

「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、潤滑や摩擦の制御は環境分野において重要な課題である。

当年度は、手がけていた多くの課題で研究が進捗した。主な成果として、

- (1) 微細空間中の液体を評価する新手法（共振ずり測定）を不透明試料に適用するためのツインパス型装置を目標レベルまで完成。
- (2) フーリエ変換による迅速測定法の開発。
- (3) 固-液界面の分子マクロクラスターをシリカ以外の基板で実現。
- (4) 固-液界面の分子マクロクラスターを利用した表面ナノコーティング法の開発。
- (5) 共振ずり測定法の多様な試料への適用。

などがある。

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。

2. 研究実施内容

研究は「評価・制御グループ」と「理論グループ」の2グループで実施している。

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」

(1) ナノ共振ずり測定：ツインパス型装置の開発

当チームで開発したナノ共振ずり測定法を、不透明基板ならびに不透明試料に適用するための装置を開発することを目的とする。ツインパス型表面力測定装置を改良し、表面間距離の測定精度や信頼度を向上させ、ずり計測ユニットを組み込み、ずり測定に適するように装置の改良ならびに最適化を行った。製作した装置の写真を図 1 に示す。測定試験を行い、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 製作したツインパス型ナノ共振ずり測定装置

(2) ナノ共振ずり測定：フーリエ変換法の開発

容易に厚みの変化する試料、揮発性の高い試料および長時間のせん断によりせん断応答の変化する試料などにナノ共振ずり測定を展開するため、当チームで開発したナノ共振ずり測定を迅速化する手法として開発した。減衰振動曲線をフーリエ変換することにより、共振周波数および幅広い周波数における試料のせん断応答を迅速に測定した。

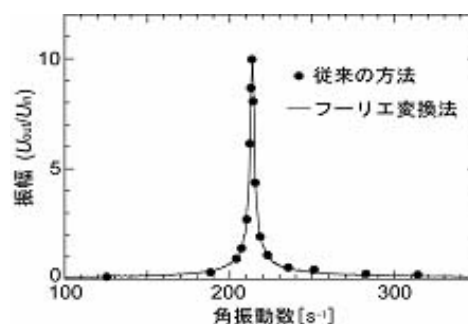


図 2 フーリエ変換法と従来の方法による共振曲線(試料：雲母間の 6CB)

従来法ではデータ取得に 4～5 分程度の時間がかかるが、フーリエ変換法により高精度で幅広い周波数にわたる共振カーブを 2 秒程度で計測することに成功した。

(3) ナノ共振ずり測定：FECO 分光法との同時測定による色素/液晶 2 成分系の評価

ナノ共振ずり測定法（図 3）と FECO 分光法の同時測定を行い、色素/液晶 2 成分系における組成と構造化挙動を評価した。多成分系での微細空間での一方の成分の濃縮効果、2 成分系の安定性、パッキングなどを評価することを目的とする。FECO 分光法を微細空間の液体の吸収評価法として確立し、ナノ共振ずり測定法との同時測定により多成分系のナノ薄膜における組成と構造化を評価し、シアニン系色素、ペリレンなどを用い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した。

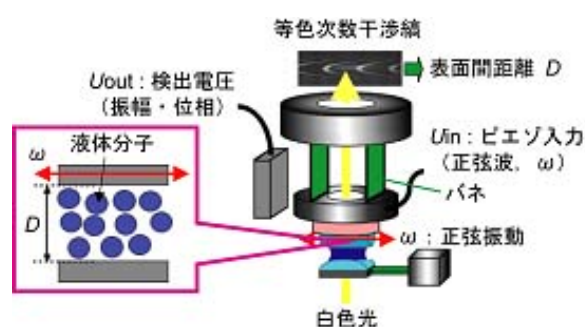


図 3 従来型ナノ共振ずり測定装置の模式図

研究実施項目：「固-液界面の分子マクロクラスターの研究」

(1) 分子マクロクラスターの生成の多様な系への展開

水素結合で組織化した分子マクロクラスター形成は、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、また、吸着分子もアルコールやカルボン酸に限られていた。本課題は、様々な官能基を持つ基板ならびに吸着分子について、分子マクロクラスターを形成する方法論を確立し、分子論形成ならびに材料調製への展開をはかることを目的とする。基板を金基板に展開し、水素結合性の官能基を持つチオール誘導体で修飾した金基板を用い、表面プラズモン共鳴によりエタノールの吸着を調べた。

図4のように水酸基、またはカルボキシル基で金基板を表面修飾したところ、エタノールがシクロヘキサンから6 nm程度の厚みで吸着することを見出した。これは、エタノールの分子マクロクラスターの形成を示している。分子マクロクラスターを新規な分子組織体として利用する場合の可能性を大きく広げた。

(2) 水素結合分子マクロクラスターのその場重合法による材料創製

当チームで開発した分子マクロクラスターのその場重合法の機能性高分子ナノ薄膜調製へと展開と、より高度に制御された薄膜調製法へと発展させることを目的とする研究である。従来確立しているポリアクリル酸、ポリメタクリル酸に加えて、アミド基を水素結合性部位として持ち、高分子ゲル化することで温度応答性を示す *N*-イソプロピルアクリルアミドのマクロクラスターのその場重合を行った。また従来は分子マクロクラスターの厚みで決まっていた膜厚を、吸着過程と重合過程で溶媒を置換することで自在に制御する方法を開発した。

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。

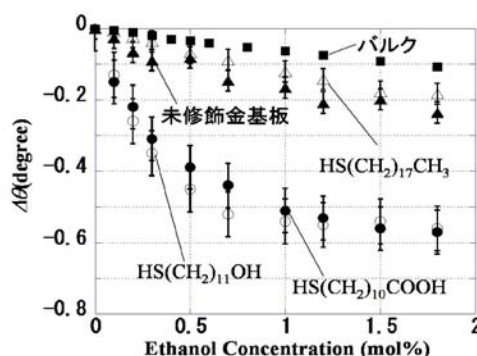


図4 水素結合性の官能基で修飾した金表面に形成するエタノールの分子マクロクラスター。 $\Delta\theta$ が減少するほど、エタノール吸着層は厚いことを示す。

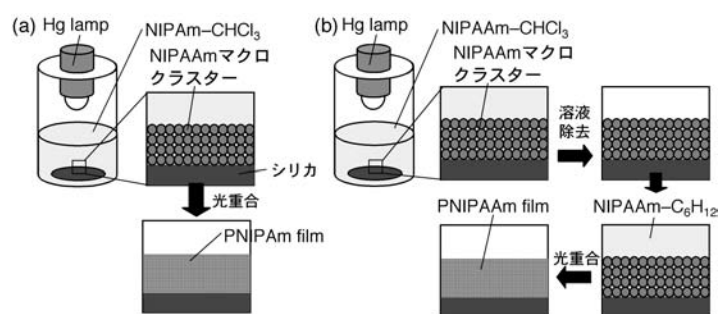


図5 PNIPAm ナノ薄膜調製模式図
(a) その場重合法, (b) 溶媒置換法。

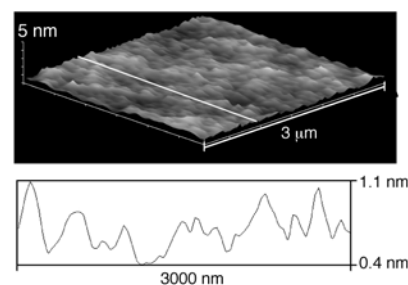


図6 溶媒置換法で調製した PNIPAm 薄膜の AFM 像と断面形状像。

研究実施項目：「微細空間の液体の特性評価」

(1) 1 nm 以下での雲母表面間の NaCl 水溶液の構造化と潤滑特性

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生体内での摩擦・潤滑や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。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は実験結果に不一致があり、結論がでていない。本研究では固体表面間の水・水溶液のせん断応答および粘性をナノ共振ずり測定で評価した。

雲母表面間に挟まれた NaCl 水溶液について、ナノ共振ずり測定を用いて物性を評価した。表面間距離 1 nm 以下で共振カーブの大きな変化を測定することに成功した。表面間距離 1 nm 以下で水溶液の粘性率は増大（バルク水の $10^2 \sim 10^4$ 倍）するにもかかわらず、潤滑効果はあること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統一的な解釈を与えた。

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機シミュレーション」

分子動力学 (MD) 計算を次の二点に対し実施することを目的とする。

(1) エタノール／シクロヘキサン溶液内部でのエタノールクラスター構造の溶液モル比率依存性の解明、並びに (2) マクロクラスター構造の詳細およびマクロクラスター形成機構の解明である。

(1) によりシクロヘキサン中でまず水素結合により生成するエタノールクラスターの計算法を確立した。熱平衡状態に於いて得られた座標を基にエタノールクラスター構造のモル比依存性を調査した。また、シリカガラス表面を量子力学計算により再現した古典モデルを用いて、エタノールマクロクラスターの生成を真空中で検討した。

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（東北大学多元研、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 顕治（慶應義塾大学、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（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Kimio Akiyama, Shinji Hashimoto, Sachiko Tojo, Tadaki Ikoma, Shozo Tero-Kubota, and Tetsuro Majima : “Study of Anisotropic Interfacial Electron Transfer Across a Semiconductor/Solution Interface by Time-Resolved EPR Spectroscopy”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3591-3594 (2005)
- Yasuhiro Nakagawa, Satoshi Endoh, Masashi Mizukami and Kazue Kurihara : “Ethanol macroclusters adsorbed on glass spheres in ethanol/cyclohexane binary liquids studied by ¹H-NMR spectroscopy”, *Trans. MRS-J*, **30**(3), 667-670 (2005)
- Masashi Mizukami, Yasuhiro Nakagawa and Kazue Kurihara : “Surface Induced Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of Methanol on Silica Surfaces”, *Langmuir*, **21**, 9402-9405 (2005)
- Tadaaki Ikoma, Kimio Akiyama, and Shozo Tero-Kubota : “Carrier Generation in Photoconductive Poly(N-vinylcarbazole) as Revealed by Multifrequency Time-resolved ESR”, *Phys. Rev.*, **71**(15), 195206 (2005)
- Fuyuki Ito, Tadaaki Ikoma, Kimio Akiyama, Shozo Tero-Kubota : “Spin Dynamic Study on the Electric Field Dependence of Carrier Generation”, *J. Phys. Chem. B*, **109**(15), 7208-7213 (2005)
- Fuyuki Ito, Tadaaki Ikoma, Kimio Akiyama, and Shozo Tero-Kubota : “Carrier Generation Process on Photoconductive Polymer Films as Studied by Magnetic Field Effects on the Charge-Transfer Fluorescence and Photocurrent”, *J. Phys. Chem. B*, **109**(18), 707-717 (2005)
- Toshinari Ogiwara, Tadaaki Ikoma, Kimio Akiyama, Shozo Ter-Kubota : “Spin dynamics of carrier generation in a photoconductive C₆₀-doped poly(N-vinylcarbazole) film”, *Chem. Phys. Lett.*, **411**(4-6), 378-383 (2005)
- Y. Andoh and K. Yasuoka : “Two-dimensional supercritical behavior of an ethanol monolayer: a molecular dynamics study”, *Langmuir*, **21** (23), 10885 (2005).

- Satoshi Endoh, Kazue Kurihara : “Ethanol Macrocluster Formation on Gold Substrate Modified with Mercapto Alcohol”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, **1B** : 502-504 (2006)
- Hiroshi Sakuma, Kenshiro Otsuki, and Kazue Kurihara : “Viscosity and lubricity of aqueous NaCl solution confined between mica surfaces studied by shear resonance measurement”, *Phy. Rev. Lett.*, **96**, 046104 (2006)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 4 件 (CREST 研究期間累積件数 : 4 件)