

トライボロジー現象を支配する水 —和周波発生分光法による摩擦界面その場計測—

Division of Surface and Corrosion Science, **わたなべ せいや**
Kungliga Tekniska Högskolan, Sweden **渡部 誠也**

東京理科大学 工学部 機械工学科 教授 **ささき しんや**
佐々木 信也

はじめに

トライボロジーとは、固体の摩擦・摩耗・潤滑を取り扱う工学分野を指し、^{そうたい}相対運動を行いながら相互作用を及ぼしあう表面およびそれに関連する実際問題の科学技術と定義されています。トライボロジー現象は、一般には自動車用エンジン内部のしゅう働部品のよう、マクロな挙動として認識されることが多いかと思います。しかしながら、摩擦界面で起こる摩擦や摩耗現象、そしてこれらを制御するための潤滑技術について、それらの基本的なメカニズムを解明するためには、突き詰めれば固体表面に吸着する単分子の状態から理解しなければなりません。相対運動をミクロに見ていけばどこかに連続性の破たんする界面が存在するわけで、その界面の性質こそがマクロな挙動を大きく支配することになります。

水分子は大気中の表面には必ず存在する物質です。そのため、トライボロジー現象において水の役割が注目されるようになるまでには、高真空技術や宇宙技術の進歩を待たねばなりません。つまり、小さい水分子が、マクロな摩擦や摩耗現象を支配するような役割を果たしているとは、それまでは誰もが想像しませんでした。

一般にいう無潤滑とは、油のような潤滑油を使わない摩擦面を指しますが、大気中における無潤滑表面と宇宙空間における無潤滑表面とは、水の存在の有無によって本来は全く異なったものなのです。宇宙開発初期の段階

では、地上実験では問題なく滑る表面が、宇宙空間に打ち上げられた瞬間に固着して動かなくなってしまうようなトラブルも頻発しました。水は吸着分子膜レベルの存在であっても、マクロな摩擦に大きな影響を及ぼすことが、これらの出来事を経て広く認識されるようになったわけです。また、マイクロマシンと呼ばれる微小な精密機械においては、水のメニスカスにより大きな凝着力が働き運動を妨げることも知られるようになり、撥水性表面の適用など表面における水を制御する技術の重要性も増しています。さらに、生体関節を模倣したハイドロゲルによる超低摩擦表面の創製など、水を積極的にトライボロジーに応用する研究開発も活発化しており、界面における水のさまざまな基礎物性や挙動を明らかにすることが、産業応用の観点からも強く求められています。

ところで、界面に存在する水の構造については、トライボロジーに限らず古くより研究者の高い関心を集めてきたテーマです。1994年にY.R. Shenらが石英表面における水の界面構造を和周波発生分光分析による測定によって成功して以降、さらにその研究が活性化したと言えるでしょう。Shenらは、界面において水は氷のような構造（ice-like構造）となることを見出しましたが、このような水の界面構造については、今日においてもなお熱い議論が続くホットな話題となっています。僅かな水分子の存在がマクロな摩擦現象を支配するメカニズムを理解する上でも、摩擦界

面における水の状態を明らかにすることが避けられない課題となっています。

摩擦界面では、局所的な高い圧力とせん断応力、さらに他の吸着分子との相互作用などが起こります。そのため、トライボロジー現象を支配する水の働きを理解するためには、摩擦界面におけるその場観察が強く求められます。振動分光法は大気圧下での計測が可能なため摩擦界面のその場（In-situ）計測に適していますが、中でも和周波発生分光法は、界面における分子情報の高感度かつ高精度計測が期待される比較的新しい表面分析手法です。ここでは、和周波発生分光法による摩擦界面のIn-situ計測法について紹介します。

和周波発生分光法

異なる周波数を持つ光を表面/界面に同時に照射すると、2つの和の周波数発生を持つ光が発生します。この現象を和周波発生（Sum-frequency Generation：SFG）と呼びます。和周波発生は二次非線形光学現象であり、パルスレーザーなどのエネルギー密度の高い光を入射光として用いた場合にのみ観測が可能となります。二次の非線形光学過程においては、反転対称性を有する媒質中ではその感受率がゼロとなります。これは、規則整列した結晶構造や液体バルクのようなランダム構造からは信号がほとんど発生しないことを意味します。一方で、気/液、固/液、液/液といった界面においては、分子の反転対称性が崩れます。つまり、二次の非線形光学効果を利用したSFG分光分析では、界面における分子情報を選択的に測定することが可能となります。

和周波発生過程においては、入射光の振動数が分子の振動数と一致した場合に、SFG信号強度が共鳴的に大きくなるという特徴があります。そのため、入射光の一方に中赤外光を使用し、中赤外光の波長を走査しながらSFG信号強度をモニターすることで、分子

振動に関するスペクトルを得ることが出来ます。先述の通りSFG分光分析は界面敏感であるため、界面分子の振動スペクトルを選択的に測定することが可能です。他方の入射光には、一般的に波長固定のパルスレーザーを使い、ピコ秒システムではYAGレーザーの倍波の532nm、フェムト秒システムではTi：サファイヤレーザーの800nmが用いられます。また、可視－紫外領域で波長可変なレーザーを用いて、分子の電子励起状態についての情報を同時に取得する測定手法（Double resonance SFG）も開発されています。さらにSFG分光分析では、SFG光と二種の入射光のそれぞれの偏光条件の組み合わせによって、界面分子の配向角度を解析することも可能です。

以下に、SFG分光分析の基本的な理論式を説明します。まず、入射光の一方に中赤外光を用いた場合のSFG信号強度 I^{SFG} は、式(1)のように表わされます。

$$I^{SFG}(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta}{c_0^3 n_1(\omega) n_1(\omega_1) n_1(\omega_2)} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2) \quad (1)$$

ここで、 ω 、 ω_1 、 ω_2 はそれぞれSFG光、可視光、赤外光の周波数、 $n_j(\omega_j)$ は媒質 j 中の周波数 ω_j における屈折率。 β はSFG光の反射角あるいは入射角を表し、 $I(\omega_1)$ と $I(\omega_2)$ は可視光および赤外光のそれぞれの入射光の強度を表します。 c_0 は真空における光の速さ、 $\chi_{eff}^{(2)}$ は界面における二次の非線形感受率です。

界面における二次の非線形感受率 $\chi_{eff}^{(2)}$ は式(2)のように表わされ、赤外光の振動数が界面に存在する分子の分子振動数と一致するときに共鳴的にSFGの信号強度が大きくなることが式(1)と式(2)から分かります。

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{\chi_q^{(2)}}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (2)$$

$\chi_{NR}^{(2)}$ は非共鳴項と呼ばれ、金属や半導体表面においては基板による寄与が支配的となり

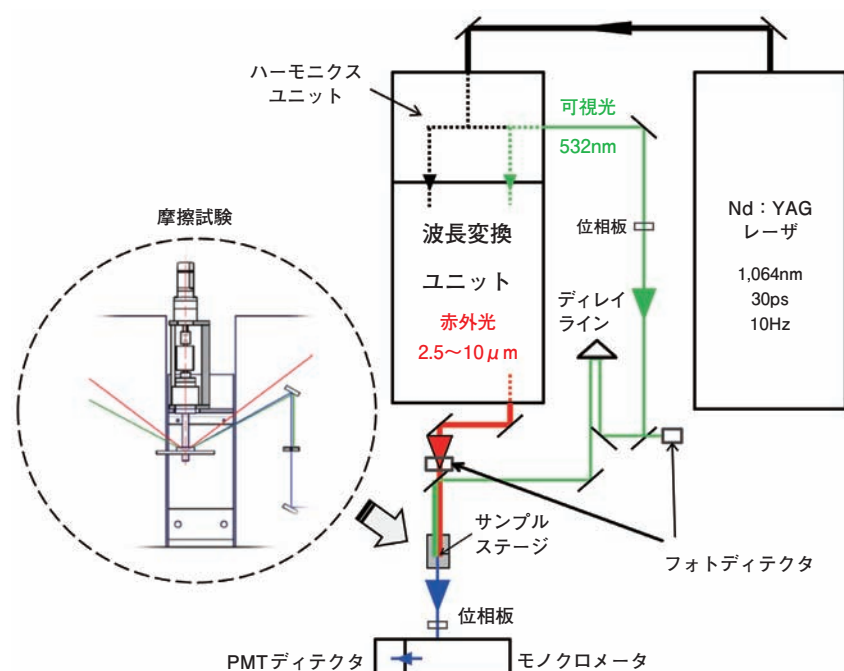


図1 SFG分光装置の全体概略図

ます。 ω_q と Γ_q は分子の q 次の振動モードにおける振動周波数と減衰係数、 $\chi_q^{(2)}$ は分子の q 次の振動モードにおける感受率を表します。感受率 $\chi_q^{(2)}$ は、式(3)に見られるように分子の超分極率 $\beta_q^{(2)}$ と対応しています。 N_s は感受率に寄与する分子の個数を表し、 R は分子座標系 (i, j, k) から実験室座標系 (i', j', k') への回転変換マトリックスを表します。この感受率と超分極率の関係を偏光条件ごとに解析することで、詳細な分子配向角度を計算することができます。

$$\beta_{q,ijk}^{(2)} = N_s \sum_{i'j'k'} \langle R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \rangle_{q,i'j'k'}^{(2)} \quad (3)$$

水の界面構造と摩擦挙動との関係

固体間の摩擦・摩耗挙動が、雰囲気湿度によって大きく影響を受けることは古くから知られています。そのメカニズムとして、水分子吸着膜による摩擦面の保護、メニスカス形成による凝着力の増加、固体表面との反応による水和物および水和層の形成などが考えられています。最近では、さらに吸着膜や水

和層といった分子レベルでの水の界面構造と力学特性との関係、水分子による有機分子吸着層の構造変化および摩擦挙動への影響などについて、詳細なメカニズム解明が求められるようになり、摩擦界面における吸着分子構造のその場観察に和周波発生分光分析法の適用に大きな期待が寄せられています。

SFG分光分析法の摩擦界面計測への適用については、Dhinojwalaらのグループが早くから取り組んでいます。彼らは、CTAB (Cetyltrimethyl-ammonium bromide) 吸着膜表面における水和構造と摩擦挙動との関係をSFG分光分析法により調べ、CTABに覆われた二面間に存在する水がice-like構造を形成することを見出しました。

図1にSFG分光装置の全体概略図を示します。

このSFG分光装置の光源には、ピコ秒レーザーを用いています。そのため、計測に時間がかかるという欠点がありますが、SFGを発生させる領域においてフェムト秒を用いるシステムほど厳密な光軸合わせが必要とされ

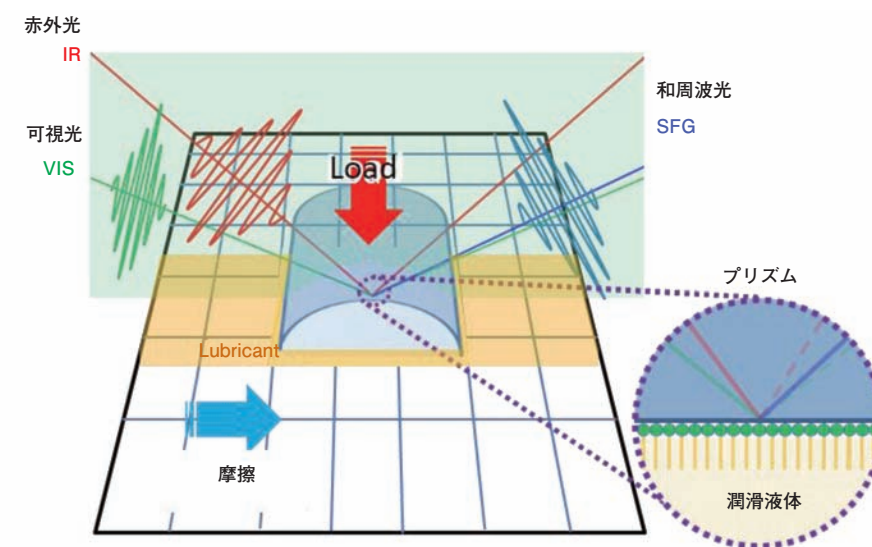


図2 SFG・In-situ計測摩擦試験装置の概略

ないため、観察対象を動かすことになる摩擦界面の計測には扱いやすいという利点もあります。小型の摩擦試験装置を開発し、これをサンプルステージ部分に組み込むことによって、SFGによる摩擦面のIn-situ計測を可能にしました。また、この摩擦試験には摩擦界面の観察方向を可変とする機構が組み込まれており、偏光を用いることによって表面の分子配向に関する情報も測定できるようになっています。

図2に、筆者らの開発したSFG・In-situ分光装置の概略を示します。当装置を用いることで、十分な液体によって潤滑されたマクロな摩擦界面における水の界面構造を捉えることに成功しました。そして、摩擦界面のせん断場によって水の構造が変化する様子も捉えられつつあります。今後は、この計測技術を発展させることにより、水の界面構造と摩擦挙動との関係を詳細に調べていく予定です。

おわりに

SFG分光分析法は、界面における水をはじめとするさまざまな分子の構造を測定する上で、強力なツールになるものと考えています。界面における水の構造と摩擦挙動との関

係については、まだ研究が始まったばかりで不明な点も多いのですが、In-situ計測を可能とするSFG分光分析法をはじめとする振動分光分析法を適用することにより、飛躍的に解明が進むものと考えています。SFG分光分析技術そのものも進展が著しく、ヘテロダイン検出SFG (Phase-sensitive SFG) やTwo-color SFG (またはDR-SFG: Double Resonance Sum Frequency Generation), SFG顕微鏡などの新しい技術も次々と開発され、その応用が期待されています。

また、近年ではMDシミュレーションにより、界面の分子の配向状態におけるSFGスペクトルの再現も可能になりつつあり、SFGスペクトルの解釈がより正確にできるようになると考えられます。摩擦界面という、これまでは想像でしか語れなかった、動的かつ高圧、高温が局所的に発生するような特殊場において、特に水の構造に着目し、そのミクロな特性と摩擦というマクロな現象とを結びつける研究を推進することは、水による潤滑システムの構築に貢献することに留まらず、エネルギー消費の削減に貢献する新しいトライボロジー技術の創製に貢献できるものと考えています。