

振動分光学法を用いた摩擦界面その場観察技術の開発

Development of in-situ observation technique for friction interface using vibrational spectroscopy

産総研（正）三宅 晃司

Koji Miyake

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. はじめに

これまでのトライボロジー研究における表面分析はしゅう動試験後に行われる場合が多く、しゅう動の結果得られた表面状態からしゅう動中のダイナミクスを推測することがほとんどであった。それでも多くの有益な情報が得られるが、トライボロジー現象の解明に真に必要なのは、しゅう動中の表面がどのような状態であるのかということと、結果として得られる摩擦、摩耗特性がどのように結びついているのかを理解することである。そのためには、表面・界面に敏感な手法を活用し摩擦界面のその場観察を行う必要がある。表面分析装置と摩擦試験機構とを組み合わせるためには、両者の使用上の制限を考慮しつつ、性能を満たさなければならず多くの困難な事象が存在する。本講演では、振動分光学法を用いた摩擦界面その場観察技術について先行研究や講演者のこれまでの研究事例を概説する。

2. 振動分光法について

振動分光法とは、測定したい対象に電磁波を照射し、反射、散乱あるいは透過した電磁波を分光し、電磁波の周波数とカップルする測定対象物の特性を分析する手法である。電磁波として赤外光を用いると、分子の基準振動に関する情報を得られることから、対象物の分子構造や状態を知ることができる。さらに超短パルスレーザを光源として用いることで、非線形光学応答を利用した、表面・界面に敏感な測定も可能となってきた。特に、入射光として可視光と赤外光を用いて和周波光を発生させ検出する方法は、赤外可視和周波発生（Infrared-Visible Sum Frequency Generation; IR-VIS SFG）分光法と呼ばれ、表面・界面に敏感で、界面に存在する分子の配向情報が得られる。

一般に、観測される SFG の強度は界面の二次非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の二乗に比例するので、以下の関係が成り立つ。

$$I_{SFG} \propto \left| \sum_v \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \right|^2$$

ここで、 $\chi_{R,n}^{(2)}$ と $\chi_{NR}^{(2)}$ は $\chi^{(2)}$ の共鳴と非共鳴項である。界面に存在する分子の振動や構造、さらには配向に関する情報は、非線形感受率に含まれており、表面吸着種の振動状態との共鳴を考える場合、 $\chi_R^{(2)}$ は以下の式で表される。

$$(\chi_R^{(2)})_{lmn} = \frac{N A_n M_{lm} \Delta \rho}{\omega_{IR} - \omega_v + i \Gamma_v}$$

l, m, n はデカルト座標系 x, y, z のいずれかを表し、 N は表面の分子数密度である。 A_n および M_{lm} はそれぞれ、基底状態から振動励起状態への遷移双極子モーメントおよびラマン散乱テンソルに比例する。 $\Delta \rho$ は基底状態と振動励起状態の占有率の差、 ω_v と Γ_v は振動準位の共鳴周波数とダンピング定数である。従って、赤外光の周波数 (ω_{IR}) が界面に局在する振動準位と一致する場合、共鳴効果により、ピークが現れるので界面分子の構造がプローブできる。また、 $\chi_{NR}^{(2)}$ の寄与は使用する基板及び可視光の周波数 (ω_{vis}) に大きく関係し、金属や半導体表面では、 $\chi_{NR}^{(2)}$ はかなり大きいことが知られている。加えて、 $\chi^{(2)}$ は反転対称性のある物質中ではゼロとなるため、SFG 分光は反転対称性の破れた場である表面や界面での分子情報のみを選択的に取得可能となる。

3. 赤外分光を用いた摩擦界面のその場観察

赤外分光を用いた摩擦界面のその場観察は、岩手大学の森先生¹⁾、ETH Zurich の Spencer 先生²⁾、Imperial College の Spikes 先生³⁾、デンソーの佐々木博士⁴⁾、などこれまで多くの研究者が行ってきている。我々も FT-IR を用いたその場観察から、イオン液体の腐食摩耗における水の影響について解析している^{5),6)}。水混和性のイオン液体と非水溶性のイオン液体を用いて図 1 に示すピン-オン-ディスク摩擦試験機を赤外分光装置に導入し、SUJ2 ピンと赤外光を透過する材料であるフッ化カルシウム (CaF_2) ディスクの間にイオン液体を保持し、赤外光を CaF_2 を通して摩擦界面に入射、反射光を分析することで、界面におけるイオン液体の変化を測定した。その結果、イオン液体中に含まれる水の状態変化が腐食摩耗に影響を与えていることを明ら

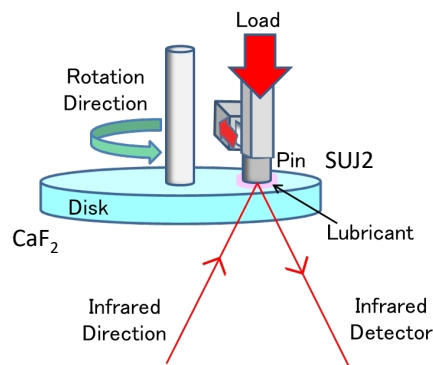


Fig. 1 Schematic of in-situ measurement of friction interface using FT-IR.

かにした。光を用いてその場観察をするうえでは、しゅう動部材のうち、少なくともどちらか一方を光が透過する材料にしなければならないことが測定上の制約となる。

4. SFG 分光を用いた摩擦界面のその場観察

SFG 分光を用いた測定では、これまで圧力場における分子配向の変化が観察されてきた^{7,8)}。圧力下では直鎖アルキル分子内にゴーシュ欠陥構造が生じるが、接触の後は接触前の状態に戻る過程が観測されている。さらにシリカ上に形成された自己組織化単分子膜を柔らかいポリマー材料でせん断した際の自己組織化膜の変化も測定されている⁹⁾。圧力下およびせん断下において、単分子膜を構成する分子にはゴーシュ欠陥構造が多くなることが明らかになった。さらに圧力では可逆的に分子構造が変化したのに対し、せん断では初期の状態には戻りきらない不可逆過程であることが分かった。

一方、潤滑剤に添加剤を含んだ系での吸着過程まで含めた摩擦界面のその場観察はこれまで例がなく、我々の取り組みがはじめてである^{10,11)}。SFG 測定装置に図 2 に示すしゅう動試験機を導入した。せん断による表面の異方性を考慮する必要があるため、赤外光及び可視光の入射方向に対してしゅう動方向を変えられるように工夫している。n-ドデカンにステアリン酸を添加した試験油を用いて、低面圧条件でしゅう動中の分子配向について解析した結果、ステアリン酸は表面に吸着し固体的な振る舞いをしているが、基油のしゅう動方向への配列を促すことが明らかとなった。さらに高面圧における実験では、摩擦による分子吸着膜の形成、成長過程を分子レベルで明らかにしている。

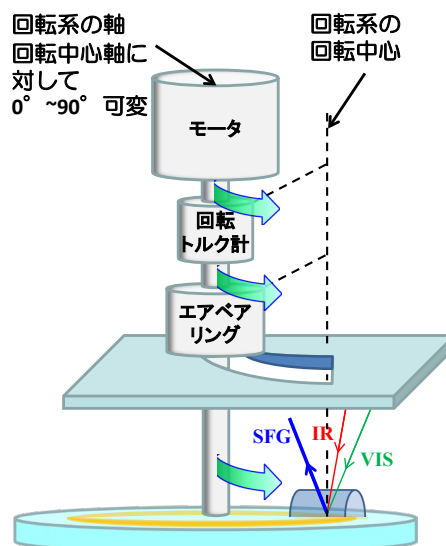


Fig. 2 Schematic of in-situ measurement of friction interface using SFG.

5. おわりに

振動分光法を用いた摩擦界面その場観察技術について概説した。その場観察により多くの知見が得られるが、振動分光法を利用したその場観察には、しゅう動材料やしゅう動条件等の制約条件がある一方で、界面に存在する分子の物性に関する情報が得られる利点があり、測定対象、材料を含め、今後のさらなる発展が期待される。

文献

- 1) S. Mori: In Situ Observation of Lubricating Films by Micro-FTIR, Advanced Analytical Methods in Tribology. Microtechnology and MEMS, ed. M. Dienwiebel & M. De Barros Bouchet, Springer (2018) 215.
- 2) F. Mangolini, A. Rossi & N. D. Spencer, Tribochemistry of Triphenyl Phosphorothionate (TPPT) by In Situ Attenuated Total Reflection (ATR/FT-IR) Tribometry, J. Phys. Chem. C, 116, 9 (2012) 5614.
- 3) H. A. Spikes, In Situ Methods for Tribology Research, Tribol. Lett. 14 (2003) 1.
- 4) 佐々木・栗山・分根・稲吉・山田：摩擦中のバイオディーゼルの構造変化その場観察，デンソーテクニカルレビュー，19 (2014) 159.
- 5) 渡部・中野・三宅・坪井・佐々木：イミダゾリウム系イオン液体の腐食摩耗に対する水の影響，日本機械学会論文集中編，79 (2013) 3272.
- 6) S. Watanabe, K. Takiwatari, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi & S. Sasaki: Molecular Behavior of Room-temperature Ionic Liquids under Lubricating Condition, Tribol. Lett. 51 (2013) 227.
- 7) O. Berg & D. Klenerman: Vibrational Spectroscopy of Mechanically Compressed Monolayers, J. Am. Chem. Soc., 125, 18 (2003) 5493.
- 8) C. Meltzer, J. Paul, H. Dietrich, C.M. Jäger, T. Clark, D. Zahn, B. Braunschweig & W. Peukert: Indentation and Self-Healing Mechanisms of a Self-Assembled Monolayer—A Combined Experimental and Modeling Study, J. Am. Chem. Soc., 136, 30 (2014) 10718.
- 9) A. Ghalgaoui, R. Shimizu, S. Hosseinpour, R. Álvarez-Asencio, C. McKee, C. M. Johnson & M. W. Rutland: Monolayer Study by VSFS: In Situ Response to Compression and Shear in a Contact, Langmuir, 30, 11 (2014) 3075.
- 10) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake & S. Sasaki: Analysis of the interfacial molecular behavior of a lubrication film of n-dodecane containing stearic acid under lubricating conditions by sum frequency generation spectroscopy, Langmuir, 32, 51 (2016) 13649.
- 11) S. Watanabe, C. Tadokoro, K. Miyake, S. Sasaki, & K. Nakano: Processes of molecular adsorption and ordering enhanced by mechanical stimuli under high contact pressure, Sci. Rep. 12 (2022) 3870.