

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 20 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

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

本研究課題では、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している。

平成 20 年度は、研究の発足にあたり、基盤装置の整備、新規に製作する装置の設計、今後の研究の展開に必要な予備データの取得などを行った。具体的な項目を以下に示す。

- (1) 蛍光寿命同時測定では、粘度プローブを用いた限定空間中の局所粘度評価に着手した。
- (2) X 線回折同時測定では、SPring8 での実験を行い、液晶薄膜の回折パターンを得た。
- (3) 和周波発生振動分光法を用いた固-液界面の水の構造評価に着手した。
- (4) 閉じ込め空間中の液体構造について、雲母表面間に擬球形分子(OMCTS)を挟み、距離 5 nm 以下で観測される距離の周期と、結晶構造の特定の周期がよく一致することを見いだした。
- (5) NMR の緩和時間測定によりエタノールの界面分子マクロクラスターのダイナミクスを評価した。
- (6) 産業的に重要な実用材料表面である金属、ガラスを用いた測定のための表面調製技術の開発を行った。
- (7) 共同研究の開始にあたっては、研究計画の打ち合わせを丁寧に行い、従来の知見の浸透をはかった。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

[1] 表面力・共振ずり測定と他の物性の同時評価の開発

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。本課題では、二つの固体表面間の束縛液体のナノレオロジー・トライボロジー特性の解明のために、(a) 蛍光寿命測定、(b) X 線回折(構造解析)との同時測定評価法を開発し、ナノ界面評価法の極限を目指

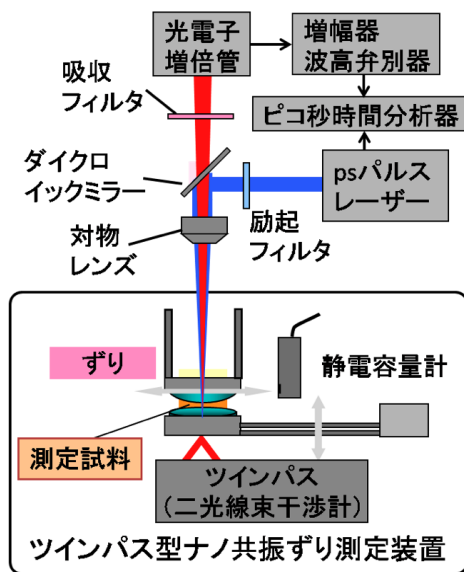


図1 ナノ共振ずり・蛍光寿命同時測定装置模式図

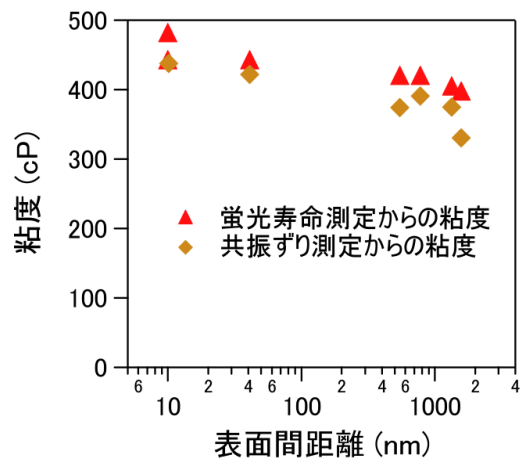


図2 シアニン色素の蛍光寿命と共振ずり測定から求めた粘度の表面間距離依存性。

す。これらは、新規な材料プロセス評価法を提示するものである。

(a) 蛍光寿命同時測定

これまでに製作したプロトタイプ装置を用い、粘度に対して敏感に蛍光寿命が変化する色素をプローブとして雲母表面間の液体薄膜の局所粘度評価に着手した(図1)。グリセリンにシアニン色素を溶解したものを測定試料として雲母表面間に挟み、共振ずり測定と蛍光寿命の同時測定を行った。共振ずり測定からは、液体薄膜全体の粘度、蛍光寿命測定からは液体薄膜中の局所粘度を評価した。蛍光寿命測定では、2つの異なる寿命が観測され($\tau=0.75\pm 0.1$ ns, 1.2~1.53 ns)、距離減少に伴い短寿命成分は増加し、長寿命成分は減少したことから、短寿命成分は表面の吸着した色素、長寿命成分はグリセリン中の色素に対等すると考えられる

(図2)。長寿命成分からグリセリンの粘度を求めたところ、共振ずり測定から得られた粘度と距離依存性がよく一致した。本法により、液体中と表面近傍といった局所粘度の評価を分離して評価できることが示された。

(b) X線回折同時測定

液体薄膜のX線回折による構造評価を目的として、これまでに、高輝度なX線が得られるSPring8での実験のための装置製作し、回折パターンの妥当性を確認するため

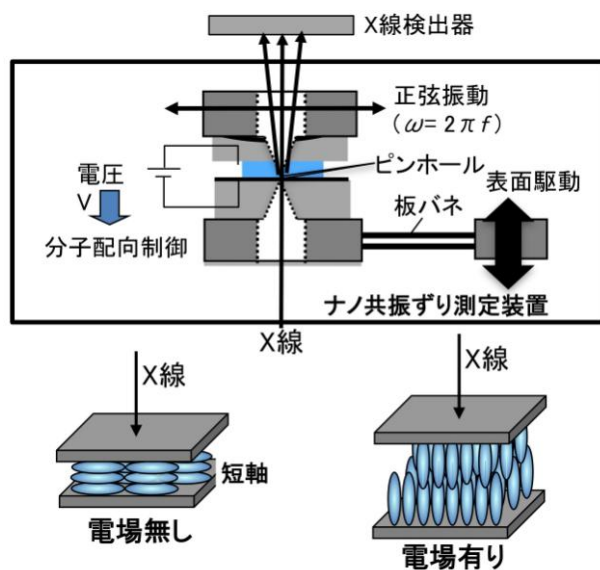


図3 金表面間の液晶薄膜のX線回折測定模式図と、X線回折パターンから予測される液晶の配向。

の電場による液晶分子配向制御法の確立を行ってきた。予備実験として行った偏光顕微鏡観察および共振ずり測定より、清浄な金表面間の液晶は表面に対して長軸を平行に配向し、金表面間に電場を印加することで垂直に配向することを確認した。今年度は、実際に製作した装置を用いて、SPring8にて金表面間に挟まれた液晶(6CB)薄膜のX線回折実験を行った。

電場印加の有無による配向変化に対応して、回折パターンの可逆的な変化が観測され、液晶薄膜のX線回折が測定できることが確認された(図3)。さらに、表面間距離(直交円筒配置の再近接部)が1 μm 〜数100 nmの範囲でX線回折パターンを得ることができた。従来のX線回折測定の報告例では、最小距離は数 μm であり、今回の結果は飛躍的な進歩といえる。

[2] 測定と計算機シミュレーションによる機能界面の液体構造の解明

本実施項目では、界面計測により得られる界面および限定ナノ空間における液体の構造を、計算機シミュレーションの結果と併せて検討し、構造制御因子の抽出、物理化学的性質の評価、機能との関連の検討などを行う。

(a) 固-液界面における水の構造評価

和周波発生振動分光法を用いて、固-液界面の液体構造評価のためのセル製作を行った。生体分子膜表面における水和の研究に先立ち、我々がこれまでに表面力測定を中心手段として研究してきた水-シクロヘキサン2成分液体中のシリカ表面に吸着した水が形成する界面分子マクロクラスターの構造の、和周波発生振動スペクトル測定による評価に着手した。この系では、水の濃度に依存して(相分離以下と以上)水吸着層の接触により生じる表面間相互作用力が大きく変化することを見いだしており、構造の規則性の変化が生じることが予測される。界面の水の特性については、様々な挙動の報告例があり、それらについて系統的な知見を与えうるアプローチである。

(b) 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

今年度は、まず、雲母表面間に液体分子(擬球形液体分子OMCTS, 液晶6CB)を挟んで、表面間距離を5 nm以下としたときに観測される不連続な距離変化を、これまで測定した全てのデータを基にして統計解析を行った。その結果、出現する距離の間隔は、それぞれの分子の結晶構造の特定の周期と一致することを見いだした。この結果は、nmレベルの空間に閉じ込められた液体は、室温においても結晶に非常に近い構造を形成する可能性を示している。

(c) NMRによる界面分子マクロクラスターのダイナミクス評価

研究代表者らが見いだした固-液界面の新奇分子組織体である“界面分子マクロクラスター”を利用した液体構造制御と材料設計への応用を目指し、 $^1\text{H-NMR}$ 法による界面分子マクロクラスターのダイナミクス評価を行ってきた。重水素化シクロヘキサンとエタノール2成分液体中にガラス球を加えるとエタノール濃度に依存する水酸基、メチレン基の共鳴線の線幅増大が観測され、ガラス表面のエタノールマクロクラスターとバルク中

のエタノールクラスターの間での分子交換を示す結果が得られた。

今年度はスピン・格子緩和時間 (T_1) 測定を行い、より詳細なダイナミクスについて調べた。その結果、エタノール濃度の上昇に伴い徐々に T_1 値の減少が観測され、これはバルク中にエタノールクラスターが形成されることに起因すると考えられる。またガラス球の存在下の方が非存在下より T_1 値が大きく、エタノール分子のダイナミクスは界面分子マクロクラスター形成下の方が高いことが示唆された。従来から界面分子マクロクラスター層の接触により生じる引力が、エタノール濃度の上昇に伴い減少することを観測しており、この原因が分子交換によるダイナミクスの増大、界面エネルギーの減少によるものと考えられる。

また、具体的な材料設計への応用として、従来から行っているモノマーマクロクラスターのその場重合法の発展として、*N*-イソプロピルアクリルアミドモノマーをクロロホルム中でシリカ表面に吸着させ、シクロヘキサン中で光重合することで、温度応答性を有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)膜を調製し、厚みを照射時間により自在に調節できることに成功し、この成果を論文に報告した²⁾。

また、第一原理計算による限定空間中の分子のパッキング構造評価の準備として、密度汎関数法により、種々の分子の形と電子状態の計算を行い、成果を報告した^{4,5,7,8)}。

[3] 表面力・共振ずり測定による機能材料評価法の確立

従来の表面力装置では測定基板はほぼ雲母に限られていたが、研究代表者らが開発したツインパス型表面力・共振ずり装置では、金属、高分子、セラミックスなどあらゆる基板に適用可能となった。そこで産業的に重要な、金属、電池表面 (電解質膜など)、などの機能界面の対象として研究を行い、機能材料評価法として確立することを目指す。

今年度は、金属、ガラス、高分子など産業的に重要な実用材料表面を用いた測定を行うための表面調製技術の探索、開発に着手した。具体的には、まず、原子レベルで平滑な金属表面の調製法として、雲母基板にスパッタリング或いは蒸着により金属薄膜(金、銀、鉄、ニッケル、ニッケル-クロム合金)を調製し、円柱形状の石英ディスク表面に金属側を貼り付けた後に、雲母基板のみを剥離する方法を確立した⁹⁾。

また、バーナー加熱したガラス管に空気を送り込んで膨らませ、ほぼ厚みの均一で平滑な表面をもつガラス薄膜(厚み数 μm)を調製する技術を確立した。このガラス薄膜は雲母シートと同様に反射面として裏側に銀を蒸着することで、透過型光学干渉法(FECO)による精密な距離測定が適用可能である。実際にこの膜で挟んだ KBr 水溶液 1 mM において表面力測定により電気二重層斥力の減衰長を評価し、これがデバイ長の計算値と一致することを確認することで作製した膜が実際に測定に使用可能であることを確認した。

また、今年度は、共振ずり測定法による材料の評価を進めるための重要な要素である、迅速測定、および物理モデルによる試料特性の定量解析について以下の研究を行った。

これまで、共振カーブを迅速に測定するためにフーリエ変換法を開発し、測定時間をわずか2~10秒まで短縮可能としている。このフーリエ変換法の適用範囲、すなわち共振ピーク周波数、共振ピーク強度などを詳細に検討し、その成果を論文にまとめて報告した

3)。

試料液体の特性の定量評価のために導入した共振カーブの物理モデルを、液晶ナノ薄膜に適用し、液晶ナノ薄膜の粘性の表面間距離依存性、負荷依存性を定量的に評価し、さらに試料へのせん断率を決定し、論文にまとめて報告した¹⁾。

従来、共振ずり測定法では、磨耗などの劣化の原因となるスティックスリップ現象が観測できていなかったが、色素-液晶2成分試料において顕著に観測される共振カーブ中の不連続な飛びがスティックスリップ現象によるものであることを示し、スティック状態の安定性の定量評価を行った成果を論文にまとめて報告した⁶⁾。

3. 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、教授)

②研究項目

「表面力・共振ずり測定と他の物性の同時評価の開発」

(a) 蛍光寿命同時測定

(b) X線回折同時測定

「ナノ界面評価法による機能界面の液体構造の解明」

(a) 固-液界面における水の構造評価

(b) 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

(c) NMRによる界面分子マクロクラスターのダイナミクス評価

「表面力・共振ずり測定による機能材料評価法の確立」

(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、COE フェロー)

②研究項目

「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」

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. A New Physical Model for Resonance Shear Measurement of Confined Liquids between Solid Surfaces, M. Mizukami and K. Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 113705-1~113705-6 (2008).
2. In-Situ Polymerization of Molecular Macroclusters on Silica Surface: Poly(*N*-isopropylacrylamide) Nano-Films, M. Mizukami, G. Zhong, L. Zhang, I. Fukuchi, K. Kurihara, *Langmuir* **24**, 12364-12368 (2008).
3. Fourier-transform Resonance Shear Measurement for Studying Confined Liquids, H.

- Sakuma, K. Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 013701-1~013701-4 (2009).
4. Geometries and Electronic Structures of Alkaline Earth Auride Clusters: Au₄M (M=Mg, Ca, Sr, Ba), F. Pichierri, *Mater. Trans.* **49**, 2437-2440 (2008).
 5. Effect of Fluorine Substitution in Calix[4]pyrrole: A DFT Study, F. Pichierri, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **870**, 36-42 (2008).
 6. Nanorheology and Nanotribology of Two-Component Liquid Crystal, H. Mizuno, T. Haraszti, M. Mizukami, K. Kurihara, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **1**, 1517-1523 (2009).
 7. Geometries and Electronic Structures of Phosphorous-doped Silicon Fullerenes: A DFT Study, F. Pichierri and V. Kumar, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **900**, 71-76 (2009).
 8. Probing the Molecular and Electronic Structure of Norhipposudoric and Hipposudoric Acids from the Red Sweat of Hippopotamus Amphibius: A DFT Investigation, V. Galasso and F. Pichierri, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2534-2543 (2009).
 9. 「表面力装置による金属-高分子接着の評価」, 水上雅史, 栗原和枝, 鈴木伸, 松平政臣, 山辺秀敏, 安東勲雄, 色材協会誌, 印刷中.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)