

「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り、実用材料の評価をめざす。

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) 液浸型ナノ共振ずり測定装置の開発。
- (2) ナノ共振ずり測定に蛍光寿命測定装置を組み込むことに成功。
- (3) 不透明基板表面間の摩擦・潤滑特性評価。
- (4) 共振ずり測定法による実用化されている潤滑剤や粒子のレオロジー挙動の評価。
- (5) フェノールマクロクラスターの形成と挙動の評価。

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。今年度は実用材料に研究を展開でき、その特性制御に大きく貢献した。今後、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：液浸型ナノ共振ずり測定装置の開発

当チームで開発したナノ共振ずり測定法を、揮発性の液体試料や空気中に出すと特性の

変化する表面など、広範な対象に適用するための装置を開発することを目的とし、本年度は要素技術の確立、試作、テスト測定を行い、本装置が液体中で測定可能であることを確認した。

### **(2) ナノ共振ずり測定：蛍光同時測定システムの開発**

微細空間の液体の特性（粘度など）をナノ共振ずり測定と同時に測定する手段として、蛍光寿命を測定するシステムを製作し、蛍光分子の寿命の測定が可能となった。

### **(3) ナノ共振ずり測定：不透明基板表面間の摩擦・潤滑特性評価**

前年度に不透明基板試料用のツインパス型ナノ共振ずり測定装置を完成した。当装置を不透明なグラファイト（HOPG）基板に適用し、摩擦・潤滑特性評価を行った。HOPG 表面間が雲母表面間と比較して摩擦が小さく滑りやすいことがわかった。

## **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**

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、水素結合で組織化した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。本年は以下の項目を行った。

(1) 金基板をチオール誘導体を用い、OH(あるいはCOOH)基で修飾し、シクロヘキサン中でのエタノールマクロクラスターの形成の OH (COOH) 密度依存性を調べた。OH 基密度の増加に伴いクラスター層の厚みが増大することが分かった。

(2) 芳香族分子であるフェノールはシクロヘキサン中のシリカ表面に脂肪族アルコールと同様に厚み 10 数 nm の鎖状のマクロクラスターを形成することが分かった。しかし、芳香環の立体障害が大きく、フェノール吸着層の密度はバルクのフェノールの 1/2 程度であることが分かった。

このように、多様な系に分子マクロクラスターを展開できることがわかり、また表面、分子の特性により厚みや構造の多様性を引き出せることが分かってきた。

### **(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の展開と、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。ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド膜の厚みを自在に制御する溶媒交換法(図 1)における効率的な重合の機構を分子レベルで検討した。全反射赤外吸収分光法により、溶媒交換により吸着アミド分子は二重結合が近接した会合構造を形成することが分かり (図 2)、そのため、重合が効率的に進行すると考えられる。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。

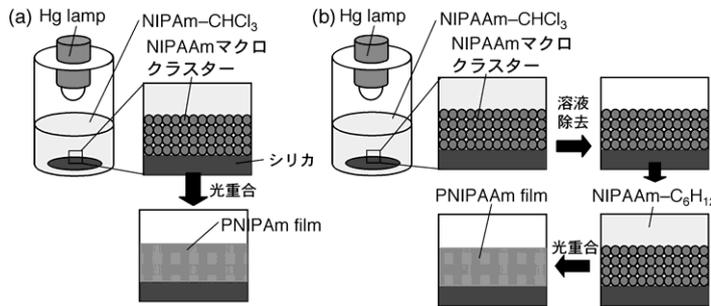


図1 PNIPAm ナノ薄膜調製模式図  
(a) その場重合法, (b) 溶媒置換法。

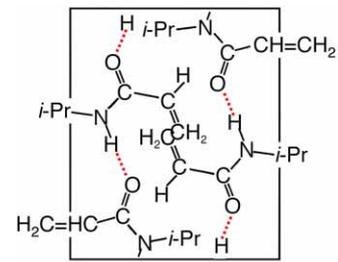


図2 溶媒置換後の吸着NIPAAmの会合構造模式図。

### (3) 水素結合分子マクロクラスターを用いた微粒子集積化技術への応用

微粒子表面にエタノールあるいはプロピオン酸マクロクラスターを形成し、分子マクロクラスター間の引力を利用することで微粒子集積化技術への応用を行った。ガラス基板上への細かい網目状のパターンを持つ金ナノ粒子1粒子層分の二次元ナノ構造体の作製に成功した。

#### 研究実施項目：「微細空間の液体の特性評価」

当年度は市販されている材料の特性評価・解明に共振ずり測定法を適用した。

#### (1) シーリング材用の増粘剤による増粘メカニズム解明

合成炭酸カルシウム粒子 (PCC) は、シーリング材の増粘剤として多く使用されている。本年度は DOP ゾル (Diocetylphthalate (DOP)の PCC 分散系) の増粘機構を解明するために、長鎖炭化水素 Dioctadecyldimethylammoniumbromide (DODA) 修飾表面に挟まれた DOP の特性評価を行い、DOP が遠い表面間距離(57 nm)から大きく増粘することがわかった。これは DOP 分子と DODA の両者の長鎖炭化水素が指組構造を形成し、また DOP 分子の長鎖炭化水素同士が水分子を介して結合することによる増粘と考えられる (図3)。

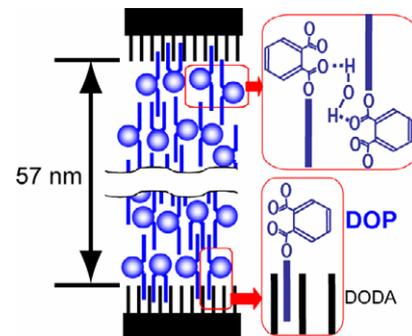


図3 DODA 修飾表面に挟まれた DOP の模式図。

#### (2) 種々の潤滑油の摩擦・潤滑特性評価

本年度はハードディスクなどで実用化されている種々の潤滑油(フェニルエーテル系、パーフルオロポリエーテル系)のナノ空間における分子挙動の評価を行った。ナノスケールの表面間距離における測定結果 (図4) から、それぞれの潤滑油ナノ薄膜中での分子の存在状態と挙動に関する有用な知見が得られた。

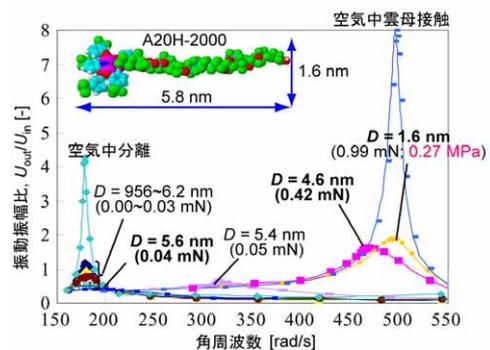


図4 雲母表面に挟まれたパーフルオロポリエーテル系(A20H-2000)の共振カーブ。

## 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。本年度はエタノール/シクロヘキサン溶液をシリカガラス表面上に配置し、エタノールクラスターの構造、動的挙動の評価を行った。固/液/液の計算では類をみない大規模粒子数の計算により、シクロヘキサン存在下でシリカ表面から遠く離れた領域においても直線的なエタノールクラスターの形成がみられることを明らかにした。

## 3. 研究実施体制

### (1) 「評価・制御」グループ

#### ①研究者名

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

### (2) 「理論」グループ

#### ①研究者名

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. 研究成果の発表等

### (1) 論文発表(原著論文)

- Masashi Mizukami, Kazue Kurihara : “Macrocluster Formation of Alcohol on Silica Surface in Cyclohexane: Analysis of Interfacial Energy between Adsorption Layer and Bulk Solution”, *e-J.Surf.Sci.Nanotech.*, **4**, 244(2006).
- 黒澤進<sup>1</sup>, 佐藤久夫<sup>2</sup>, 水上雅史<sup>3</sup>, 野澤純<sup>2</sup>, 上田真三<sup>4</sup>, 栗原和枝<sup>3</sup> (<sup>1</sup>独)日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>東北大理、<sup>3</sup>東北大多元研、<sup>4</sup>三菱マテリアル) 「コロイドプローブ原子間力顕微鏡による NaCl 水溶液中のモンモリロナイト粒子の相互作用力の測定」、日本原子力学会和文論文誌, **5**(3), 251(2006).
- T. Suzuki, Y. -W. Zhang, T. Koyama, D. Y. Sasaki, K. Kurihara “Direct Observation of

Substrate-Enzyme Complexation By Surface Force Measurement”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 46, pp. 15209-15214 (2006).

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願: 1件 (CREST 研究期間累積件数: 5件)