

# AFM (Atomic force microscope) a jeho využitie pri štúdiu povrchu a povrchových síl minerálov

Jiří Škvarla<sup>1</sup>

## AFM (Atomic force microscope) and its use in studying the surface and surface forces of minerals

The paper summarizes the present knowledge about the use of AFM in the mineral processing research. First, the development and fundamentals of the AFM imaging are presented in relation to other imaging techniques (especially STM, Scanning tunneling microscope). Further, the role of the sensing tip-surface interactions is mentioned. Finally, the surface force measurements in the AFM force calibration mode are discussed.

**Key words:** Atomic force microscope (AFM), surface, imaging, surface forces, minerals, mineral processing

## Vývoj a podstata STM a AFM zobrazovania

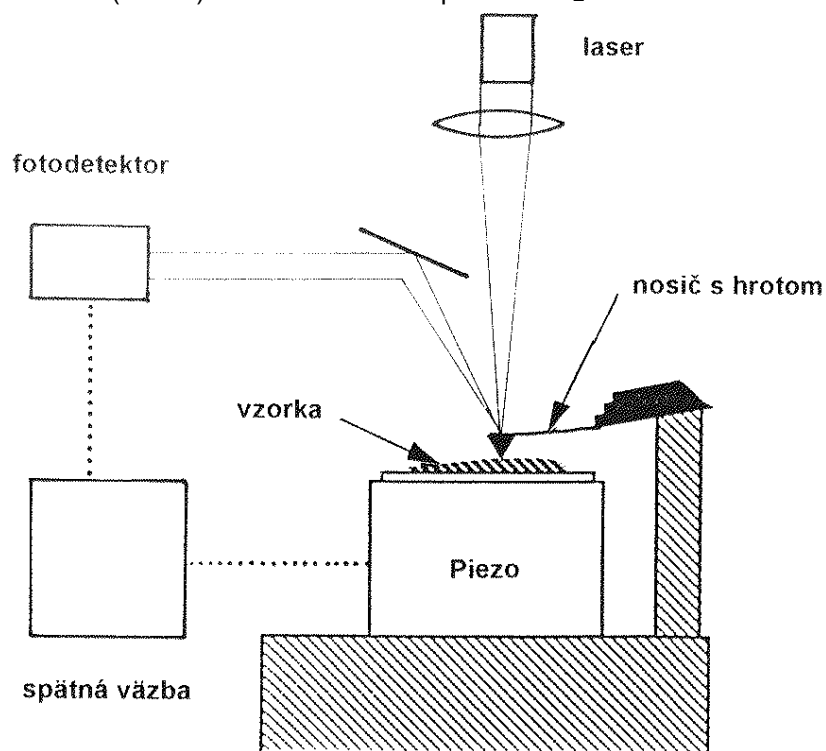
Skratkou SPM (Scanning probe microscopy) označujeme všetky metódy umožňujúce získať s veľmi vysokou rozlišovacou schopnosťou trojrozmerný obraz topografie povrchu vzorky v styku so vzduchom alebo kvapalinou (vodou). Prvý SPM mikroskop, označovaný STM (Scanning tunneling microscope), vyvinul G. Binnig, H. Rohrer a spol. začiatkom 80-tych rokov. Vývoj STM viedol k objaveniu mikroskopu označovaného AFM (Atomic force microscope), alebo tiež SFM (Scanning force microscope) G. Binnigom, C. Gerberom a C. Quatem v roku 1985. A hoci existujú aj iné zobrazovacie techniky, STM a AFM sú dnes najpoužívanejšie. Obidva mikroskopy využívajú rovnaký princíp: piezoelektrický kryštál (piezo), spolu so vzorkou ktorá je na ňom upevnená, sa pohybuje (rastruje) v rovine X-Y (paralélnej s povrchom vzorky). Súčasne, ostrý hrot, ktorý je umiestnený na tzv. nosiči, povrch vzorky "kopíruje" a podľa jeho reliéfu (výšky nerovností) sa ohýba v smere osi Z (kolmo na povrch vzorky). Rozdiel je v technike využívanej na vyhodnotenie odchyľky (ohybu) tohoto stacionárneho nosiča, ktorý je pri snímaní schopný prenášať silu medzi hrotom a povrchom. Uvedená sila, úmerná ohybu nosiča, spravidla neprevyšuje sily medzi atómami, čo umožňuje monitorovať topografiu povrchu na atomárnej úrovni (bez posunu povrchových atómov).

U STM sa na vyhodnotenie odchyľky nosiča využíva tunelový prúd medzi vodivým hrotom a povrchom a preto sa obmedzuje len na zobrazovanie vodivých vzoriek. Ideálnym minerálom pre STM zobrazovanie je napr. galenit, pretože sa prirodzene vyskytuje vo veľkých kryštáloch, ktoré sú ľahko štiepatelné v rovine {100}, tvoria atomárne hladké povrchy, a hlavne, galenit je polovodičom. Kim et al. (1994) pomocou STM zobrazovania na vzduchu určili pozičné rozmiestnenie oxidačných produktov (hlavne Pb(OH)<sub>2</sub>) na povrchu galenitu ako funkciu času (rýchlosť oxidácie) a v závislosti na množstve prímiesových atómov v jeho mriežke. Na STM obrazoch povrchu prírodného galenitu (>99,8 % PbS) znečisteného Fe, Zn, Cu a SiO<sub>2</sub> na úrovni 1000 ppm boli zistené početné kónické oxidačné produkty, rastúce pomerne rýchlo (50 % za 2 hodiny), bez rozdielu na rovných plochách či stupňoch, hranách a rohoch, čo znamená, že prímiesové atómy tu sú bodmi iniciácie adsorpcie kyslíka. Naproti tomu, STM obrazy povrchu syntetického galenitu so zanedbateľným podielom prímiesových atómov (>99,999 % PbS) ukázali, že oxidácia postupovala desaťkrát pomalšie s oxidačnými produktami hlavne na hranách, termodynamicky najaktívnejšími polohami oxidácie. Poznanie, že prímiesové atómy, ktoré sú schopné sa oxidovať rýchlejšie ako atómy Pb, aktivujú susediace polohy Pb na povrchu galenitu, je mimoriadne dôležité pri kontrole jeho povrchových chemických reakcií (oxidácie) a následne upraviteľnosti (flotovateľnosti bez i so zberačom). Na druhej strane, autori sice vylúčili možnosť urýchlenia oxidácie povrchu PbS v dôsledku napätia medzi ním a snímacím Pt-Ir hrotom, no pripustili, že STM obraz (výšku kónických oxidačných produktov) mohli ovplyvniť práve samotné oxidačné

<sup>1</sup> Katedra úpravníctva a ochrany životného prostredia F BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 19 (Doručené 14.10.1996, revidovaná verzia doručená 10.12.1996)

produkty, ktoré majú nižšiu vodivosť ako PbS a poskytujú teda nižší tunelový prúd. Inými slovami, pre chemicky heterogénne povrchy je závislosť medzi tunelovým prúdom a topografiou povrchu zle definovateľná. V nadväzujúcej práci Kim et al. (1995) sledovali pomocou STM počiatočné štádium povrchových reakcií (oxidačného rozpúšťania) rovnakého prírodného galenitu v kontakte s vodným prostredím s rôznym pH a obsahom plynov. Zistili, že na rovinách povrchu PbS nerastú oxidačné produkty, ale naopak, vznikajú jamky a priehlbiny, ktoré sú prejavom rozpúšťania. Pritom, paralelne AFM obrázky povrchu galenitu získané na rozhraní s vodou boli podobné s STM obrazmi, čím sa nepotvrdila hypotéza o možnom vplyve vodivosti povrchových fáz na topografiu STM obrazov.

V každom prípade sa uvedené problémy odstránili zavedením AFM, ktorý, využívajúc optické techniky, môže zobrazovať vodivé i nevodivé povrchy; využíva sa laserový lúč, ktorý dopadá na hornú časť nosiča s hrotom a v závislosti od jeho ohybu (výšky povrchu) sa odráža na prvky fotodiódy (obr.1). To umožnilo AFM zobrazovanie v prvom rade povrchov nevodivých minerálov, hlavne vrstevnatých silikátov s rôznymi štruktúrnymi typmi a povrchovými vlastnosťami, prirodzene štiepatelnými v rovine {001} a poskytujúcimi molekulárne hladký povrch. Henderson et al. (1994) potvrdili, že AFM obrázky lizarditu, chloritu, apofylitu a muskovitu na rozhraní s vodou i vzduchom sú v zhode s vypočítanými objemovými štruktúrami týchto fylosilikátov. AFM obrázky však tiež môžu pomôcť pri štúdiu povrchových filmov surfaktantov alebo alkylsilánov. Flinn et al. (1994) tak na základe AFM zobrazenia povrchov SiO<sub>2</sub> s kovalentne viazaným oktaedecyltrichlórsilánom (ODTCS) z roztoku cyklohexánu zistili, že pri nízkych koncentráciách ODTCS sa v určitých miestach povrchu vytvárajú submonovrstvové pokrytia predstavované zoskupeniami molekúl ODTCS. Hustota adsorbovaných ODTCS molekúl v týchto zoskupeniach sa pri náraste koncentrácie ODTCS v cyklohexáne zvyšovala, no veľkosť zoskupení zostávala nezmenená. Úmerne však rástla hydrofóbnosť povrchu SiO<sub>2</sub>. Biggs a Grieser (1994) takisto potvrdili priestorovú nehomogénnosť vrstiev trimetylchlórsilánu (TMCS) adsorbovaného na povrch SiO<sub>2</sub> z 1-dodekanolu.



Obr. 1. Princíp AFM zobrazovania: Laserový lúč dopadá na hornú časť nosiča, ktorý hrotom kopíruje povrch vzorky umiestnenej na rastrujúcom piezoelektrickom kryštále v rovine X - Y a ohýba sa v smere Z podľa výšky reliéfu povrchu. Tým dochádza k adekvátnej zmene smeru laserového lúča odrážajúceho sa od nosiča a dopadajúceho na fotodetektor. Pri zapojení spätnej väzby medzi piezo a nosičom môže reliéf povrchu v smere Z sledovať i piezo so vzorkou. (Upravené podľa manuálu Nanoscope III AFM, Digital Instruments).

AFM pracuje v režime konštantnej výšky alebo v režime konštantnej sily (záťaže) a to podľa zadanej spätnej väzby medzi nosičom a piezo. Ak je pri snímaní povrchu spätná väzba slabá, výška piezo so vzorkou sa nemení a mierou zmien na povrchu (jeho reliéfu) je ohyb nosiča s hrotom. V tomto prípade sa sila medzi hrotom a povrchom mení. Ak je spätná väzba silná, výška piezo sa mení

podľa reliéfu povrchu a to tak, aby ohyb nosiča s hrotom a tým i ním prenášaná sila, boli konštantné. Spätnou väzbou tak môže AFM riadiť silu medzi snímacím hrotom a povrchom a v osi Z sa môže pohybovať snímač i piezo. Väčšinou sa využíva práve režim konštantnej záťaže a to napr. v situácii keď nie sú zobrazované povrchy vzoriek s pevnými periodickými štruktúrami, ale krehké organické vzorky ako DNA, proteíny, krvné bunky, Langmuir-Blodgett filmy a polyméry adsorbované na určitom substráte (napr. na molekulárne hladkom povrchu muskovitu). V režime konštantnej výšky by totiž mohlo dôjsť k veľkému ohybu nosiča, vzniku veľkej sily medzi jeho hrotom a povrchom a tým k porušeniu uvedených organických adsorbátov. Režim konštantnej výšky môže tiež spôsobiť poškodenie povrchu so značne členitým reliéfom. Analogicky u STM sa môže využiť zobrazovanie v režime konštantného tunelového prúdu. Prvý komerčný STM vyrobil Digital Instruments, Inc., USA, v roku 1986 a prvý AFM rovnaký výrobca začiatkom deväťdesiatych rokov.

### Vplyv interakcie hrotu s povrchom na AFM zobrazovanie

Zobrazovanie pomocou AFM pri danej záťaži je ovplyvnené interakciou hrotu s povrchom. Pri AFM zobrazovaní na vzduchu sa využíva Bornova (B) krátkodosahová ("tvrdá") odpudivá (repulzná) sila prejavujúca sa pri prekrytí elektrónových orbitálov atómov alebo molekúl povrchu hrotu a vzorky

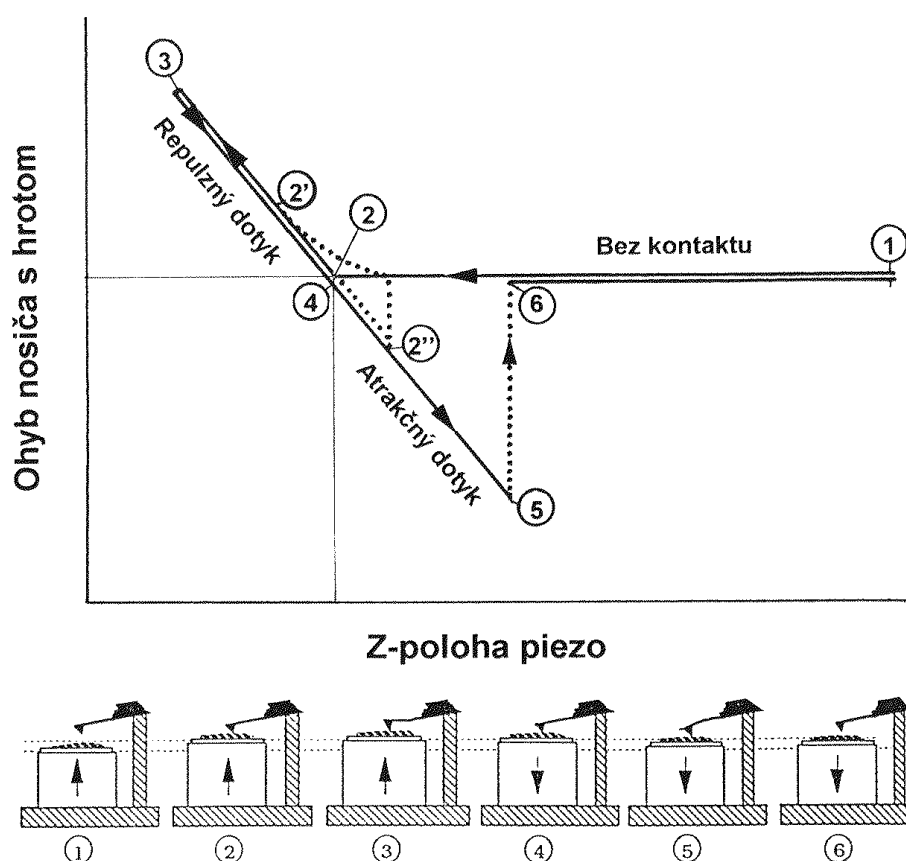
v ich (priamom) kontakte. Pôsobí tu i pomerne slabá van der Waalsova (vdW) príťažlivá (atrakčná) sila vyvolaná disperznými silami, o veľkosti 10-20 nN pre nekovové a až 100 nN pre kovové hroty a povrchy, a kapilárna adhézia sila spôsobená tvorbou vodného menisku medzi hrotom a povrchom (> 100 nN). Vo vode sa vdW-príťažlivosť zoslabuje a okrem B-odpudivosti sa tu uplatňujú mnohé ďalšie typy interakcií, ktoré závisia od charakteru hrotu a hlavne samotného povrchu. Kapilárna adhézia tu prirodzene nie je. V princípe však každá odpudivá interakcia hrotu poskytne AFM obraz. Senden et al. (1994) dokázali, že na menej deštruktívne AFM zobrazovanie vo vodnom prostredí sa môže využiť aj ďalekodosahová a teda bezkontaktná ("mäkká") odpudivosť, prejavujúca sa pri prekryvaní elektrických dvojvrstiev povrchu hrotu a vzorky, resp. ich difúzných častí, tzv. EDL (electric double layer)-odpudivosť. Vo vode sa totiž nitríd kremíka ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , z ktorého bol hrot i vzorka) hydrolyzuje a prostredníctvom ionizovaných amfotérnych silanolových (Si-OH) a zásaditých silazánových ( $\text{Si}_2\text{-NH}$ ) a silylamínových (Si-NH<sub>2</sub>) funkčných skupín získava povrchový elektrický náboj. Tento náboj, v závislosti od pH a iónového zloženia vodného roztoku, môže byť kladný, nulový, alebo záporný. Pri pH 10 je  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nabitý vysoko negatívne a bolo zistené, že prostredníctvom EDL-odpudivosti je AFM zobrazovanie možné pri veľmi malej záťaži hrotu, hoci s menšou rozlíšiteľnosťou črt povrchu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ako pri pH 6, kde je  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nenabitý. Bezkontaktné AFM zobrazovanie tiež môže využívať stredodosahovú odpudivosť spôsobenú prekryvaním sa štrukturalizovaných hydratačných vrstiev molekúl vody v blíz-kosti hrotu a povrchu, tzv. S (structural)-odpudivosť. Na druhej strane, interakcia medzi hydrofóbnym hrotom a povrchom vo vode môže byť príťažlivá ako prejav tzv. S-príťažlivosti.

### AFM režim kalibrácie sily

Z uvedeného vyplýva, že interakčné sily hrotu s povrchom môžu byť vo vodnom prostredí odpudivé i príťažlivé a spoločne ovplyvňujú AFM obraz i jeho interpretáciu. V skutočnosti je výsledná interakčná sila neznáma. AFM má preto aj tzv. režim kalibrácie sily. V tomto režime je piezo so vzorkou fixované v určitej polohe X a Y a mení sa iba jeho poloha v osi Z, t.j. v dôsledku aplikovaného napätia sa pohybuje nahor a nadol, smerom ku a od hrotu. Priebežne sa zaznamenáva ohyb nosiča s hrotom (signál z fotodiódy). Výsledkom je závislosť veľkosti tohoto signálu priamo úmerného stanovovanej sile F a vynášaného na osi y, na aplikovanom napätí piezo (Z-napätie, alebo Z-poloha), vynášanom na osi x - tzv. silová krivka. Obr. 2 zobrazuje typickú silovú krivku, ktorú môžeme získať vo vodnom prostredí. Obr. 2 tiež znázorňuje 6 postupných pozícií, ktorými prejde piezo a vzorka pri svojom postupe nahor a následne nadol (cyklus rozťahovania a sťahovania). Týchto 6 sekvenčných pozícií piezo oproti hrotu nosiča zodpovedá 6-tim bodom vyznačeným na silovej krivke, na ktorej je tiež šipkami naznačený smer pohybu piezo. Rozťahovacia časť cyklu začína v bode 1, kde je hrot od povrchu vzorky najďalej. Ohyb nosiča i signál z fotodiódy je nulový. Pri konštantnej rýchlosti posunu piezo nahor smerom ku hrotu (na krivke zprava doľava) je ohyb nosiča stále nulový, až v bode 2 sa povrch dotkne hrotu. Avšak ešte pred jeho dosiahnutím sa na vzdialenostiach medzi hrotom a povrchom rádovo stoviek nanometrov začnú prejavovať odpudivé alebo príťažlivé interakčné sily.

V prvom prípade povrch tlačí hrot s nosičom nahor a ku skutočnému kontaktu dôjde až po prekonaní odpudzovania, napr. v bode 2'. V druhom prípade hrot s nosičom sa pritiahne ku povrchu a ku kontaktu dôjde napr. už v bode 2". Pokračujúci vzostup piezo vyvolá postupné ohýbanie nosiča nahor a

jemu zodpovedajúci lineárne silnejúci signál. V bode 3 je ohyb i signál maximálny a piezo začína sťahovaciu časť svojho cyklu, t.j. sťahovať sa nadol (na krivke zľava doprava). Nosič sa vyrovnáva a úmerne klesá i signál. V bode 4 je ohyb nosiča i signál z fotodiódy opäť nulový. Pri ďalšom zostupe piezo púta povrch hrotu určitou kontaktnou silou, čo sa prejaví ohybom nosiča nadol. V bode 5 však tento ohyb vyvolá silu, ktorá prekoná silu kontaktu, nosič sa rýchlo vyrovná a signál zanikne (bod 6). Uvedené hysterézne sťahovanie končí opäť v bode 1. Odlišná je situácia, keď sa na silovej krivke prejavuje dominantná odpudivá interakčná sila. V tomto prípade chýba hysterézne sťahovanie cyklu a tvar danej časti krivky je skoro identická s jej rozťahovacou časťou. AFM zobrazovanie sa deje väčšinou v režime odpudivého kontaktu s celkovou odpudivou silou 10 až 100 nN ("contact-mode imaging"), alebo aj v režime príťažlivého kontaktu, no uvedené odchylky silovej krivky v dôsledku pôsobenia odpudivých interakčných síl (viď obr. 2) poukazujú na už spomínanú možnosť bezkontaktného zobrazovania ("non-contact-mode imaging") pri podstatne menšej sile.

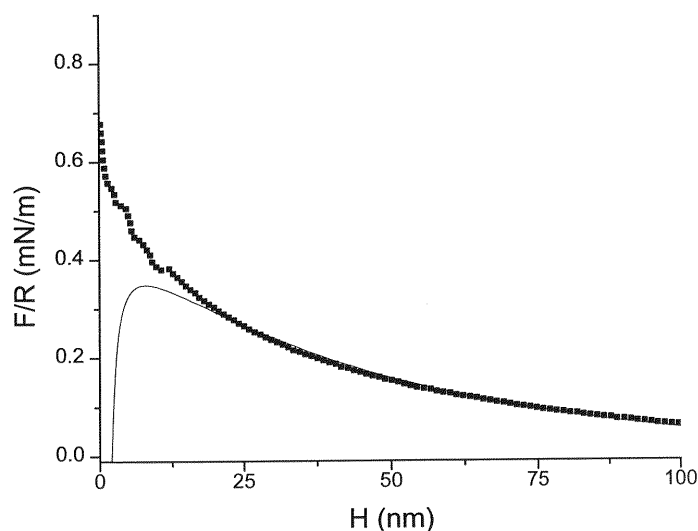


Obr. 2 Typická silová krivka extenzno-retrakčného cyklu v režime kalibrácie sily medzi hrotom a povrchom vo vode a schématické zobrazenie AFM zodpovedajúce bodom 1-6 na tejto krivke. (Upravené podľa manuálu Nanoscope III AFM, Digital Instruments).

### Meranie povrchových síl pomocou AFM

Interakcia medzi hrotom a povrchom v bode X-Y sa môže prejavíť na uvedenej silovej krivke dvakrát. Prvý raz odchylkou v blízkosti kontaktu (bodu 2) a druhý raz kontaktnou hysterézou (bod 5). A práve tento fakt umožnil využiť AFM ako zariadenie na meranie interakčných síl na základe záznamu silovej krivky. Prvým krokom bola transformácia silovej krivky do krivky závislosti celkovej sily interakcie  $F$  (získanej vynásobením ohybu nosiča jeho tuosťou) a skutočnej vzdialenosti hrotu od povrchu. Problémom však ostávalo definovanie tvaru, resp. geometrie hrotu, čo bolo potrebné pre porovnanie  $F$  s teoretickými modelmi výpočtu jednotlivých typov známych interakčných síl. Tento nedostatok bol vyriešený nalepením sférickej (spravidla sklenenej) častice o veľkosti 5 až 30 mikrometrov na hrot, takže bolo možné merať interakciu medzi touto sférou a povrchom (Butt, 1994; Ducker et al., 1991; Ducker et al., 1992) a pre danú interakčnú konfiguráciu sféra-povrch sa vynáša tzv. normalizovaná sila interakcie  $F \cdot R^{-1}$ , kde  $R$  je polomer sféry.

Existuje niekoľko typov interakčných síl vo vodnom prostredí, s rôznym pôvodom a podstatou, ktoré sa prejavujú odlišným spôsobom. Spomínaná už bola B-odpudivosť, vdW-príťažlivosť, EDL-odpudivosť, S-odpudivosť, S-príťažlivosť. Ďalšie typy povrchových síl súvisia s prítomnosťou polyelektrolytov alebo surfaktantov, adsorbovaných na povrchu vzorky. Ducker et al. (1991) zmerali ako prvú interakciu medzi sférou a plazmou upraveným povrchom  $\text{SiO}_2$  s vysokým stupňom hydrofilnosti a veľkou hustotou silanových skupín vo vodnom roztoku NaCl. Zistili, že táto interakcia je plne v zhode s DLVO teóriou, uvažujúcou vdW-príťažlivosť a EDL-odpudivosť. Avšak na malých vzdialenostiach sa objavila iná, pravdepodobne S-odpudivosť, hoci nebol vylúčený i efekt nerovnosti interagujúcich povrchov. Ducker et al. (1992) v týchto meraniach pokračovali a zistili, že zmena pH ovplyvňuje EDL-odpudivosť, no nie S-odpudivosť. Takisto sa merala S-príťažlivosť medzi hydrofobizovanými povrchmi  $\text{SiO}_2$  (sféra bola vystavená parám TMCS a povrch bol ponorený do roztoku dimetyldichlór silánu (DMDCS) v trichlórétáne. Nakoniec sa merala interakcia medzi povrchmi  $\text{SiO}_2$  pokrytými Au. Rabinovich a Yoon (1994) sa zamerali len na štúdium silnej S-príťažlivosti medzi  $\text{SiO}_2$  sférou a povrchom hydrofobizovaných TMCS a ODTCS. Mantel et al. (1995) zasa zistili, že S-príťažlivosť sa zrejme prejavuje i medzi silanovanou  $\text{SiO}_2$  sférou a povrchom nehrdzavejúcej ocele, hydrofobizovanej len prostredníctvom adsorpcie organického znečistenia zo vzduchu. Meagher a Pashley (1995) zamenili  $\text{SiO}_2$  povrch prirodzene hydrofóbnym polypropylénom a pri jeho interakcii s hydrofilnou sférou vo vodnom roztoku NaCl nezaznamenali žiadnu odchylku od DLVO teórie, t.j. ani S-odpudivosť, ani S-príťažlivosť. Na druhej strane, Meagher a Craig (1994) nahradili i  $\text{SiO}_2$  sféru polypropylénovou (vytvorenou roztopením kúska tohoto polyméru na hrote nosiča) a v roztoku NaCl zaznamenali opäť S-príťažlivosť. Naopak, žiadna S-interakcia nebola detegovaná medzi sférou a povrchom z  $\text{TiO}_2$  (rutilu) vo vode (Larson et al., 1993). Zaujímavé merania uskutočnili Muster et al. (1996) medzi dvoma sférami ZnS (jedna prichytená na hrote nosiča, druhá na piezo) vo vode. Zistili, že pri pH 10 je interakcia typu DLVO. Avšak pri pH 4 sa objavila opäť S-príťažlivosť, spájaná s fázou síry na povrchu sulfidov. Atkins a Pashley (1993) popísali EDL-odpudivosť medzi sférou ZnS a povrchom muskovitu. Zdanlivo nesúrodé prejavy S-interakcie sa v súčasnosti posudzujú aplikovaním modelu acido-bázických medzifázových interakcií (Škvarla, rukopis v príprave).



Obr. 3. Normalizovaná interakčná sila  $F/R$  medzi sférou a doštičkou  $\text{SiO}_2$  v destilovanej vode ako funkcia vzdialenosti ich povrchov  $H$ . Sféra (Duke Sci.) s  $R \approx 20 \mu\text{m}$  bola prenesená mikromanipulátorom a nalepená pomocou epoxidovej živice (Epon R Resin 1004F, Shell Chemical Corp.) na hrot z  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Doštička (Herasil Amersil) bola čistená varom v konc.  $\text{HNO}_3$ . Štvorce predstavujú výsledok experimentu použitím AFM (Nanoscope<sup>®</sup> III Atomic force Microscope, Digital Instruments, Inc.). Plná čiara znázorňuje výpočet podľa DLVO teórie.  $F_{EDL}/R$ : povrchový elektrostatický potenciál  $\psi_0 = -61 \text{ mV}$ , koncentrácia elektrolytu  $c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  (Ohshima model).  $F_{vdW}/R$ : Hamakerova konštanta  $A = 8 \times 10^{-21} \text{ J}$  (neretardovaný model). (Z meraní autora v CCMP na Virginia Polytechnic Institute and State University, USA).

Na dokumentáciu EDL-odpudivosti, vdW-príťažlivosti a S-odpudivosti môžeme uviesť priebeh normalizovanej interakčnej sily  $F/R$  prejavujúcej sa medzi sférou a doštičkou  $\text{SiO}_2$  ako funkciu vzdialenosti ich povrchov v destilovanej vode,  $H$  (Obr.3). Vidíme, že pri približovaní sa oboch povrchov na vzdialenosť okolo 25 nm sa prejavuje hlavne EDL-odpudivosť. Pri ďalšom približovaní by sa podľa teórie DLVO mala prejavovať vdW-príťažlivosť (viď plná čiara v obr. 3), ktorá prevýši stále narastajúcu EDL-odpudivosť a spôsobí pritiažnutie povrchov a nakoniec ich kontakt. V skutočnosti sa

však pri vzdialenostiach pod 25 nm, podobne ako pri meraniach Duckera et al. (1991,1992), prejavuje S-odpudivosť spôsobená pravdepodobne štruktúrnymi vrstvami vody pri oboch hydrofilných povrchoch. Tieto vrstvy vody tak zabráňujú kontaktu SiO<sub>2</sub> povrchov; dôjde k nemu až po prekonaní sily  $\approx 0,7$  mN/m.

### **Nové možnosti využitia AFM pri meraní povrchových síl**

V prvom rade je potrebné zdôrazniť, že nespornou výhodou AFM aj je možnosť ich využitia na monitorovanie topografie povrchu minerálov na atomárnej úrovni a na priame meranie povrchových (interakčných) síl medzi nimi na vzduchu alebo vo vode. To znamená, že uvedená technika nevyžaduje vákuum, ako je to u SEM alebo XPS, čím sa môžeme vyhnúť problému modifikácie povrchu ním vyvolanej.

Ďalej, ak upriamime svoju pozornosť len na meranie povrchových síl, môžeme konštatovať, že interakčné sily medzi sférou a plochým povrchom, zamerané doteraz pomocou AFM, sa zhodujú s interakčnými silami medzi dvoma skríženými valcami, využívanými v SFA (surface force apparatus). Výhoda AFM v tejto súvislosti spočíva v tom, že súčasne umožňuje merať povrchové sily a monitorovať interakciu vystavenú časť povrchu. Ponúka sa tak možnosť porovnania meraní uskutočnených na rôznych častiach povrchu.

Nakoniec, z uvedeného prehľadu vyplýva, že doteraz využívané sféry sú syntetické, podobne ako väčšina povrchov. Zdá sa však, že ani spomínaná potreba ideálnej sféricity a hladkosti povrchu (kvôli teoretickej interpretácii výsledkov meraní) nebude prekážkou pri štúdiu nových interakčných systémov sféra-povrch a sféra-sféra rôznych minerálov. Svedčia o tom tiež súčasné AFM merania medzi prírodnými sulfidickými minerálmi a medzi povrchmi kovov (napr. Au), modifikovanými zlúčeninami síry (Roe-Hoan Yoon a Per Claesson, osobná informácia), alebo medzi dvoma syntetickými sférami sulfidov (Muster et al. 1996). To prinesie nový pohľad na možné využitie AFM v úpravníckom, ale aj environmentálnom výskume (Maurice, 1996).

### **Oznámenie**

Práca je súčasťou riešenia Slovensko-Amerického vedecko-technického projektu č. 94032 "Role of surface forces in selective separation of fine minerals".

### **Literatúra**

- Atkins, D.T. a Pashley, R.M.: Surface forces between ZnS and mica in aqueous electrolytes. *Langmuir*, 9, 1993, s.2232-2236.
- Biggs, S. a Grieser, F.: Atomic force microscopy imaging of thin films formed by hydrophobing reagents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165, 1994, s.425-430.
- Butt, H.J.: A technique for measuring the force between a colloidal particle in water and a bubble. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166, 1994, s.109-117.
- Ducker, W.A., Senden, T.J. a Pashley, R.M.: Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature*, 353, 1991, s.239-241.
- Ducker, W.A., Senden, T.J. a Pashley, R.M.: Measurement of forces in liquids using a force microscope. *Langmuir*, 8, 1992, s.1831-1836.
- Flinn, D.H., Guzonas, D.A. a R.-H. Yoon: Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane. *Colloids and Surfaces*, 87, 1994, s.163-176.
- Henderson, G.S., Vrdoljak, G.A., Eby, R.K., Wicks, J. a Rachlin, A.L.: Atomic force microscopy studies of layer silicate minerals. *Colloids and Surfaces*, 87, 1994, s.197-212.
- Kim, B.S., Hayes, R.A., Prestidge, C.A., Ralston, J. a Smart, R.St.C.: Scanning tunnelling microscopy studies of galena: the mechanism of oxidation in air. *Applied Surface Science*, 78, 1994, s.385-397.
- Kim, B.S., Hayes, R.A., Prestidge, C.A., Ralston, J., a Smart, R.St.: Scanning tunneling microscopy studies of galena: the mechanisms of oxidation in aqueous solutions. *Langmuir*, 11, 1995, s.2554-2562.
- Larson, I., Drummond, C.J., Chan, D.C.J. a Grieser, F.: Direct force measurements between TiO<sub>2</sub> surfaces. *The Journal of the American Chemical Society*, 115, 1993, s.11885-11890.

- Mantel, M., Rabinovich, Y.I., Wightman, J.P. a Yoon, R.H.: A study of hydrophobic interactions between stainless steel and silanated glass surface using atomic force microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170, 1995, s.203-214.
- Maurice, P.A.: Applications of atomic-force microscopy in environmental colloid and surface chemistry. *Colloids and Surfaces*, 107, 1996, s.57-75.
- Meagher, L. a Pashley, R.M.: Interaction forces between silica and polypropylene surfaces in aqueous solutions. *Langmuir*, 11, 1995, s.4019-4024.
- Meagher, L. a Craig, V.S.J.: Effect of dissolved gas and salt on the hydrophobic force between polypropylene surfaces. *Langmuir*, 10, 1994, s.2736-2742.
- Muster, T.H., Toikka, G., Hayes, R.A., Prestidge, C.A. a Ralston, J.: Interactions between zinc sulphide particles under flotation-related conditions. *Colloids and Surfaces*, 106, 1996, s.203-211.
- Senden, T.J., Drummond, C.J. a Kékicheff, P.: Atomic force microscopy: imaging with electrical double layer interactions. *Langmuir*, 10, 1994, s.358-362.
- Rabinovich, Ya.I. a Yoon, R.H.: Use of atomic force microscope for the measurements of hydrophobic forces. *Colloids and Surfaces*, 93, 1994, s.263-273.
- Rabinovich, Ya.I. a Yoon, R.H.: Use of atomic force microscope for the measurements of hydrophobic forces between silanated silica plate and glass sphere. *Langmuir*, 10, 1994, s.1903-1909.