

栗原和枝

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構・教授

表面力測定によるナノ界面技術の基盤構築

§1. 研究実施の概要

研究代表者が開発したツインパス型表面力装置と共振ずり測定法を中心手段として、機能デバイス設計や反応場として重要な固-液界面の特性・機能を、分子レベルで解明・制御する新規ナノ界面技術の基盤形成を目的とする。特に、界面の液体をも機能分子として捉え、装置開発など新規アプローチを創製し、(1)金属も含む機能界面の特性評価、(2)束縛液体の特性、光反応機能の解明、(3)界面の高次階層機能構造制御などの研究を行う。

「ナノ界面計測・評価グループ」では「表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発」、「ナノ界面評価法による機能界面の液体構造の解明」、「表面力・共振ずり測定による機能材料評価法の確立」、「理論計算グループ」では「閉じ込め空間における液体構造の計算機シミュレーション」について、計画に従って研究を実施するとともに、計画以外にもいくつかの成果をあげることができた。以下に、本年度に得られた主要な成果を示す。

1. 機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

- (1) 表面力測定に用いることのできる基板の種類を拡大するため、ナノメートルレベルで平滑な表面の調製法を検討し、雲母、シリカ、金、NiCr 合金に加えて、白金、鉄表面を用いた表面力・共振ずり測定が可能となった。
- (2) 実用の機能材料、例えば潤滑油は高温条件で使用される場合が多い。試料部みの温度の精密温度制御機構を表面力・共振ずり測定装置に組み込み、室温から 100 °C の温度範囲でテストを行い、0.15 °C 以内の精度で温度を制御できることを確認した。
- (3) イオン液体は電気化学デバイスや潤滑剤などへの応用が期待されており、界面での構造・特性の解明が求められている。シリカ表面間、および雲母表面間に閉じ込めた挟まれたイオン液体(IL)の特性を評価し、表面の種類による IL の構造化の距離範囲・挙動の違いを明らかにした。
- (4) 自動車のトロイダル CVT ではトラクションオイルにより動力伝達が行われているが、その構造

とトラクション機構の相関は実験的には必ずしも明らかにされていない。雲母表面間に閉じ込められた3種類のトラクションオイルの構造化挙動とトラクション特性を評価し、分子構造との相関を検討した。芳香環をもつオイルであるCS1において、100 nm以上の距離から構造化を観測した。

2. 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発

表面力測定の特徴を生かして限定空間中や界面の物性や反応性を明らかにするために、本課題では以下のような複合計測法の開発を進め、いくつかの系に適用した。

(1) 自作の蛍光・共振ずり複合測定装置を用いて、雲母間に閉じ込めたヘキサデカン中においてピレンの蛍光寿命及びスペクトルを測定し、エキシマーの生成・消滅ダイナミクスが閉じ込めにより速くなることを明らかにした。また蛍光性pHプローブであるフルオレセインを用いて、シリカ表面間に閉じ込められた水中のpHを評価した。

(2) ナノメートルオーダーの厚みの束縛液体からのX線回折測定法を開発している。SPring-8を用いるX線回折測定で、厚み約2 nmのスメクチック液晶8CBの規則的配列を示すX線回折パターンを観測、および時間経過による構造の緩和過程を観測することに成功した。

(3) 昨年度に作製した電気化学表面力装置(EC-SFA)を用いて、 KClO_4 1 mM水溶液中の金表面間の表面力の印加電圧依存性を測定し、印加電圧と表面の荷電状態の相関を系統的に評価することができた。

3. 機能界面の液体分子の構造・ダイナミクスの計算機シミュレーション

OMCTS 分子間および OMCTS-雲母間相互作用ポテンシャルを決定し、雲母表面間に閉じ込めた OMCTS 液体について微視的ダイナミクスおよび構造、表面間に働く力を計算した。

§2. 研究実施体制

(1) 「ナノ界面計測・評価」グループ

① 研究分担グループ長: 栗原 和枝 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、教授)

② 研究項目

「表面力測定を中心とするナノ界面計測の開発と機能界面評価への応用」

・機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

・表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発

(2) 「理論計算」グループ

① 研究分担グループ長: ピキエリ ファビオ (東北大学大学院理学研究科、准教授)

② 研究項目

・機能界面の液体分子の構造・ダイナミクスの計算機シミュレーション

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

【ナノ界面計測・評価グループ】

1. 機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

表面力・共振ずり測定法の汎用化、高度化を進め、それにより表面と分子特性に基づいた液体構造形成、相互作用を解明し、制御の基礎を確立する。

(1) 測定法の汎用化・高度化

(1)-(i) 表面力測定のための基板拡大:スパッタリングによる表面作製法の確立

昨年度まで、清浄で平滑な金やニッケル等の金属表面基板作製法として、金属膜を蒸着した雲母の金属膜側をシリカディスクに接着し、雲母を剥離する方法を用いてきた。本年度は、白金・鉄のスパッタ膜について同様の方法を適用した。白金についてはこの方法で表面力測定に使用可能な表面が得られたが、鉄では雲母との接着が強く雲母を完全に剥離できなかった。そこで、鉄はスパッタ条件を検討し、nmレベルで平滑な表面を調製することができた。

(2) 界面の液体構造の解明と機能材料設計への応用

(2)-(i) シリカ表面に挟まれたイオン液体(IL)特性評価

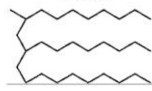
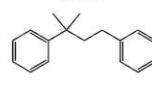
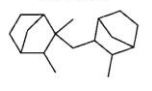
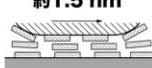
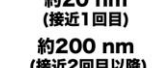
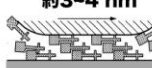
イオン液体(IL)は電気化学デバイス、潤滑剤等への応用が期待されており、これらの応用ではナノ空間におけるILの特性の理解が重要である。昨年度のガラス表面間のILの構造化挙動の評価に続き[3]、雲母およびガラス表面間の1-ブチル 3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、[C₆mim][NTf₂]の評価を行った。表面力測定では、雲母表面間において表面間距離 $D < 6$ nm、シリカ表面間では $D < 約 17$ nm で立体斥力が観測された。共振ずり測定では、立体斥力が観測され始めた距離から粘性の増大が観測された。これは、表面の種類の違いによりILの構造化挙動が異なることを示している。

(2)-(ii) トラクションオイルの特性評価

自動車における高効率な動力の伝達機構であるトロイダル CVT (Continuously Variable Transmission)では、トラクションオイルを介して動力を伝達する。共振ずり測定法により雲母表面間に閉じ込められた3種類のトラクションオイル(表1参照)の構造化挙動とトラクション特性を評価し、分子構造との相関を検討した。

トラクション係数が最も低いPAOでは約1.5 nm以下で、最も高いDM2Hでは約3~4 nm以下で表面間の駆動伝達(トラクション性)が観測された。一方、中間のトラクション係数をもつCS1では、1回目の

表1 測定したトラクションオイルのトラクション係数(=トラクション力/垂直荷重)とトラクション性が観測され始めた距離。試料は全て出光興産(株)より提供された。

	PAO	CS1	DM2H
分子構造			
トラクション係数 (@40°C)	0.03	0.07	0.11
トラクション発生距離	約1.5 nm 	約20 nm (接近1回目) 約200 nm (接近2回目以降) 	約3~4 nm 

接近で約 20 nm, 2 回目以降の接近で 200 nm 以上の長距離から構造化を示す斥力、ならびにトラクション性が観測された。さらに、共振カーブの物理モデル解析より、CS1 は 100 nm 以上の長距離から通常の液体では見られない弾性的な性質を示すことがわかった。これは、CS1 の芳香環の相互作用による長距離秩序形成を示唆している。

2. 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発

表面力・共振ずり測定とも、多くは距離を指標として分子的な情報を得る。しかし、束縛液体の構造など、他の手法による評価が必要な場合も多い。表面力測定の特徴を生かして限定空間中や界面の物性や反応性を明らかにするために、本課題では(1) 蛍光寿命測定、(2) X線回折との複合評価法、(3) 電気化学表面力装置(EC-SFA)をといた複合評価法を開発を進めている

(1) 蛍光-共振ずり複合測定

昨年度のストリークカメラの導入により時間分解蛍光スペクトルが測定可能な蛍光-表面力複合測定装置(図1)を用いて、雲母間に閉じ込めたヘキサデカン中において色素(ピレン)の蛍光寿命及びスペクトルを測定し、2分子反応の代表例であるエキシマーの生成・消滅ダイナミクスが閉じ込めにより速くなることを明らかにした。さらに共振ずり測定を同時に行うことで、界面における色素濃縮がダイナミクスの変化の原因であることを明らかにした。

また蛍光性pHプローブであるフルオレセインを用いて、シリカ表面間に閉じ込められた水中のpHを評価し、バルク中よりpHが低下することを確かめた。このpH低下はシリカ表面のシラノール基由来のH⁺によると考えられる。

(2) X線回折測定

液体薄膜のX線回折による構造評価を目的として、高輝度なX線が得られるSPring-8での実験のための装置製作し、液晶薄膜の回折測定を行った。今年度は、厚み約2 nmのスメクチック液晶8CBの構造の時間変化を観測することができた(図2)。8CBの注入直後は中心対称なスポットが観測され、X線ビーム内の8CBが一様に配向していることが分かる。しかし、時間経過とともにスポットの強度が減少したことから、8CBの構造が緩和したと考えられる。以上より、1~2 hのタイムスケールで起こる、厚み約2 nmの8CBの構造の時間変化を観測できることが示された。

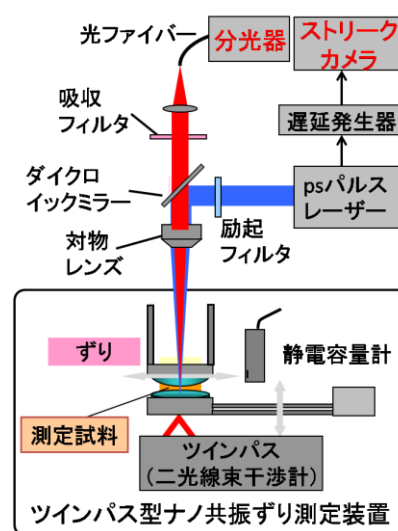


図1 蛍光-共振ずり複合測定装置

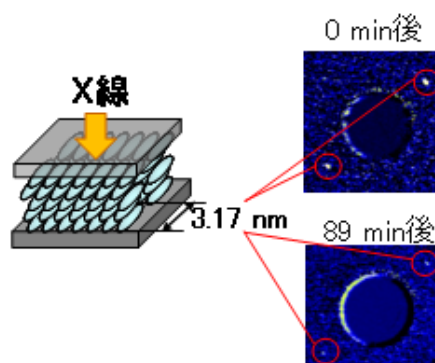


図2 雲母表面間の8CB (D =数 nm)の回折強度の経時変化

(3) 電気化学表面力装置(EC-SFA)の開発

昨年度に作製した電気化学表面力装置(図3)を用いて、試料表面である金薄膜を作用電極(WE)、銀塩化銀電極を参照極(RE)、白金線を対極(CE)として、 KClO_4 1 mM 水溶液中の金表面間の表面力の印加電圧依存性を評価した(図4)。いずれの印加電位でも、電気二重層斥力に由来する遠距離から斥力と van der Waals 力による Jump-in が観測された。また印加電位の減少に伴い、電気二重層斥力の強度が減少したが、減衰長は一定であった。これは印加電位の増加に伴い、金膜の負の表面電位が減少することを示している。以上より、EC-SFA により、電極電位を変化させて表面力測定が可能であることが確かめられた。

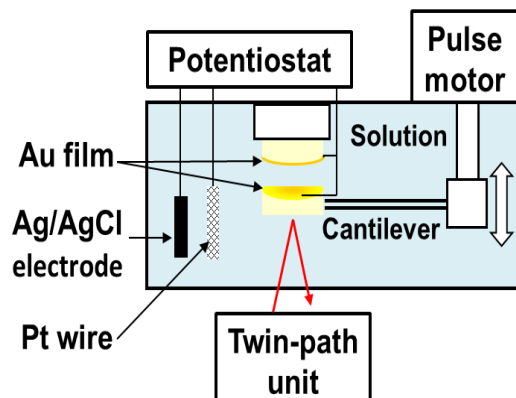


図3 電気化学表面力装置の模式図。

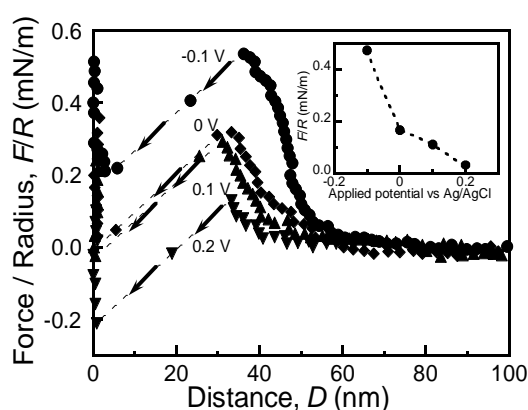


図4 KClO_4 1mM 水溶液中における金表面間の表面力曲線の印加電位依存性。

【理論計算グループ(ピキエリ研)】

[1] OMCTS-雲母系における分子動力学シミュレーション

(1)シミュレーションモデルの構築 [4, 11]

octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) 液体を2枚の雲母表面間に閉じ込めた系は、表面力測定におけるモデル系である。我々はこの系を用いて実験に対する分子動力学(MD)シミュレーションモデルを構築することを目指している。前年度までに作成した OMCTS 分子間相互作用を拡張して OMCTS 分子-雲母表面相互作用

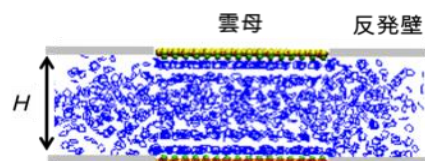


図5 MD システム, OMCTS は 1100 分子, 雲母表面の面積は 66nm^2 。

を新規に作成し、これらの力場を使用した MD シミュレーションを行うための系を図5のように構築した。従来のモデルに比した利点は、分子配向や雲母表面の原子的な形状が表現されていることと、物性値を実験結果と定量的に比較できることである。

(2) 液体様状態の分子論的イメージ [11]

面間隔 H が分子直径の 6~7 倍以上であるときは、層状構造を形成しつつ、ある程度の流動性を保持していること(液体様状態)が実験から示唆されている。MD シミュレーションにより、この状態の微視的構造・ダイナミクスについて調べた。内側の層(L2-6)はバルク液体に近い状態である一方、雲母表面と直接接触する層(L1,7)では特定の分子配向が促進されることで運動性が急激に低下することがわかった(図6)。この成果により、これまで理解が曖昧であった液体様状態の微視的なイメージが明確になった。

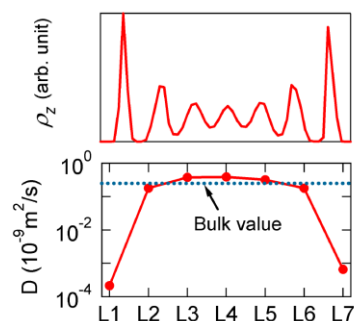


図6 $H=5.7\text{nm}$ における密度プロファイル(上図)および各層における拡散係数(下図)。

(3) 拡散係数・溶媒和力の面間隔依存性

次に、マクロナ物性値の面間隔依存性を調べた。拡散係数が面間隔 H とともに減少することを確認した。これは実験チームにより報告された閉じ込めによる粘性の増加と整合する。また溶媒和力 F_z (液体が雲母表面に及ぼす力)は、実験結果と同様に OMCTS の分子直径に相当する周期 8~9 Å で振動し、その振幅は H が小さくなるほど増大した(図7)。これらは、シミュレーションと実験を定量的に比較しながらその分子論的起源を探ることが可能であることを示している。

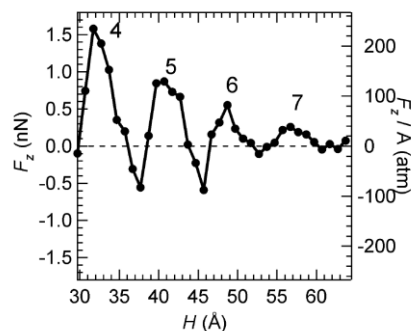


図7 計算された振動力(図中の数字は層数)。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. D. Sundholm, S. Taubert, F. Pichierri, "Calculation of absorption and emission spectra of [n]cycloparaphenylenes: the reason for the large Stokes shift", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 2751-2757, 2010 (DOI:10.1039/b922175a).
2. F. Pichierri, "Theoretical characterization of the sulfilimine bond: double or single?" *Chem. Phys. Lett.* 487, 315-319, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2010.01.060).
3. K. Ueno, M. Kasuya, M. Watanabe, M. Mizukami and K. Kurihara, "Resonance Shear Measurement of Nanoconfined Ionic Liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 4066-4071, 2010 (DOI: 10.1039/b923571j)

4. H. Matsubara, F. Pichierri, and K. Kurihara, "Design of a Versatile Force Field for the Large-Scale Molecular Simulation of Solid and Liquid OMCTS", *J. Chem. Theor. Comp.* 6, 1334-1340, 2010 (DOI: 10.1021/ct9006053).
5. H. Fliegl, D. Sundholm, S. Taubert, F. Pichierri, "Aromatic pathways in twisted hexaphyrins", *J. Phys. Chem. A* 114, 7153-7161, 2010 (DOI: 10.1021/jp1021517).
6. F. Pichierri, "Macrodipoles of Potassium and Chloride Ion Channels as Revealed by Electronic Structure Calculations", *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 950, 79-82, 2010 (DOI: 10.1016/j.theochem.2010.03.027).
7. K. Kurihara, "Polyelectrolyte Brushes Studied by Surface Forces Measurement", *Adv. Colloid Interface Sci.* 158, 130-138, 2010 (DOI: 10.1016/j.cis.2010.03.004).
8. S. Taubert, D. Sundholm, F. Pichierri, "Magnetically Induced Currents in [n]Cycloparaphenylenes, n=6-11", *J. Org. Chem.* 75, 5867-5874, 2010 (DOI: 10.1021/jo100902w).
9. M. Kasuya, M. Mizukami and K. Kurihara, "Properties of Water at Solid Surface Revealed Using Surface Force Measurement", *Bunseki Kagaku* 59, 957-965, 2010.
10. C. Songkram, K. Ohta, K. Yamaguchi, F. Pichierri, Y. Endo, "Conformational Control of Benzyl-o-carboranylbenzene Derivatives and Molecular Encapsulation of Acetone in the Dynamically Formed Space of 1,3,5-Tris(2-benzyl-o-carboran-1-yl)benzene", *Inorg. Chem.* 49, 11174-11183, 2010 (DOI: 10.1021/ic101862n).
11. H. Matsubara, F. Pichierri, and K. Kurihara, "Unraveling the properties of OMCTS under nanoscale confinement. Atomistic view of the liquid-like state from molecular dynamics simulation", *J. Chem. Phys.* 134, 044536-1-12, 2011 (DOI: 10.1063/1.3530591). Selected for Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Volume 23, Issue 6, 2011.
12. 水上雅史, 杉原理, 山辺秀敏, 安東勲雄, 黒川幸子, 栗原和枝, "表面力装置による金属-高分子接着の評価 2", *色材協会誌* 84, 87-91, 2011.
13. T. Kamijo, M. Kasuya, M. Mizukami, and K. Kurihara, "Direct Observation of Double Layer Interactions between the Potential Controlled Gold Electrode Surfaces Using the Electrochemical Surface Forces Apparatus", *Chem. Lett, in press*.

(4-2) 知財出願

①平成22年度特許出願件数(国内 0件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)