

「医療に向けた自己組織化等の分子配列制御による機能性材料・システムの創製」  
平成14年度採択研究代表者

栗原 和枝

(東北大学多元物質科学研究所 教授)

### 「固-液界面の液体のナノ構造形成評価と制御」

#### 1. 研究実施の概要

本研究は、研究代表者らが開始した固-液界面の液体の分子論的研究を展開し、“分子間、分子-表面間相互作用”ならびに、“微細空間への閉じ込め効果”により形成される液体のナノ構造（分子組織化）を分子レベルで研究する新しい評価法を確立し、構造化の制御そして医療材料・プロセスへの応用の基礎を形づくることを目標とする。また、これは、環境保全・エネルギー高度利用実現の基礎科学技術ともなるものである。

具体的には、

- (1) 微細空間中の液体を評価する新手法となるナノ共振ずり測定の汎用手法としての展開。
- (2) 固-液界面のアルコール分子等の水素結合による分子マクロクラスター形成の機構の解明と、この現象に基づく表面ナノコーティング法の開発。
- (3) 微細空間の液体の構造化・摩擦について、評価と機構の解明を行うものである。

固-液界面の液体の分子論的研究により、基礎科学的には、従来、現象論的な理解に留まっていた固-液界面の現象の物理化学を大きく革新する、また材料科学からは、現象論と経験に大きく依存する様々な機能性材料・プロセスの設計・創製に新しい方法論を生み出すことができると考えている。特にナノ材料設計、液体の流れ・濡れ・潤滑や摩擦の制御等の医療ならびに環境分野あるいは未来工学技術の基礎として、大きな波及効果が期待できる。

当年度は、昨年度に続き試作した不透明基板へ用いる装置の評価・改良を行った。2成分液体の測定また共振ずり測定について解析モデルを発展させた。また分子マクロクラスターについてはNMRによる評価、重合膜の調製を中心に研究し、さらにシリカ以外の基板への展開を図っている。

## 2. 研究実施内容

### 評価・制御グループ

#### 研究実施項目：「固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発」

##### 概要：

- (1) ナノ共振ずり測定：当チームで開発したナノ共振ずり測定法（図1に装置の概要を示す）の汎用化のための装置の設計・製作を行っている。前年度に試作した不透明基板用装置を改良し、実際に雲母表面間に挟まれた液晶（6CB）の測定結果が従来のFECO法により距離を測定した結果と同じであることを確認した。

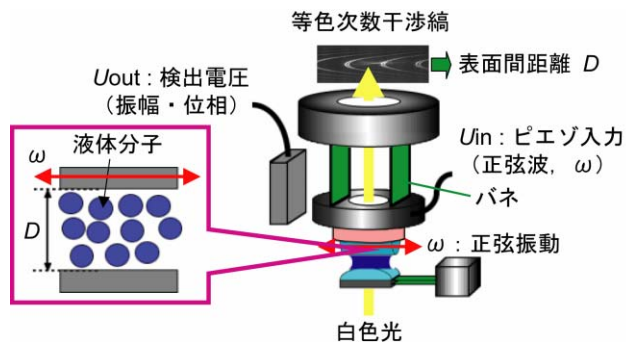


図1 ナノ共振ずり測定装置の模式図

これにより不透明基板に対する測定の展開が可能になった。

- (2) FECO分光法：2表面間に挟まれた液体薄膜の厚みを連続的に変えながら吸収特性を測定するFECO分光法を用い、雲母表面間に挟まれた色素/液晶(Sudan Black B/6CB(4-cyano-4'-hexyl biphenyl))2成分薄膜の吸収測定を行った。FECO分光法は当チームにて解析法を開発し、微細空間の液体の吸収評価法として確立したものである。表面間距離を減少させていくと、Sudan Black Bの吸収強度が著しく増大し、Sudan Black Bが雲母表面間に濃縮し、表面間距離4 nmでは仕込み濃度の数10倍以上の濃度となることが分かった。また同時に共振ずり測定を行ったところ、Sudan Black Bの濃縮に伴い、6CBのみでは観測されていないせん断により粘度の著しい減少（構造の破壊）が起こることが分かった（図2）。FECO分光法とナノ共振ずり測定法により、多成分系のナノ薄膜における組成と構造化をの評価し、多成分系の構造化や滑り（摩擦）の機構を分子レベルで議論することが可能となった。さらに雲母基板上にスピんキャスト法により調製した配向膜間の液晶の配向構造化挙動への展開を行っている。

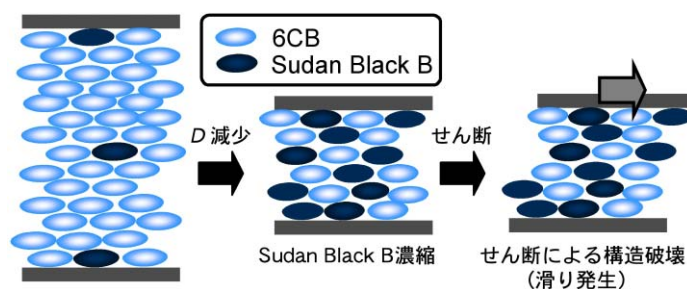


図2 雲母表面間のSudan Black B/6CB 2成分系の閉じ込めによる組成変化とせん断挙動の模式図

## 研究実施項目：「固-液界面の分子マクロクラスターの研究」

### 概要：

- (1) 分子マクロクラスターの生成：当チームが見出した水素結合で組織化した分子マクロクラスター形成を利用することで、非極性溶媒から水素結合性の分子を固体基板上に吸着させ、数十nmの厚みの薄膜を固体基板上に簡便に調製することができる。しかし、従来はガラスや酸化シリコン表面など、シラノール基を表面にもつ基板に限られていた。様々な基板に、水素結合性の分子マクロクラスターを調製する方法や実験条件を検討中である。
- (2) 分子マクロクラスターのダイナミクス特性評価： エタノール/シクロヘキサンの混合溶液中でシリカ球の表面にエタノールの吸着層が形成される時、エタノールは規則的な水素結合構造をとることを今までに明らかにしている。また、エタノール濃度が高いとき (>0.5 mol%)、吸着層中のエタノールの動的な振舞いが変化することを示唆する結果が、相互作用測定から得られている。従って、このような2成分系でのエタノールのダイナミクス挙動は興味深く、現在NMR法を用いて評価を行っている。図3に、重シクロヘキサン中において、エタノール濃度2.1 mol%でシリカ球が無いとき(a)と、エタノール濃度1.94 mol%でシリカ球が有るとき(b)の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルを示す。シリカ球の有無でスペクトルの形を比較するとOH基とCH<sub>2</sub>基のスペクトルの形が大きく変化するという結果を得た。これは、シリカ上の吸着層のエタノール分子が、バルク中のエタノール分子の動的な振舞いに大きな影響を与えていることを示しており、吸着層とバルク層のエタノールの相互作用（交換）のためと考えている。

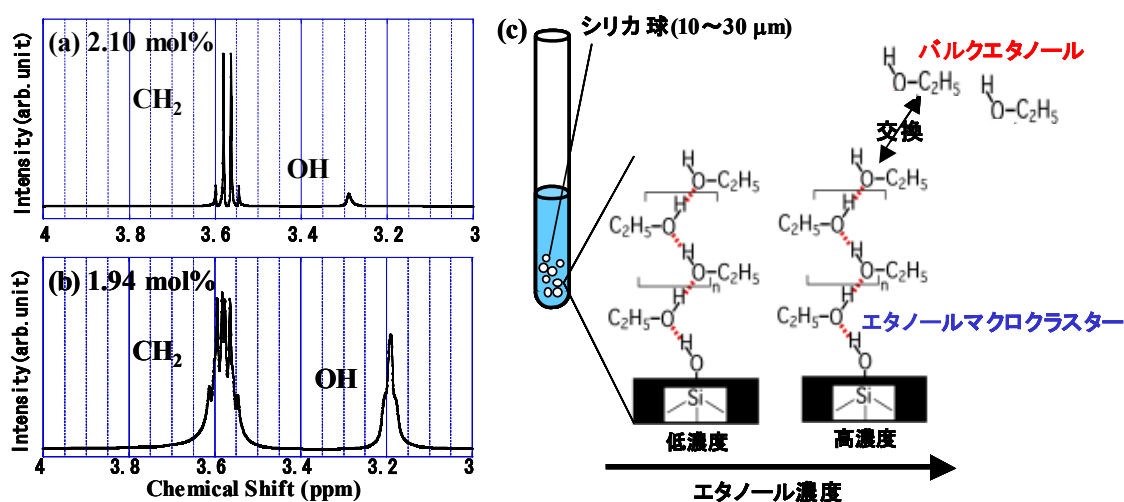


図3 (a) エタノール濃度2.1mol%でシリカ球が無し、(b) エタノール濃度1.94mol%でシリカ球が有りの場合の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル、(c) エタノールマクロクラスターのモデル図

(3) マクロクラスターのその場重合法：クロロホルム中でシリコン酸化膜表面上に形成された*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) のマクロクラスターを紫外光照射により重合し、ポリ*N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAm) 膜の調製を行った。得られたPNIPAm膜の厚みは約1~2 nmで、この膜上の水の接触角は室温で35度、34℃ (LCST以上) で62度となり、温度応答性を示すPNIPAmナノ薄膜の調製に成功した。さらにクロロホルム中でNIPAmのマクロクラスターを形成した後、NIPAmシクロヘキサン溶液中で光重合を行うことで、10 nm以上の厚い膜の調製にも成功した (溶媒置換法)。マクロクラスターのその場重合法は簡便、低コスト、基板形状をえらばないという特長をもち、さらに溶媒置換法により膜厚の制御が可能となった (図4)。

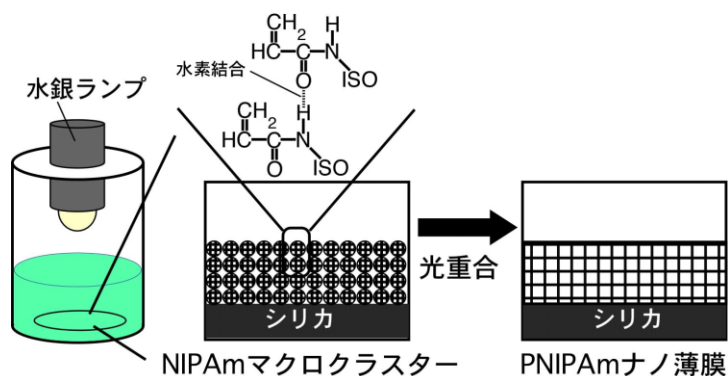


図4 マクロクラスタークラスタのその場重合法の模式図

(4) 共振カーブのモデル解析法の改良：ナノ共振ずり測定で得られる共振カーブを解析するモデルの改良を行った (図5)。具体的には共振ずり測定装置の試料部分と下部ユニット部分のパラメータを独立に導入し、このモデルの運動方程式を解き、共振カーブの理論式を導出した。この理論式を用いて共振カーブを解析することで、従来のモデルでは試料粘度が低い条件に限られていた粘度の定量的な解析が、高粘度条件においても可能となった。具体的な適用例として、雲母表面間に閉じ込められた液晶 (6CB) の粘性の垂直負荷、せん断速度、表面による配向効果依存性を定量的に評価している。

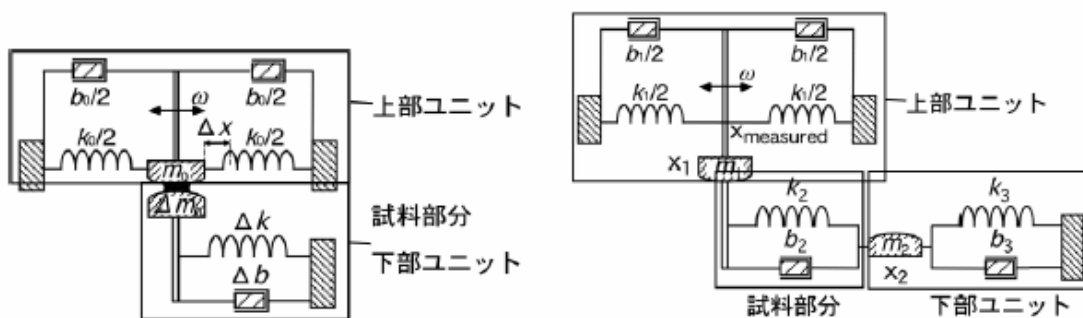


図5 従来のモデル (左)、新規モデル (右)

## 研究実施項目：「微細空間の液体の特性評価」

### 概要：

固体表面間に存在する水・水溶液の分子レベルでの挙動の研究は、地震と関連性の大きい岩石の摩擦から生体での摩擦・潤滑まで、多くの自然現象における水の役割を解明する上で重要である。本年度は雲母表面間に挟まれたNaCl水溶液について、ナノ共振器測定を用いた性質を評価した(図6)。共振ピークの減少から表面間距離2nm以下で水溶液の構造化を観測し、また表面間距離1 nm以下で水溶液の粘性率の増大(バルク水の $10^2 \sim 10^4$ 倍)に伴う潤滑効果を共振カーブから直接的に観測した。従来報告されている類似の系における水の特性についての不一致に解釈を与え、信頼性の高い結果を得たのはじめての例である。共振測定の優位性を示した結果でもある。

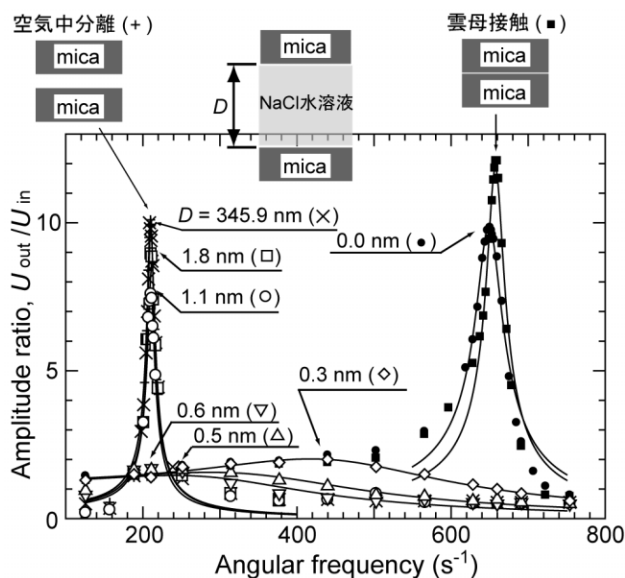


図6 NaCl水溶液の共振カーブの距離依存性

### 理論グループ

## 研究実施項目：「界面分子マクロクラスターの生成機構の計算シミュレーション」

### 概要

界面分子マクロクラスターに関する研究において、その生成機構を理解するため計算シミュレーションを行うことにより現象を理論的に解明することを目的としている。固-液界面に形成されるマクロクラスターのシミュレーションを行うにあたり、エタノール/シクロヘキサン混合系における分子動力学シミュレーションを行い、バルクでの構造について詳細に検討したエタノールのクラスターに着目した解析を行い、エタノール分子のクラスター分布と拡散係数の結果を比較した。エタノールの濃度が0.1mol%以上になると4量体や5量体が数多く見られ、エタノールの拡散係数とシクロヘキサンの拡散係数がほぼ等しくなることを見いだした。溶液中の分子マクロクラスターの計算シミュレーションを準備検討し、界面への展開をはかっている。

## 3. 研究実施体制

### 評価・制御グループ

- ① 研究分担グループ長：栗原 和枝 (東北大学多元物質科学研究所、教授)
- ② 研究項目：「固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発」

「固-液界面の分子マクロクラスターの研究」

「微細空間の液体の特性評価」

理論グループ

- ① 研究分担グループ長：泰岡 颯治（慶應義塾大学工学部機械工学科、助教授）
- ② 研究項目：「界面分子マクロクラスターの生成機構の計算シミュレーション」

#### 4. 主な研究成果の発表

##### (1) 論文発表

- Masashi Mizukami and Kazue Kurihara (Tohoku University)  
“Shear Resonance Measurement on Structuring of Liquids Confined between Mica Surfaces”,  
Prog. Colloid Polym. Sci., **128**, 105-106 (2004)
- Takashi Miyahara and Kazue Kurihara (Tohoku University, IMRAM)  
“Electroconductive Langmuir-Blodgett Films Containing Carotenoid Amphiphile for Sugar Recognition”,  
J. Am. Chem. Soc., **126**(18), 5684-5685 (2004)
- Yasuhiro Kobori<sup>1</sup>, Tomoaki Yago<sup>2</sup>, Kimio Akiyama<sup>2</sup>, Shozo Tero-Kubota<sup>2</sup>, H. Sato<sup>3</sup>, Fumio Hirata, Norris<sup>4</sup>, J. R., Jr. <sup>1</sup> (University of Chicago<sup>1</sup>, Tohoku University<sup>2</sup>, Kyoto University<sup>3</sup>, The Graduate University for Advanced Studies<sup>4</sup>)  
“Superexchange Electron Tunneling Mediated by Solvent Molecules: Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Study on Electronic Coupling in Solvent-Separated Radical Ion Pairs.”  
J. Phys. Chem. B., **108**(29), 10226-10240 (2004)
- Shozo Tero-Kubota<sup>1</sup>, Kazunori Zikihara<sup>1</sup>, Tomoaki Yago<sup>1</sup>, Yasuhiro Kobori<sup>2</sup>, and Kimio Akiyama<sup>1</sup> (Tohoku University<sup>1</sup>, University of Chicago<sup>2</sup>)  
“Control of the Sign of Exchange Interactions in Solvent-Separated Radical Ion Pairs.”  
Appl. Magn. Reson. , **26** (1-2), 145-154 (2004).
- Takehiro Suzuki<sup>1</sup>, Yuan-Wei Zhang<sup>1</sup> Tanetoshi Koyama<sup>1</sup>, Darryl Y. Sasaki<sup>2</sup>, Kazue Kurihara<sup>1</sup> (Tohoku University<sup>1</sup>, Sandia National Lab. <sup>2</sup>)  
“Direct Observation of Specific Interaction between Enzyme-substrate Complexes Using Colloidal Probe Atomic Force Microscopy”  
Chem. Lett., **33**(5), 536-537 (2004)
- Guolun Zhong, Masashi Mizukami, Isao Fukuchi, Takashi Miyahara, Kazue

Kurihara (Tohoku University, IMRAM)

“Preparation of Nano-films by in situ Polymerization of Hydrogen-bonded  
Macroclusters of N-isopropylacrylamide on Silica Surfaces”

Chem. Lett., **34**(2), 228-229 (2005)