

助成番号 0108

食塩結晶表面の物理・化学特性

新藤 斎^a, 郭 武宣^b, 檜山高史^b, 北村佳也^b, 新井大介^c
 中央大学 理工学研究所^a, 大学院理工学研究所^b, 理工学部^c

1. フェロシアンイオンの固結防止効果

NaCl単結晶表面にフェロシアン化カリウムの結晶薄片を置き、その付近での単原子ステップの動きを原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。通常は湿度が50%くらいからステップの動きが見られるが、結晶薄片から0.1mmの場所では湿度70%を超えないとステップが動かなかった。距離が3mmのところでは湿度55%で動き出した。この場合、ステップが結晶軸方向を向く傾向が見られたので、ステップに対するフェロシアンイオンの特異的な相互作用が示唆される。

2. アルカリハライドホイスキーの成長

飽和食塩水をセロハンに包んで空気中に放置すると、微細孔からしみだした溶液により食塩のホイスキー結晶が成長する。さまざまな形のものがあるが、チューブ状の結晶について光学顕微鏡(図1)および電子顕微鏡(図2)で詳しく観察した。外面は四角柱の形なので、単結晶だと考えられ、しかも太さを一定に保つ機構が存在する。食塩は中心にあるパイプを通して運ばれており、それが気泡などで詰まると、とたんにチューブ先端が絞られてしまう。チューブの成長端にステップが見られるが、その向きはこれまで言われているらせん成長機構とは一致しない。NaBrやKIでは特徴のある樹枝上成長が見られた。

3. 結晶の破壊面のステップ構造

アルカリハライド結晶のへき開面のステップ構造を光学顕微鏡(微分干渉法)と原子間力顕微鏡で観察し、比較した。光学顕微鏡で見える最小高さのステップは6.7nmの落差があった。AFMでは単原子ステップまで観察でき、従来の透過電子顕微鏡に比べてはるかに詳しいデータが得られる。へき開の進行に伴い、ステップの向きが結晶軸方向に向き、段差が小さくなっていくのが観察された。

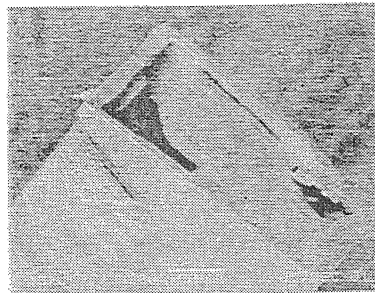


図1. NaClホイスキーの光学顕微鏡像.

図2. NaClホイスキー先端の電子顕微鏡像.

中心のパイプが気泡で詰まると急に細くなる。ステップの向きは螺旋成長機構と一致しない。

食塩結晶表面の物理・化学特性

助成研究者：新藤 斎（中央大学 理工学研究所）
共同研究者：郭 武宣（中央大学大学院 理工学研究科）
檜山高史（中央大学大学院 理工学研究科）
北村佳也（中央大学大学院 理工学研究科）
新井大介（中央大学理工学部）

1. 研究目的

表面分析技術の進歩により、食塩結晶表面の構造や性質について原子レベルの情報を得ることができるようになってきた。本研究では、それらの分析技術を駆使することにより、表面で起こるさまざまな物理的および化学的現象について詳しく観察し、その中に潜む基礎原理を解明することを目的としている。

前年度までの研究では摩擦力顕微鏡(FFM)を用いて、食塩結晶表面の原子レベルの摩擦のメカニズムを明らかにし、また摩擦に対する水分の影響についても調べた¹⁻⁴⁾。また、熱によって食塩結晶表面のイオンの移動が起こり、表面形状が変化する過程について原子間力顕微鏡(AFM)によって調べた⁵⁾。これらと並行して気-液-固三相共存系である、大気中におけるホイスカー結晶の成長過程、結晶の破壊により生じるステップ構造についても調べてきた。また、晶析に関連してグルタミン酸結晶の成長過程、さらに、食塩の固結防止に関連して、フェロシアン化カリウムの添加効果についても調べたので、それらの結果をまとめて報告する。

2. 研究方法

原子間力顕微鏡については、既にいくつかの総説や報告書で述べたので説明は省略するが^{4, 6, 7)}、単原子層の動きを大気中や溶液中でリアルタイムで追跡する能力がある。しかし、原子レベルの空間分解能を持つ半面、広い領域を観察するのは不得手であるから、10ミクロン以上のスケールでの観察には走査電子顕微鏡(SEM)や光学顕微鏡(OM)を用いる方が有利である。本研究では目的に応じて三者を併用した。同じ試料について複数の顕微鏡を併用すると、それぞれの適用限界が明らかになる。行った実験の種類が多いので、混乱を避けるため、実験の要点は以下の各節で記載することとしたい。

3. 研究結果と考察

3. 1 フェロシアン化カリウムの固結防止効果

海外では塩の固結防止剤としてフェロシアンイオンが用いられているが、このイオンがどのような作用機構で働いているのかは、まだ明らかにされていない。われわれは以前の助成研究において、塩の固結現象を調べてきた。その結果、大気中の湿度が約50%になると食塩結晶表面に吸着した水の作用により単原子ステップが動き始めること、また、表面と他の固体の接触部では水の毛管凝縮が起こり、周囲から塩が急速に集められて固結の原因となることなどを見出した^{3, 4, 6-13)}。その観点からすると、固結防止効果は単原子ステップの運動の抑制だと考えるのが妥当である。

そこで、Fig. 1のように食塩単結晶の(001)面にフェロシアン化カリウム三水塩の結晶薄片をのせ、その近傍でのNaCl単原子ステップの動きを原子間力顕微鏡で観察した。

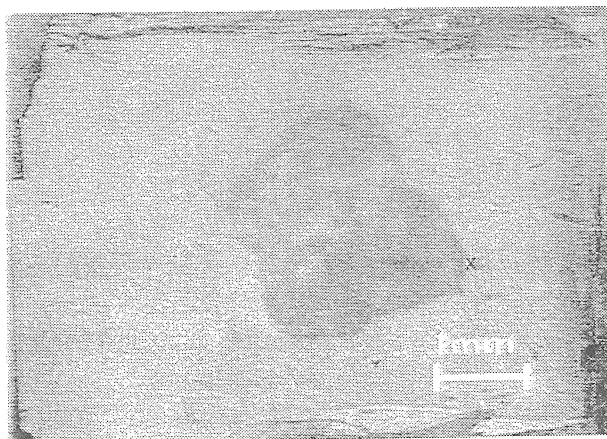


Fig. 1 Optical microscopic image of $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ crystal flake placed on NaCl(001) surface.

AFM images were obtained at the position marked X, 0.1mm away from the flake.

図中のXは薄片から0.1mmの距離にある。湿度を変えながら、この場所で観察したAFM像をFig. 2に示す。Fig. 2aの中でA、Bはらせん転位の芯、Cは凸凹の大きい単原子ステップ、Dは島状のテラスである。これらの場所に注目しながら、表面の変化を見ていこう。

裸のNaCl表面であれば、相対湿度(RH)を上げていったとき、RH=50%程度になれば、らせん転位のような曲率の大きい場所ではステップの動きが見られるはずである。RH=60%にもなれば相当激しくステップ形状が変化するはずである。しかるに、Fig. 2a-cの結果では、RH=70%まではステップの動きが全く観測にかからない。RH=73%に達したFig. 2dで初めてらせん転位A、Bがほどけ、曲がったステップCが滑らかに変形するのが観測された。RH=81%ではDの島が消滅している。

ステップの運動がおこる湿度領域が異なる点を除けば、ステップ形状については特に

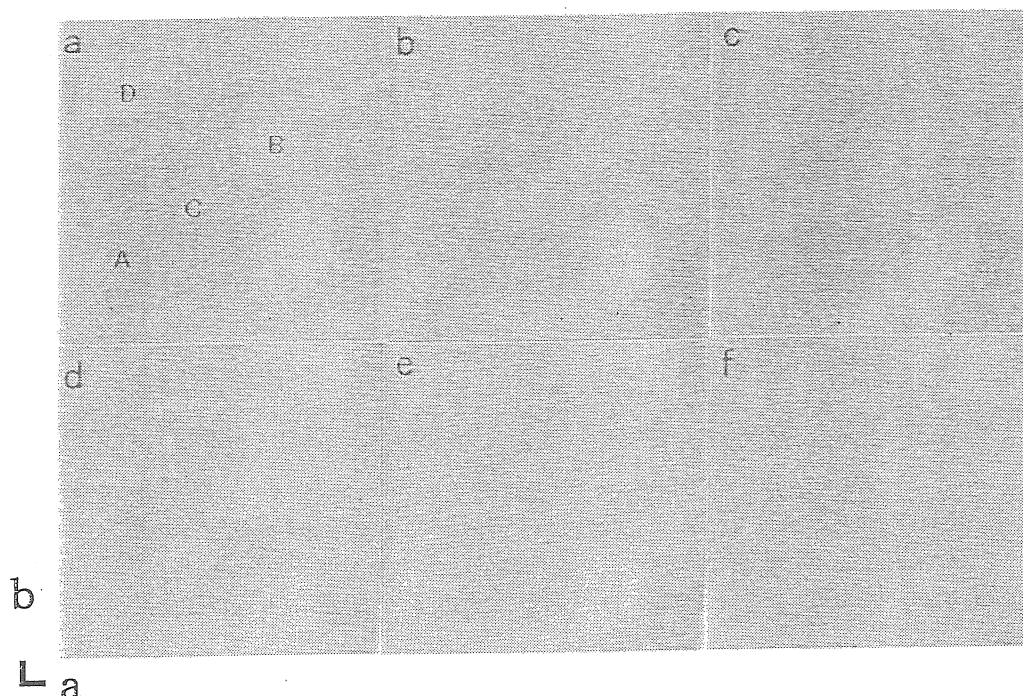


Fig. 2 AFM images observed under various humidity levels at Position X in Fig. 1 ($10\mu\text{m}\times\mu\text{m}$). Relative humidities were: (a) 24%, (b) 42%, (c) 70%, (d) 73%, (e) 81%, and (f) 88%, respectively. Step motions were not detected at $\text{RH}\leq 70\%$.

At $\text{RH}=73\%$ (d), screw dislocations A and B started to unwind. Winding Step C also began to smooth. Island D disappeared at $\text{RH}=81\%$.

変わった点はない。フェロシアン化物は結晶水を持つものが多いので、水との親和性はよいはずである。しかし、このイオンの作用は単に水分を自らの周りに保持してNaイオンやClイオンの移動に使えないようにしているだけなのだろうか。

Wyckoffの結晶構造データ¹⁴⁾によれば、フェロシアンイオンの八面体の稜の長さ、すなわちN-N間の距離は0.43nmであり、NaCl結晶のNa-Na間距離の0.40nmと近い。このことから、NaCl(111)面へのフェロシアンイオンの特異的な吸着の可能性が考えられていた。しかし、Fig. 2の結果に関する限り、ステップ形状にそれらしい特徴は出ていない。

ところで、フェロシアンイオンの効果はどのくらい遠方まで及ぶのだろうか。イオンが単分子的に作用するのであれば、吸着水で運ばれたイオンがその場所でのイオン濃度に応じて効果を発揮するはずである。次の実験では、フェロシアン化カリウム結晶からの距離3mmのところではAFM観察を行った。その結果をFig. 3に示す。

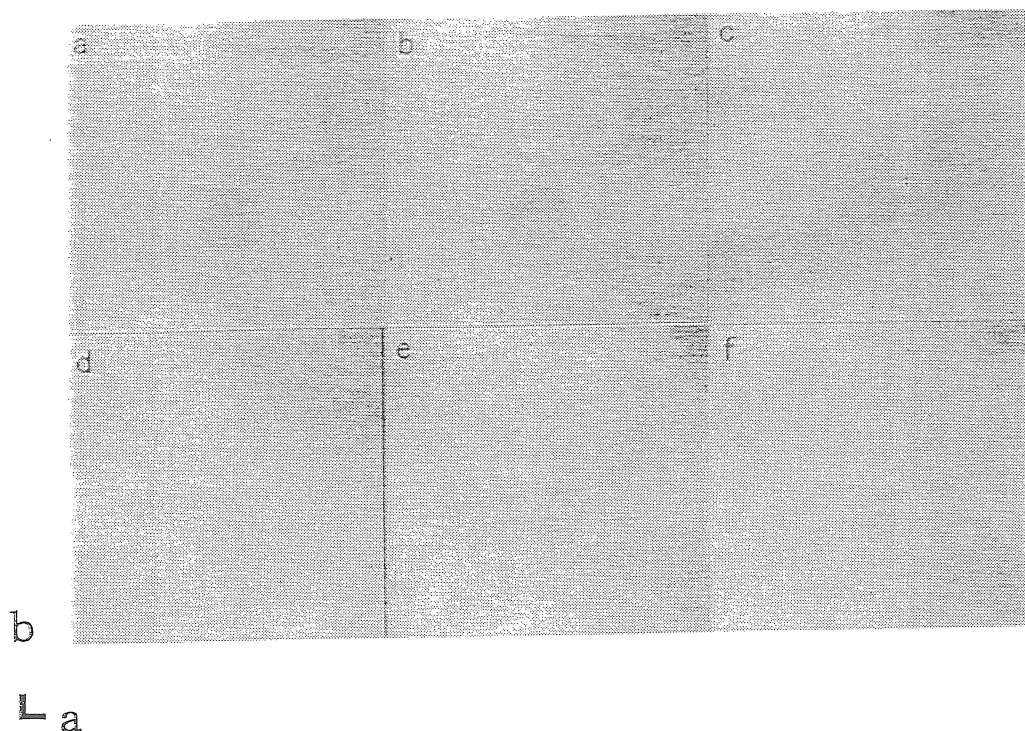


Fig. 3 AFM images observed under various humidity 3mm away from a $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ crystal at NaCl(001) Surface ($10\mu m \times 10\mu m$). Relative humidities were; (a)38%, (b)51%, (b)55%, (d)65%, (e)73%, and (f)86%, respectively.

Step motion was detected at RH=55% at a spiral pit accompanying a screw dislocation. At highest humidity levels (RH \geq 73%), the monatomic steps began to run along the crystal axes, suggesting an interaction with ferrocyanide ions.

相对湿度(RH)51%のときにはステップが動かないが、RH=55%では図の中ほどにあるらせんステップが動き始め。くぼみが埋まっていくので、固結防止の効果はあまり顕著でない。しかし、面白いのは、RH=73%以上の湿度において、らせんステップが直線的になっている点である。これまで大気中の観察で直線ステップが観察されたのは、湿度が低く、表面に吸着した水が相当少ない場合だけであった。この高い湿度領域では表面に水が大量にあるはずなので、フェロシアンイオンが水の動きを抑制している可能性がある。食塩の結晶軸方向のステップを安定化させる構造としては、Clイオンが抜けた凹みにフェロシアンイオンが一個ずつはまり、水分子も含めて鎖状につながった構造が考えられそうである。

フェロシアンイオンの濃度が低くステップ移動の抑制効果の小さい場合にこのような

特徴的な構造が見られるのは若干不思議である。イオンの濃度が高い場合は、結晶軸方向に限らずあらゆる方向のステップの動きが抑制されるからだと考えれば説明はつくが、さらに詳しい検討をしないと確かな答えは得られない。溶液中での実験が有効だと思われる。

3. 2 アルカリハライドホイスキーの成長

以前に大気中の NaF(001)表面上での微結晶の自発成長について報告した^{7, 12)}。その成長機構は微結晶下部での水の凝縮と上部での蒸発、その繰り返し過程におけるイオンの運搬であると結論した。フッ化ナトリウムは格子エネルギーが大きいので観測にかかりやすかったが、気-液-固三相共存系でアルカリハライド結晶が自発的に成長する例は他にもある。このような結晶成長の機構をより詳しく調べるため、ホイスキー成長の実験を行った。

実験法はアルカリハライドの飽和水溶液をセロファンに包んで大気中で吊るしておくという簡単な方法で行った。NaCl の場合、6 時間ほどかけて数mmの長さのホイスキーが成長した。成長が速いのは最初の 1-2 時間ほどである。成長して自然に落下したものを集めると、Fig. 4 のようなホイスキーが多く見られる。結晶を折って断面を観察すると、形状は正方形または長方形であり、中心に円形や楕円形の穴が開いているので、これは単結晶であり、Amelinckx が報告しているように中心の細管を食塩水が通り、先端で水が蒸発することにより成長が起こると考えられる^{16, 17)}。中心に気泡のようなものが見えるが、これが溶液の輸送を妨害したために先端が絞られたのであろう。溶液が結晶の外側を伝うのであれば、このような急激な変化は起こらないはずである。

ホイスキーが単結晶で、しかも成長速度が速いことから、軸方向のらせん転位による成長だと考えられているが、まだ確たる証拠がないという。Fig. 5 は落下したホイスキーの

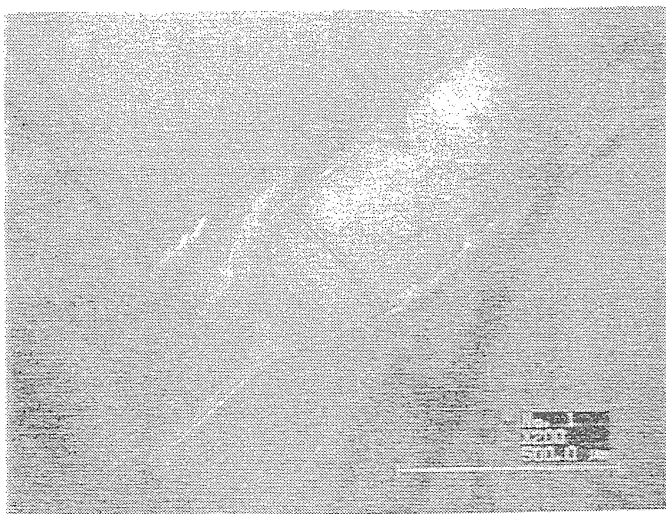


Fig. 4 Optical microscope image of a NaCl whisker crystal. Air bubble in the middle probably disturbed transportation of the solution causing constriction.

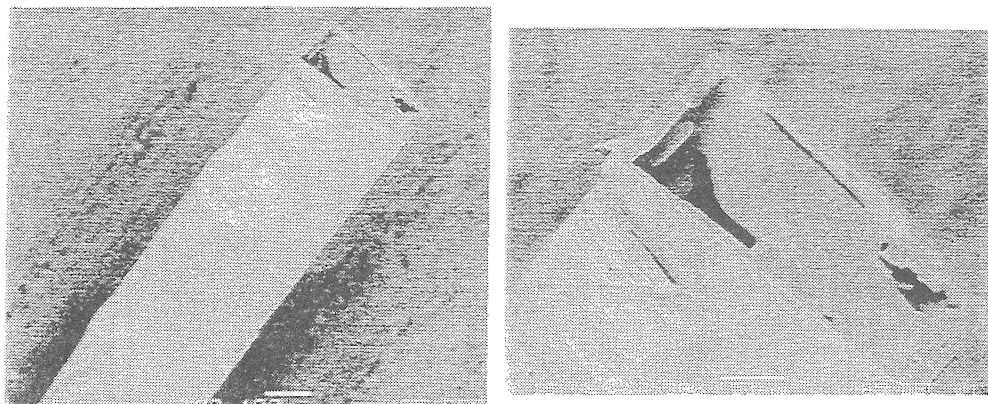


Fig. 5 Scanning electron microscope image in two magnifications of a NaCl whisker without metal coating. Some mechanism keeps the tube width constant. The directions of growing steps at the top surface are contradictory with spiral growth mechanism.

先端を電子顕微鏡(SEM)で観察したものである。壁の厚さに比べて開口径が大きいので、まだまだ盛んに成長途中だったホイスキーのようなものである。下部にえぐられた部分があるが、何らかの自己修復機能があるらしく、成長に伴ってもとの四角形に戻っている。開口の内側が一部ホッパー型になっていることと関係がありそうである。

Fig. 5の右側の図で成長先端面上にステップが観察される。らせん成長であればステップは一方方向に周回するはずだが、ここで見る限り、ステップは奥から手前に向かっており、らせんを巻いてはいないようである。チューブ状ホイスキーの成長機構については、より詳しい検討が必要である。

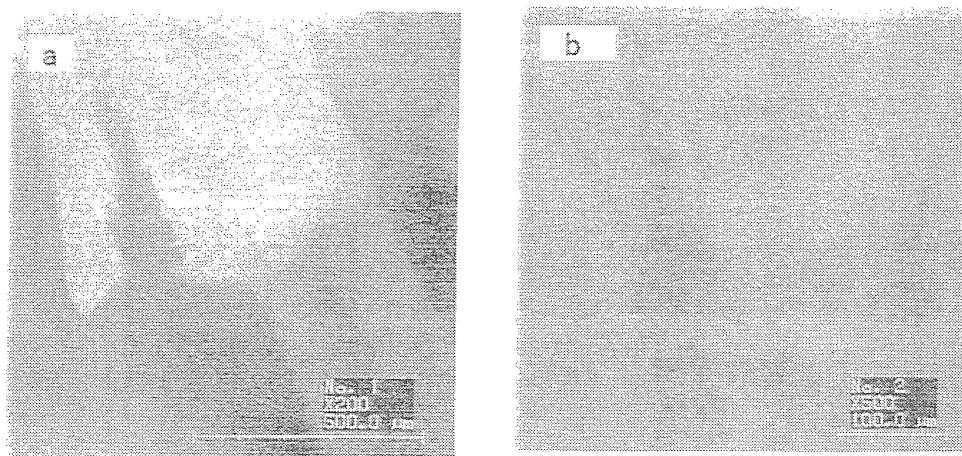


Fig. 6 Optical microscope image of (a) NaBr and (b) KI whiskers.

細孔から成長した食塩結晶のさまざまな形が村上¹⁸⁾により紹介されているが、われわれの実験でもハロゲン化アルカリの種類を変えると、例えば Fig. 6 のような面白い形の成長が見られる。同じ物質を用いて同時に成長させたホイスカーでもかなり形にばらつきがあり、折れ曲がったり枝分かれしたり、さまざまな個性がある。成長途中のホイスカーの「その場」観察が有効だと考えられる。

3. 3 結晶の破壊面のステップ構造

破壊というのは実用的にも学問的にも極めて重要な物理現象でありながら、過去 80 年以上満足な形で解かれることのなかった問題である。これはスケールの異なったさまざまな現象が輻射して起こるためである。破壊自体は原子スケールの大きさで起こっているが、弾性変形の及ぶ領域は 10 ミクロンのスケール、そして多結晶であれば個々の結晶粒子が数 10 ないし数 100 ミクロン程度の大きさである。

問題を単純化するために、構造が簡単でへき開特性のよいアルカリハライド単結晶を用いて表面のステップ構造の観察が行われた。1958 年頃にデコレーション法、すなわち、へき開面に斜め方向から金などの重金属を蒸着してステップを縁取り、さらに黒鉛などを蒸着した後で結晶を溶かし去るレプリカ作成技術が開発された^{19, 20)}。レプリカの表面を透過型電子顕微鏡で観察することにより、らせん転位に伴う単原子ステップなども検出されるようになった。

De Wainer と Bassett²¹⁾はこの方法を用いて食塩結晶のへき開面を観察し、割れの進行に伴って現れるさまざまなステップ構造を見出した。しかし、レプリカ法では上り方向のステップしか観察できないこと、見えたステップの高さが不明で単原子ステップかどうか分からないこと、操作が煩雑であるなどの問題点がある。原子間力顕微鏡だとそれらの欠点がないので、より精密なデータをとることができる。

長さ 10 mm 程度の NaCl 単結晶に 2 mm 程度の深さの切り込みを前もって入れておき、そこにくさびを徐々に押し込んでいくと、結晶は数段階に分かれて裂くようにへき開される。へき開面全体の構造を光学顕微鏡で観察、画像記録し、試料表面に印をつけた後、AFM 測定を行う。光学顕微鏡と AFM では観察範囲が大きく異なるから、両方のデータを同じ場所で比較するためには印をつけるのが有効である。同じ場所を光学顕微鏡 (Nomarski 微分干渉法) と AFM で観察したところ、微分干渉顕微鏡で認識できる最小のステップ高さは 6.7nm であった。数十原始層以上の落差がないと光学顕微鏡観察にはかからないのである。一方、マクロステップの向きはへき開先端の進行した向きを表すと考えられているが、これが結晶面全体でどのように変わっているかを知るには、広範囲の観察ができる光学顕微鏡の方が有利である。両者相補う関係にあり、片方だけでは全貌を明らかにすることはできない。

AFM 像の一例を Fig. 7 に示した。へき開は図の右から左に向けて行っている。へき開の最初は割れの進行は遅く、進行方向も結晶軸とは一致しない。へき開速度が上がり、ひずみエネルギーが解放されるにしたがって、へき開の進行方向は結晶軸方向にそろってくる。

Fig. 7 (b) の Part C では結晶軸方向を向いた二方向のステップが観察されているが、これは結晶のすべりなどによって生じたものである。レプリカ法で観察した場合も縦横の線は観察できるが、曲線的な単原子ステップについては観察できそうにない。AFM では、へき開の進行、停止の繰り返しに伴って生ずるらせん転位の分布なども知ることができる。

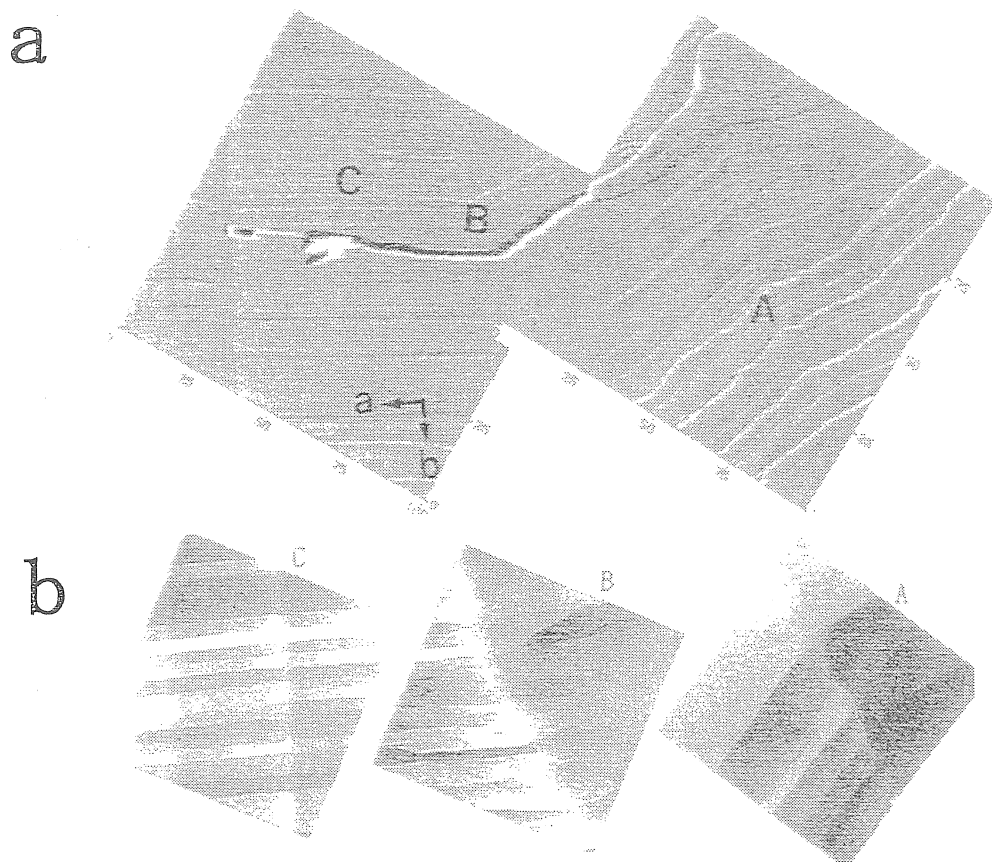


Fig. 7 AFM image of NaCl(001) surface cleaved in air.

- (a) Two parts each with $100\mu\text{m}$ full scale. Cleavage occurred from Right to left. Macro steps indicate directions in which the Cleavage front proceeded. While cleavage is accelerated, the Direction becomes closer to the crystal axis. Magnified images were recorded at points A, B and C.
- (b) Images at three points; A($20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$), B($25\mu\text{m}\times 25\mu\text{m}$) and C($30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$). Detailed structures down to monatomic steps are clearly observed.

全般的な傾向として分かったことは、へき開の開始時には $200\text{--}500\text{nm}$ に達する巨大なステップと $20\text{--}40\text{nm}$ 程度の中くらいのステップがあるが、へき開の進行に伴って $5\text{--}15\text{nm}$ 程度の比較的小さなステップに分かれ、最高速に達した段階では単原子ステップになってくるといふことである。

へき開現象は非常に複雑であり、表面に見られるステップのパターンは多種多様である。また、結晶の種類を変えると、硬さにより様子が大きく異なる。未ださまざまなパターンを分類している段階で、全体を明らかにするには程遠い。しかし、古くからの問題に新しい切り口からアプローチするのは有効であると思われるので、今後も挑戦を続けたい。

3. 4 方向性のある結晶

食塩結晶は対称性が高いので、異方性はあっても非対称性は持たない。しかし、アミノ酸のように分子が光学非対称であったり、あるいは結晶を切断して表面をつくることにより非対称を生じる系では、結晶成長や摩擦特性にさまざまな面白い現象を生ずる。

例えば、グルタミン酸β晶は外形が六角板状であるが、完全に対称ではない。(010)面の水溶液中での成長過程をAFMで観察すると、 $[10\bar{1}]$ と $[101]$ の二つの二分子層ステップの成長速度が異なる様子が観察できる。両性イオンのグルタミン酸分子の配列により、電荷の分布が異なるからである。

また、方解石の $[10\bar{1}4]$ へき開面では炭酸イオンが一方向に傾斜して配列している。この面の上でFFMによる摩擦測定を行ったところ、探針を走査する方向により摩擦の大きさが異なるのを見出した。表面分子の配列の向きの絶対測定が行なえるのが走査型プローブ顕微鏡の強みである。

4. 今後の課題

「食塩結晶表面の物理・化学特性」という極めて広い題目で3年間にわたって研究をさせて頂いた。初年度はアルカリハライド表面の摩擦特性についてFFMで調べた結果を、また、翌年は熱による結晶表面構造の変化をAFMで調べた結果について報告した。そこまでは実験法についても、また、その解釈についてもある程度「読み筋」にのった研究であり、結果も納得のいくものであった。結晶表面のイオンの振る舞いが理にかなった素直なものであること、また、走査プローブ顕微鏡の能力の高さなどについても確信を深めた。

今回報告した結果はこれまでの研究の中でなかなか整理のつかなかったものがほとんどである。だから、項目が多いわりに明確な結論に至っていないという印象を免れない。しかし、ものは考えようで、食塩についてはまだまだ未知の領域が大きく広がっているということであるから、当分研究課題に困ることがないとも言える。今後の方策を具体的に考えると以下のようなものである。

固結防止剤の効果については定量的な議論、すなわち防止剤結晶からの距離と効果の関係を調べることが有用であろう。また、フェロシアンイオンと結晶面との特異的な相互作用についても明らかにしたい。ホイスカーの成長については学問的に重要であるから、さまざまな形がどのような条件で形成されるかを「その場」観察で明らかにしたい。結晶の破壊については全表面のステップパターンの変化を調べているが、その種類が極めて多く、結晶にかかる応力とへき開面の構造の対応関係がつかめていない。理論が未成熟なためでもあるが、単純で分かりやすい部分から丁寧にほぐしていくしかなさそうである。

本研究は風呂敷を大きく広げたが、その甲斐あってさまざまな興味ある研究課題がみつかった。今後はそれぞれの課題について範囲を絞り、研究としての完成度を高めるよう努めたい。長期にわたって基礎的な研究を援助して頂いたことに深く感謝する。

5. 文献

- 1) ソルト・サイエンス研究財団「平成11年度助成研究報告集」Vol. I. 63-73(2001).
- 2) Y. Namai and H. Shindo, *Jpn J Appl Phys Part 1*, 39b, 4497-4500 (2000).
- 3) 新藤、日本海水学会誌、55, 383-391 (2001).
- 4) 新藤、無機マテリアル、8, 593-600 (2001).
- 5) ソルト・サイエンス研究財団「平成12年度助成研究報告集」Vol. I. 121-131(2002).
- 6) 新藤、日本海水学会誌、51, 12-19 (1997).
- 7) 新藤、表面、36, 335-342 (1998).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) 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).
- 11) H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba and A. Seo, *Surf Sci.*, 357/358, 111-114 (1996).
- 12) H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi and Seo, *J Chem Soc, Faraday Trans.*, 93, 1169-1174 (1997).
- 13) H. Shindo, A. Seo, M. Ohashi and K. Iwata in: R. M. Geertman ed., "8th World Salt Symposium", Vol. 2 (Elsevier, Amsterdam, 2000) pp. 719-724.
- 14) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. 3(Interscience, New York, 1965) pp. 687-688.
- 15) 金子 聡、「ひげ結晶—結晶成長機構から応用まで」、(共立出版、1993)、pp. 17-24.
- 16) S. Amelinckx, *Physica*, 24, 390-392 (1958).
- 17) S. Amelinckx, *J Chem Phys.*, 31, 1687-1688 (1959).
- 18) 村上 正祥、日本海水学会誌、54, 260-262 (2000).
- 19) H. Bethge, *Verh 4 Intl Conf Elektr. Mikroskopie* (Springer, Berlin, 1958) pp. 409-414.
- 20) G. A. Bassett, *Phil Mag.*, 3, 1042-1045 (1958).
- 21) L. S. de Wainer and G. A. Bassett, *Phil Mag.*, 38, 707-726 (1978).

Physico-Chemical Properties of Alkali Halide Surfaces

H. Shindo^a, M. Kwak^b, T. Hiyama^b, Y. Kitamura^b and D. Arai^b

The Institute of Science & Engineering^a

Graduate School of Science & Engineering^b

Chuo University, Tokyo, Japan

Summary

1. Effect of potassium ferrocyanide upon step mobility at NaCl(001) surface

Monatomic step motion at NaCl(001) was studied with AFM in the presence of potassium ferrocyanide crystal, an anti-caking agent. In the absence of the crystal, step motion is observed at relative humidity (RH) over 47%. In the presence of the anti-caking agent, however, at the distance of 0.1mm, the step motion was recognized only at RH>70%. At the distance of 3mm, the step motion was recognized at RH=55%. The agent is most probably working molecularly depending upon the concentration. A specific interaction is recognized for ferrocyanide ion with <100> steps.

2. Growth of alkali halide whiskers from porous membrane

When saturated aqueous solutions of alkali halides were kept in cellophane bags, various whisker crystals grew out within hours. By observing tubular whiskers of NaCl with optical and electron microscopes, we elucidated the mechanism of the whisker growth. Tubular whiskers are mostly flat-faced on the side, showing the nature of single crystals. The salt is transported through a central duct, not on outer surfaces. Some mechanism works in keeping the tube width constant. When salt transportation was disturbed by air bubbles in the duct, however, the tube is constricted. The directions of growth steps at the top face are in contradiction with spiral growth. Dendritic growth were observed with NaBr and KI whiskers.

3. Surface markings on cleaved surfaces of alkali halide crystals

Step structures on cleaved surfaces of various alkali halide crystals were observed with atomic force and optical(Nomarski differential contrast) microscopies. Only macro steps, higher than 6.7nm were visible with the optical microscopy. Detailed step structures, invisible with transmission microscopy with Au decoration, were observed with AFM. Various surface markings were detected along the paths of the cleavage front. Very high (200-500nm) cleavage steps in random orientations are observed in the beginning. Later, the cleavage steps becomes much lower (5-15nm) and run closer to the direction of a crystal axis. Monatomic steps are also visible.