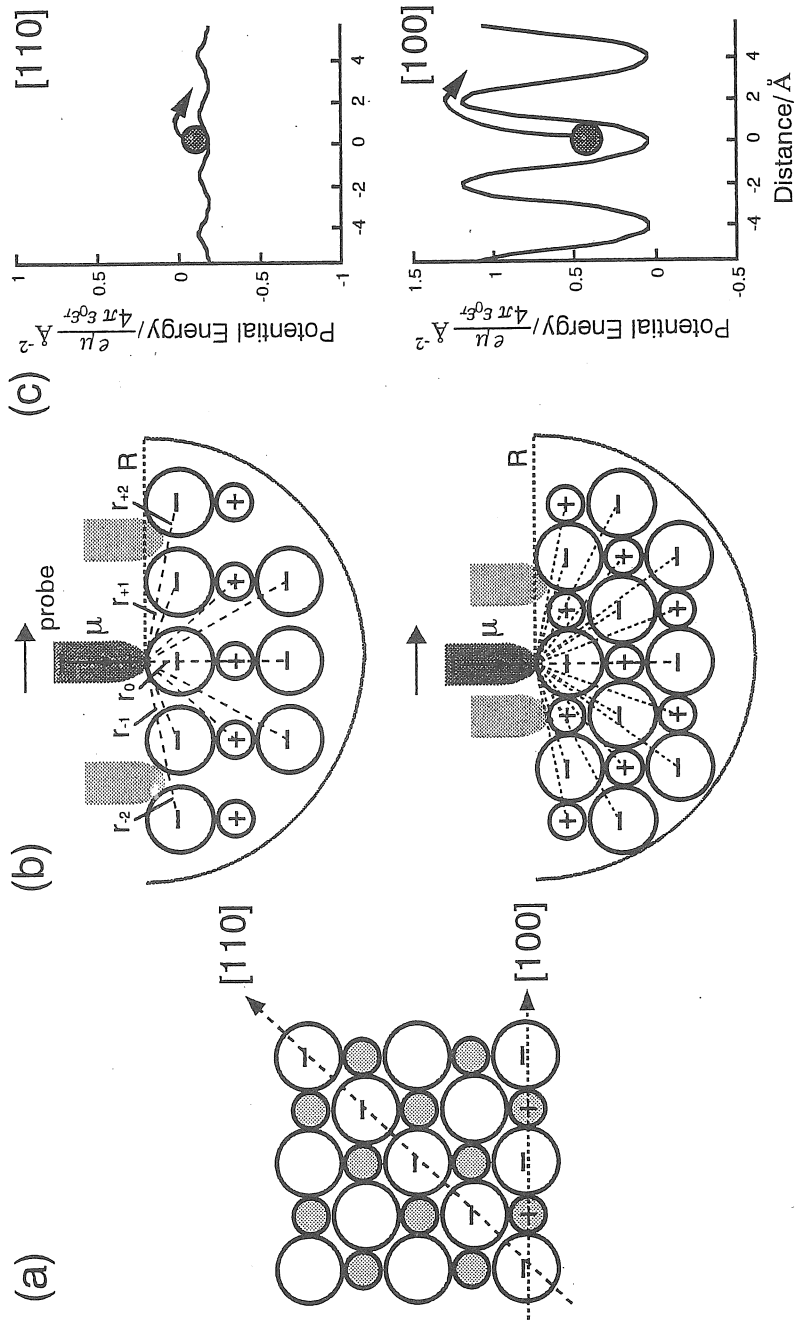
Fig.4 Frictional coefficients along [100] and [110] directions plotted against anionic/cationic ratio of radii for alkali halides and MgO.

て少しずつ動かし、各位置での静電相互作用エネルギーを計算する。アニオンの方が大きいので、探針先端はアニオンの真上を通るものとした。静電気力は比較的遠くまで達するので、探針と表面の接触部から距離Rまでに含まれるすべてのイオンによる引力、斥力を考慮する。LiFについての計算結果をFig.5(c)に示した。[100]方向では[110]に比べ、ポテンシャルの変動はるかに大きいことが分かる。

探針を表面に沿って動かすにはFig.5(c)のポテンシャルの山を登らなければならない。その過程で静電エネルギーが貯められるが、次に山を下りる過程でその一部が不可逆的に失われてしまう。失われた分のエネルギーが摩擦となる。(100)方向の掃引では、貯められ

Fig.5 (the next page)

Calculation of charge(surface ions)-dipole(probe atoms) interaction potentials along [100] and [110] directions on alkali halide surfaces. (a) Paths of the probe dipole(μ). (b) Coulombic attraction and repulsion by the ions within distance $R(=2\text{nm})$ are considered. (c) Potential curves calculated for LiF. The oscillation amplitude is much bigger along the [100] direction.



るエネルギーも大きいから、失われるエネルギーも当然大きくなる。エネルギー損失の割合を見積もるのは難しいので、簡単のため蓄積エネルギーの全量が失われると仮定して摩擦の異方性を考えてみる。

ポテンシャルの極大と極小の差をその間の水平距離で割ってポテンシャル勾配 f を出すと、これは力の次元を持つ。二方向の f の比、すなわち $f_{[100]}/f_{[110]}$ を計算し、これに対して実測された摩擦係数 F の比、 $F_{[100]}/F_{[110]}$ をプロットしてやるとFig. 6のようになる。かなりよい相関を示していることが分かる。本当は数値的にぴったり一致すべきであるが、大ざっぱな近似であるからやむをえない。重要なことは、アルカリハライド結晶の表面摩擦とその異方性が電荷-双極子相互作用という物理現象として、半定量的に説明できるということである。

3.2 硫酸塩結晶表面の摩擦の非対称性^{10, 12)}

前節でFig. 2に関連して述べたが、表面の原子配列に非対称があると、それをFFMで検出できる可能性がある。硫酸塩結晶では正四面体の硫酸イオンがどちらを向いて配列するかで非対称が生ずる場合がある。CaSO₄(100)面について得られたAFM像と掃引方向を変えてとられた二つのFFM像をFig. 7に示す。(a)の中の数字は段差の高さを結晶面の数で示してある。

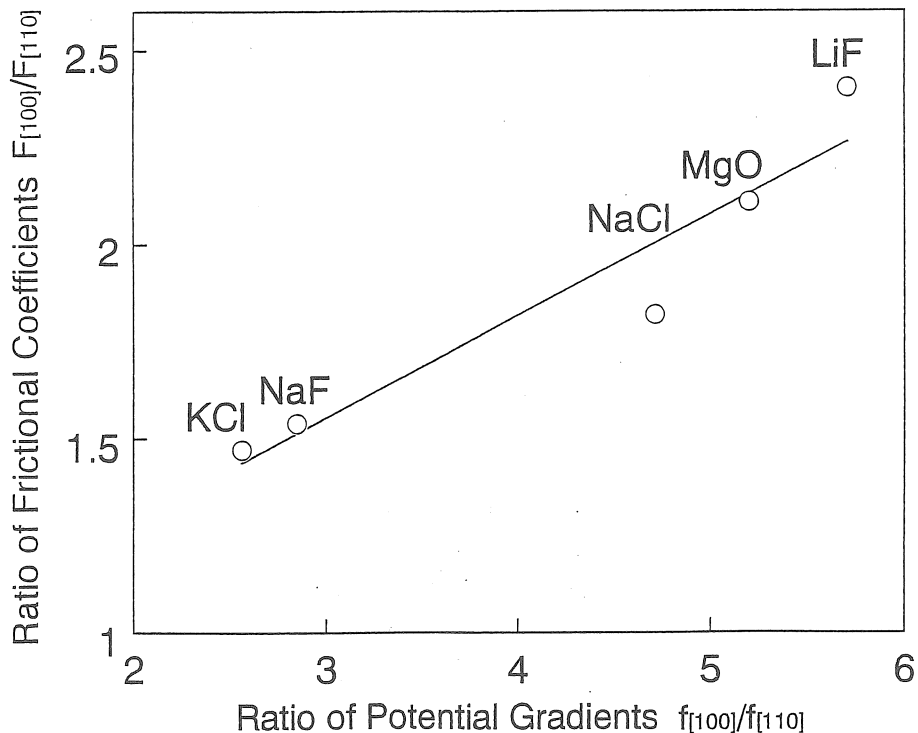


Fig. 6 The ratios of frictional coefficients of alkali halides $F_{[100]}/F_{[110]}$ plotted against the ratios of potential gradients $f_{[100]}/f_{[110]}$.

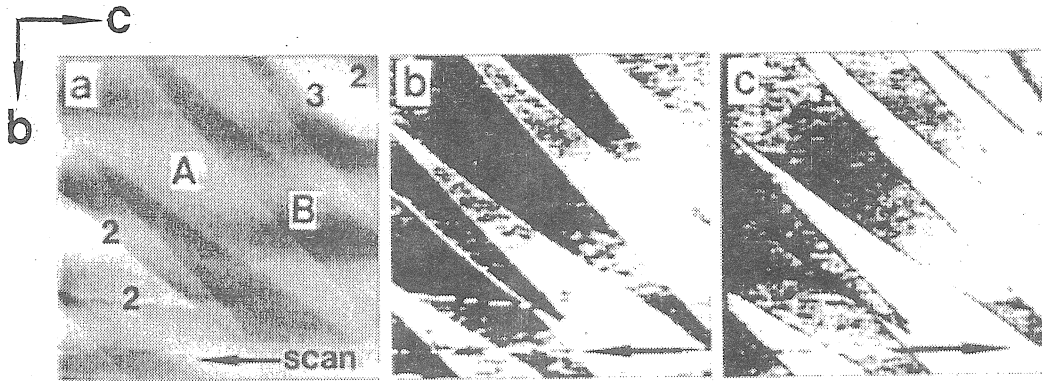


Fig. 7 AFM and FFM images (6.32x6.32 m) of $\text{CaSO}_4(100)$ simultaneously observed in air. (a) AFM height image in which higher terraces give brighter contrast. The steps are mostly of monatomic height. The numbers indicate step gaps, in units of monolayers, at higher steps. (b) FFM image of the same area in which darker parts give more friction. The contrast changes at steps with the gaps of one or three monolayers, but not at bilayer steps. The contrast is due to the S-O bond directionality. (c) FFM image by scanning the probe in the opposite direction, in which brighter parts give more friction.

多くは単原子層の段差であり、数字1は省略してある。

この結晶面では表面から突き出したS-O結合が一斉に+c方向または-c方向に傾いており、その向きは交互に反転する。だから(a)で単原子層の段差を隔てたAの部分とBの部分ではS-Oの傾斜が反対になっている。(b)のFFM像を見れば、A、Bでコントラストが反転しているの、S-Oの向きの違いが検出されていることが分かる。Fig. 2に見られるわずかな非対称成分が強調されているのである。

ところで、Fig. 7(c)を見ると、(b)と同様のコントラストが得られているが、FFM像としては異例である。掃引方向を変えれば探針の傾斜方向が逆になるので、通常はコントラストが反転するはずだからである。実は、この場合、単に摩擦係数を計っているのではなく、S-O結合の向きを直接測っているのである。掃引の向きを変えるとS-O結合に対する探針のぶつかり方も変わるので、摩擦係数自身が反転してしまうのである。

表面にエッチピットを作ると、その形からS-Oの傾斜の向きが分かる。その面でFM測定をすることにより、S-O結合の傾斜方向と摩擦係数の絶対的な関係が分かる。その結果、探針がS-O結合に正面からぶつかり、S-O伸縮振動を励起する向きの衝突が大きな摩擦係数を与えるという、直感的に分かりやすい関係になっていることが分かった。

4. 今後の課題

以上のように、FFM測定は表面摩擦の異方性や非対称性を調べる上で信頼できる方法であることが分かった。イオン結晶表面の摩擦については一応の理解が得られたが、今後はより広い物質系についても拡張できるかどうかが課題であろう。非対称性の測定により原子の結合方向が直接決定できるということは有用な知見である。表面層の分子の向きを絶対的に定められる方法は他にないからだ。応用としては、結晶の表面に分子の吸着層を形成したときの構造評価に用いることなどが考えられる。

これまで記述した以外に、吸着水の結合状態の解析、結晶破壊の機構などの研究にも着手したが、まだまとまる段階に至っていない。高温における表面構造の変化も重要な課題なので、継続して研究する予定である。

5. 文献

- 1) ソルト・サイエンス研究財団「平成5年度助成研究報告集」Vol. I, 129-141(1995).
- 2) ソルト・サイエンス研究財団「平成6年度助成研究報告集」Vol. I, 133-143(1996).
- 3) ソルト・サイエンス研究財団「平成7年度助成研究報告集」Vol. I, 119-129(1997).
- 4) ソルト・サイエンス研究財団「平成9年度助成研究報告集」Vol. I, 123-135(1999).
- 5) 野副、宮本、新藤「STM/AFMが開く新しい化学・バイオの世界」(有機エレクトロニクス協会編、ぶんしん出版 1997) .
- 6) 新藤斎 「表面のアトムプロセス」日本化学会編「季刊化学総説26」第10章(学会出版センター 1995) .
- 7) 新藤斎、日本海水学会誌、51, 12-19 (1997).
- 8) 新藤斎、触媒、39, 637-644 (1997).
- 9) 新藤斎、表面、36, 335-342 (1998).
- 10) H. Shindo, K. Shitagami, T. Sugai and S. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 39b, 4501-4503 (2000).
- 11) Y. Namai and H. Shindo, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 39b, 4497-4500 (2000).
- 12) H. Shindo, K. Shitagami, T. Sugai and S. Kondo, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 1597-1600 (1999).

Physico-Chemical Properties of Alkali Halide Surfaces
—frictional anisotropy and asymmetry studied with FFM—

H. Shindo^a, Y. Namai^b, T. Sugai^b, Y. Ikuta^b and G. You^b

The Institute of Science & Engineering^a

Graduate School of Science & Engineering^b

Chuo University, Tokyo, Japan

Summary

Literature data on frictional anisotropy([100] vs. [110] directions) on the surfaces of alkali halide crystals were often in discrepancy. It is probably because bulk properties are inter-mixed with surface properties in conventional experiments with high loads using scratch testors. We have measured frictional coefficients of (001) surfaces of NaCl, KCl, NaF, LiF, and MgO using Frictional Force Microscopy (FFM). Due to much smaller normal loads (10^{-9} - 10^{-7} N), only the surface property was detected.

In order to check the functions of adsorbed water, dependence of the friction upon relative humidity (RH) was studied first. The frictional coefficients of fairly water soluble NaCl decreased at higher RH indicating lubrication effect of adsorbed water. No RH dependence was observed with LiF and MgO which are almost insoluble in water. NaF and KCl which have smaller solubility compared to NaCl showed RH dependence only at $>ca.$ 50% RH. In less humid conditions (RH<40%), all the materials showed much smaller friction upon scanning the probe in [110] direction rather than in [100] direction.

In order to explain the frictional anisotropy, interaction potentials between the electric dipole of the probe and the electric charges of the ions at the surface were calculated. The oscillation amplitudes of the potential were much bigger along the [100] direction than along the [110] direction. Fairly good correlation was recognized between the ratio of frictional coefficients $F_{[100]}/F_{[110]}$ and the ratio of the potential gradients $f_{[100]}/f_{[110]}$. The frictional anisotropy is semi-quantitatively explained by the Coulombic interaction potential.

At $\text{CaSO}_4(100)$ surface, the S-O bonds are pointing the same direction all over the surface. In this case, the directionality of the surface was clearly detected as an asymmetry component of the friction.