

湿度变化条件下无机晶体表面黏附力的力谱线分析

唐 菁 王 琛 刘 峁子 苏 明 白春礼*

(中国科学院化学研究所, 北京 100080. *联系人, Email: clbai@infoc3.icas.ac.cn)

摘要 利用原子力显微镜(AFM)研究了云母、氟化钙和氯化钾晶体表面黏附力随相对湿度的变化规律, 确认它们表面黏附力大小主要取决于吸附液膜的表面自由能, 而与液膜厚度基本无关; 在此基础上进一步研究了晶体表面的潮解现象, 表明通过力谱线方法可以对液膜中离子浓度的变化进行实时检测.

关键词 云母 氟化钙 氯化钾 黏附力 相对湿度 原子力显微镜

原子力显微镜(AFM)自从发明以来^[1], 已经成为在原子级水平上进行表面研究的一个有力工具. AFM 是利用针尖与样品之间的相互作用来研究样品表面的形貌. 当针尖与样品相互接近或远离时, 它们之间的作用力可通过微悬臂的形变来检测. AFM 中的力曲线(force-distance 曲线)或力谱线方法就是在这个基础上产生的. 在力曲线中, 针尖完全脱离样品表面时所受到的力称为黏附力. 用力谱线方法检测经化学或生物修饰的针尖和样品之间的黏附力, 可获得相关生物或化学的信息. 到目前为止, 在这方面已经开展了较多的工作^[2-7]. Florin 等人^[2]用 AFM 测得了单个配体-受体对如 avidin-biotin 和 iminobiton-biotin 之间的作用力;

Lee 等人^[3]直接测定了 DNA 互补碱基对之间的作用力. Werts 等人^[4]用化学修饰的针尖在溶液中通过监测黏附力随时间的改变, 在分子水平上计算出了局域化学反应的转化率.

AFM 的一个优点是它能够在大气中操作. 而在大气条件下, 大多数物体表面上都会覆盖一层水膜^[8]. 例如 Hu 等人^[9]用扫描极化力显微镜直接观察了不同相对湿度下云母表面吸附水膜的形态以及 NaCl(100)表面^[10]吸附水膜后表面形貌的改变. Beaglehole 等人^[11]用椭圆偏振仪测量了不同分压水蒸气在云母表面的吸附情况. AFM 中当针尖与样品都未加修饰时, 它们之间的黏附力是作用在微悬臂上所有吸引力, 包括 van der Waals 力、静电力和毛细力的总和. 在大多数情况下, van der Waals 力和静电力都非常小, 以致可以忽略, 因而由于水的凝结在针尖与样品之间形成液桥而产生的毛细力, 将是黏附力的主要因素. 这可由在液体中针尖与样品之间的黏附力将显著减小得到证实. Weisenhorn 等人^[12]在 1989 年就发现, 针尖与云母表面之间的黏附力可从空气中的 100×10^{-9} N 左右降至在水中的 1×10^{-9} N 左右.

长期以来人们普遍认为, 空气中 AFM 针尖与样品之间主要由水膜引起的黏附力大小将受到温度、样品表面水膜的厚度、水膜的表面自由能等因素的影响. 对这个问题的准确认识对力谱线方法的定量化有着十分重要的意义. 然而到目前为止, 对这一基本问题的研究结果并不一致. 例如, Thundat 等人^[13]用 AFM 测定了相对湿度从 15% 增大至 80% 时, 云母表面与氮化硅针尖之间的黏附力大约从 4.5 nN 增大至 10.0 nN 左右. 而在最近 Eastman 等人^[14]的文章中, 他们在不同相对湿度下分别测定了未修饰、经亲水修饰及憎水修饰的氮化硅针尖与云母之间的黏附力, 其结果是对同一针尖, 针尖与云母之间的黏附力大小基本上不随湿度改变, 而对不同针尖, 黏附力随针尖亲水性的增加而增大.

综上所述, 研究影响大气中针尖与样品之间黏附力的因素, 对于用力谱线方法研究其他体系具有十分重要的参考价值. 为了确定黏附力是否受吸附液膜厚度、液膜中离子的影响, 我们选择了表面吸附水膜性质有明显差异的无机晶体云母、氟化钙、氯化钾作为研究对象, 分别测量了它们表面黏附力随相对湿度的变化情况, 以期对这个问题作一较为明确的回答.

1 实验仪器与方法

本实验所用的 AFM 是由美国 Molecular Imaging 公司生产的商用仪器. 它有一个密封的环境腔, 可以调节针尖与样品所处的环境(如相对湿度和温度). 20%~80% 的湿度采用混合一定比例的干氮气和通过热蒸馏水的湿氮气来调节, 大于 80% 的湿度, 可直接放置蒸馏水于环境腔中得到. 相对湿度是用北京昆仑海岸中心生产的湿敏传感器测量的. 每个湿度下 ($\pm 1\%$) 所得黏附力均是多次测量所得的统计平均值, 测量一般在室温 25℃ 左右进行.

2 结果与讨论

对云母的多次实验, 我们都得到了相似的结果, 即相对湿度增加, 云母表面的黏附力基本上不改变; 减小相对湿度, 能得到几乎完全可逆的结果. 我们选取一组数据(见图 1)加以具体说明.

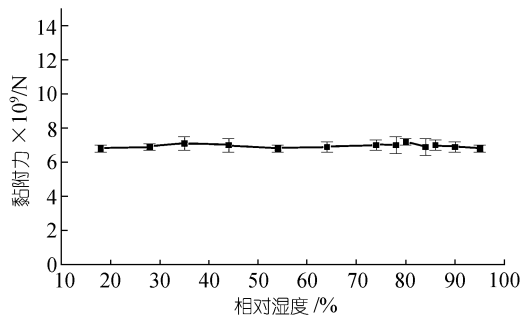


图 1 不同相对湿度云母表面与针尖之间的黏附力

Beaglehole 等人^[11]用椭圆偏振仪测量了 18℃时水蒸气在云母表面的吸附情况,其结果表明,相对湿度从 20%开始,云母表面的水膜厚度持续增加,相对湿度超过 80%时,水膜厚度增加尤其显著;相对湿度达到 95%时,膜厚已经超过 1×10^{-9} m. 本实验是在 25℃下进行的,此时水的饱和蒸气压比 18℃时水的饱和蒸气压高 1.5×10^3 Pa^[15],所以实验中相同相对湿度下云母表面的水膜厚度应该大于 18℃的相应膜厚^[11]. 从图 1 可以看出,相对湿度大于 80%直至 95%时,云母表面的黏附力也仍然未发生变化. 因此我们认为,这个主要由毛细力决定的黏附力大小,在水膜保持连续的情况下,基本上不受水膜厚度的影响,而主要由膜本身的表面自由能决定. 这还可由所测的 CaF_2 和 KCl 表面黏附力随相对湿度的变化规律得到进一步证实.

图 2 和 3 分别是所测 CaF_2 和 KCl 表面黏附力随相对湿度的变化情况. 从图 2 可知, CaF_2 和云母很相似,其表面黏附力随相对湿度增加也基本保持不变;而图 3 则表明, KCl 表面黏附力随相对湿度的改变而改变. 相对湿度从 20%增加至 60%时,黏附力随相对湿度增加略有增大;相对湿度大于 60%时,黏附力随湿度增加显著增大. 造成 CaF_2 和 KCl 表面黏附力随相对湿度变化规律不同的原因同样是由液膜表面自由能的不同变化情况引起的. CaF_2 很难溶于水(18℃时 100 g 水中仅能溶解 1.50 mg, 40℃时为 1.67 mg^[16]),所以当相对湿度增加,表面水膜增厚时,也仍然没有离子溶于水膜中,因而它表面的黏附力随相对湿度的变化规律和云母相同. 而 KCl 易溶于水(25℃时 100 g 水中溶解 35.98 g^[16]),在空气中易于潮解. Peters 等人^[17]用红外光谱研究了水蒸气在 $\text{NaCl}(100)$ 表面的吸附等温线,认为湿度在 50%时,已经有离子溶入水膜中了. KCl 和 NaCl 在水中溶解度很接近(25℃时 100 g 水中溶解 NaCl 36.08 g^[16]),所以我们推测 KCl 有相似的行为,即随着相对湿度增加,水膜厚度增大,也会有不断增多的 K^+ 和 Cl^- 溶于 KCl 表面吸附的水膜中. 当水膜中有离子存在时,这些离子对水分子的吸引而趋向于把水分子拖入水膜内部,此时在增加单位表面积所做功中还必须包括克服静电引力所消耗的功,因而水膜的表面自由能会增大^[18],相应地将导致表面黏附力增大. 从图 3 可以看出,相对湿度小于 60%时,由于溶入水膜的离子很少,水膜的表面自由能变化较小,所以黏附力增加也比较小;湿度大于 60%时,随着溶入离子的不断增加,水膜的表面自由能变化较大,黏附力增加显著.

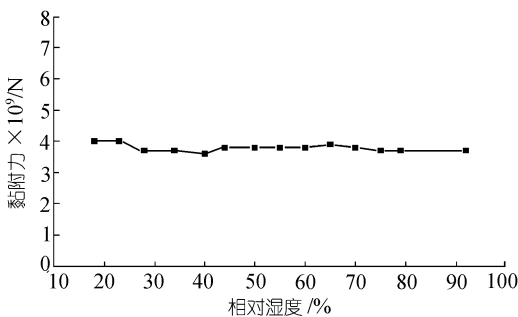


图 2 不同相对湿度 CaF_2 表面与针尖之间的黏附力

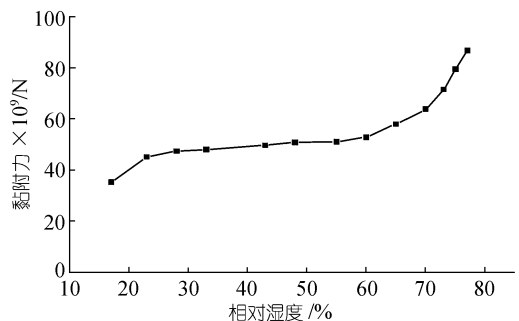


图 3 不同相对湿度 KCl 表面与针尖之间的黏附力

从 CaF_2 和 KCl 表面黏附力随相对湿度的不同变化规律,可以再次确认,在原子力显微镜中,针尖与样品之间的黏附力,在液膜保持连续的情况下,主要由液膜的表面自由能决定,而基本不受液膜厚度的影响.

在实验中,使用不同的针尖,所测得的黏附力大小可能会有差异. 这主要归结于两个原

因: (1) 不同针尖的曲率半径不同. 由公式 $F_{\text{cap}} = 4\pi R\gamma\cos\theta$ ^[19] (F_{cap} 为毛细力, R 为接触面的曲率半径, γ 为液体的表面张力或表面自由能, θ 为液-固界面的接触角)可知, 不同曲率半径的针尖与样品之间的毛细力应不同, 因而所得黏附力会有差异; (2) 针尖本身性质的差异. 针尖表面吸附杂质的情况和实际弹性常数的差异也能使所测黏附力大小不同. 因此有必要进一步发展对针尖性质进行表征的实验途径, 以实现利用力谱线方法定量分析材料表面性质的目标.

3 结论

用 AFM 测得了云母、氟化钙和氯化钾表面与针尖的黏附力随相对湿度的变化情况, 通过比较它们的变化规律确定: 针尖与样品之间的黏附力大小在液膜保持连续的情况下, 主要由吸附液膜本身的表面自由能决定, 而液膜的厚度基本不影响黏附力大小.

致谢 本工作作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 29825106)和中国科学院“九五”重大项目(批准号: KJ-951-A1-502-05).

参 考 文 献

- 1 Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930
- 2 Florin E L, Moy V T, Gaub H E. Adhesion force between individual ligand-receptor pairs. *Science*, 1994, 264: 415-418
- 3 Lee G U, Chrisey L A, Colton R J. Direct measurement of the forces between complementary strands of DNA. *Science*, 1994, 266: 771-775
- 4 Werts M P L, van der Vegte E W, Hadziioannou G. Surface chemical reactions probed with scanning force microscopy. *Langmuir*, 1997, 13: 4939-4942
- 5 Noy A, Frisbie C D, Rozsnyai L F, et al. Chemical force microscopy: exploiting chemically-modified tips to quantify adhesion, friction, and functional group distribution in molecular assembly. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7943-7951
- 6 Stuart K, Hlady V. Effects of discrete protein-surface interactions in scanning force microscopy: adhesion force measurement. *Langmuir*, 1995, 11: 1368-1374
- 7 Chen X, Davies M C, Roberts C J, et al. Recognition of protein adsorption onto polymer surfaces by scanning force microscopy and probe surface adhesion measurements with protein-coated probes. *Langmuir*, 1997, 13: 4106-4111
- 8 Derjaguin B V, Churaev N V. Structure of water in thin layers. *Langmuir*, 1987, 3: 607-611
- 9 Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, et al. Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution. *Science*, 1995, 268: 267-269
- 10 Dai Q, Hu J, Salmeron M. Adsorption of water on NaCl (100) surfaces: role of atomic steps. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 1994-1998
- 11 Beaglehole D, Christenson H K. Vapor adsorption on mica and silicon: Entropy effects, layering, and surface forces. *J Phys Chem*, 1992, 96: 3395-3403
- 12 Weisenhorn A L, Hansma P K. Forces in atomic force microscopy in air and water. *Appl Phys Lett*, 1989, 54: 2651-2653
- 13 Thundat T, Zheng X Y, Chen G Y, et al. Role of relative humidity in atomic force microscopy imaging. *Surface Science*, 1993, 294: L939-L943
- 14 Eastman T, Zhu D M. Adhesion forces between surface-modified AFM tips and a mica surface. *Langmuir*, 1996, 12: 2859-2862
- 15 尼科里斯基主编. 苏联化学手册(I). 陶 坤译. 北京: 科学出版社, 1958
- 16 尼科里斯基主编. 苏联化学手册(III). 陶 坤译. 北京: 科学出版社, 1963
- 17 Peters S J, Ewing G E. Thin film water on NaCl (100) under ambient conditions: an infrared study. *Langmuir*, 1996, 12: 6345-6348
- 18 傅献彩, 沈雯霞, 姚天扬. 物理化学(下). 北京: 高等教育出版社, 1993
- 19 Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Force. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1992

(2000-09-01 收稿)