

「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

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) 蛍光寿命-共振ずり複合測定装置を高度化し、蛍光寿命測定を高感度化、および時間分解蛍光スペクトル測定システムの導入を行った。また蛍光性の粘度プローブを用いて、束縛液体中の局所粘度を評価できることを示した。
- (2) SPring8 で金表面間の液晶薄膜の X 線回折測定を行い、数 nm の厚さの液晶薄膜からの回折パターン測定に成功し、ナノ空間中の液体構造の直接評価への見通しを得た。
- (3) シリカ表面間におけるイオン液体を表面力・共振ずり測定法により評価し、イオン種の違いで閉じ込めによる粘性変化や潤滑性が異なることを明らかにした。また、これらの結果がマクロなレオロジー・トライボロジー特性を説明できることを示した。
- (4) 実用材料から重要な酸化物であるアルミナ表面の水中での特性(表面電位など)を、表面力測定により評価できた。
- (5) 共振ずり測定により液晶薄膜の電場による配向変化を評価し、表面間距離17 nm 以下では、電場による液晶の配向変化が起こらなくなることを明らかにした。これは、閉じ込め効果

により分子運動が抑制されことによると考えている。

(6) 共振ずり測定法により、潤滑油-添加剤のモデルとして液晶-色素系ナノ薄膜の組成と潤滑特性を同時に評価し、共振ピークに現れる不連続な変化がスティック-スリップ現象によることを明らかにし、その解析法を確立した。

(7) 閉じ込め液体の分子シミュレーションを行うために必要な分子間ポテンシャルパラメータを決定し、限定空間中の液体の分子動力学(MD)計算を開始した。

## § 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、教授）

② 研究項目

#### 「表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発」

概要：

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構造化・ナノオロジー・トライボロジー特性の解明のために、蛍光寿命測定、X線回折(構造解析)との複合評価法を開発し、ナノ界面評価法の極限を目指す。また表面力装置で表面間距離等を制御した束縛液体内で光化学反応を誘起し、限定空間の反応場としての特性を明らかにする。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。

#### 「ナノ界面評価法による機能界面の液体構造の解明」

概要：

表面力測定、界面選択分光法(全反射赤外吸収分光法、和周波発生(SFG)振動分光法)などのナノ界面評価法により、固-液界面の水、液体吸着層(界面分子マクロクラスター)の構造・特性を分子論的に解明し、表面および分子の特性に基づいた固-液界面の液体構造制御、相互作用制御の基礎を確立する。さらに、これらの知見に基づく材料設計原理の構築をめざす。

また、実験により得られた知見を、理論グループによる計算機シミュレーションと併せて検討し、妥当性の検証、構造と機能を決定する要因を明らかにする。

#### 「表面力・共振ずり測定による機能材料評価法の確立」

概要：

ツインパス型表面力・共振ずり装置の開発により、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、基板の調製法も含め、測定の特徴を明らかにし、機能材料

評価法として確立する。また、電気化学同時測定用の装置を開発し、電池材料などの電極界面の評価を行う。さらに、開発した表面調製法を活用し、潤滑油、トラクションオイル、金属-高分子間の接着力測定などの実用材料表面、およびそれらの表面間の液体の特性評価を行う。

(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、准教授）

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」

概要：

界面計測により得られる界面および閉じ込め空間における液体の構造を、計算機シミュレーションに基づき検討し、制御因子の抽出、物理化学的性質の評価、機能との相関の検討などを行う。また実験で観測が困難な個々の分子のダイナミクスの可視化を行うなど、計測結果と互いにフィードバックすることで、より詳細かつ高度な界面評価基盤を構築する。

これまでに着手している限定ナノ空間中の液体分子（典型的な例として擬球形液体分子 OMCTS、液晶 6CB など）の配向・構造のシミュレーションを行う。また、糖脂質表面などの機能界面における水の構造形成（水和）のシミュレーションも行い、糖表面における水和構造・ダイナミクス、機能発現機構の解明を目指す。

### § 3. 研究実施内容

(文中の1)などの引用番号は(4-1)に対応する)

#### 【ナノ界面計測・評価グループ】

##### [1]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。本課題では、二つの固体表面間の束縛液体のナノオロジー・トライボロジー特性の解明のために、(1) 蛍光寿命測定、(2) X線回折(構造解析)との複合評価法を開発し、ナノ界面評価法の極限を目指す。また表面力装置で表面間距離等を制御した束縛液体内で光化学反応を誘起し、限定空間の反応場としての特性を明らかにする。これらは、新規なる材料プロセス評価法を提示するものである。

##### (1) 蛍光寿命測定<sup>9)</sup>

これまでに製作したプロトタイプ装置に本年度予算で購入したストリークカメラによる装置の改良として、蛍光寿命測定の高感度化、および時間分解蛍光スペクトル測定システムの導入を行った(図1)。

また、昨年度着手した粘性プローブの導入による粘度測定について、表面間距離をより精密に制御して測定を行い、蛍光性粘度プローブを添加した閉じ込め液体の粘度評価を行った。シアニン色素のグリセリン溶液を試料液体として雲母表面間に挟み、共振ずり測定と蛍光寿命測定を行った。蛍光寿命測定では、2つの異なる寿命が観測された(図2(上)、 $\tau = 0.75 \text{ ns}$ ,  $1.42 \sim 1.82 \text{ ns}$ )。この2成分の内、短寿命成分は距離減少に伴い増加し、長寿命成分は減少したことから(図2(下))、短寿命成分は表面に吸着した色素、長寿命成分はグリセリン中の色素と考えられる。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(図3)。本法により、液体中と表面近傍といった局所粘度を分離して評価できることが示された<sup>9)</sup>。

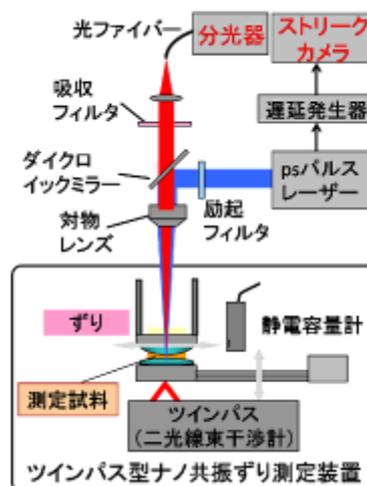


図1 ナノ共振ずり・蛍光寿命同時測定装置模式図

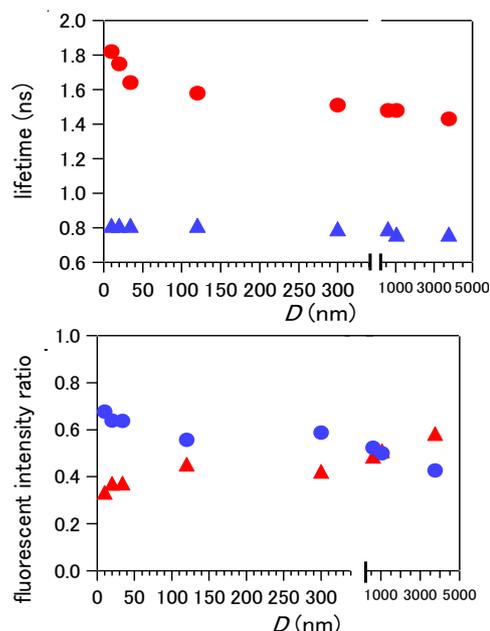


図2 雲母表面間に挟まれたグリセリンにおける蛍光寿命2成分の距離依存性(上)、及び2成分の強度割合(下)。

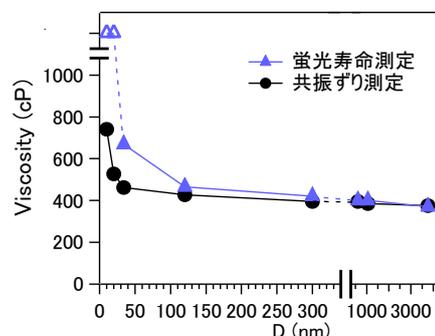


図3 蛍光寿命及び共振ずり測定から得られた雲母表面間に挟まれたグリセリン粘度の距離依存性。

さらに2分子光化学反応の代表例であるピレンのエキシマーの生成・消滅反応の観測に着手した。ピレンの励起により、束縛液体中で反応を誘起し、蛍光寿命及び時間分解蛍光スペクトルによりバルクと異なる反応ダイナミクスを示すことを確認した。

## (2) X線回折測定

昨年度は、SPring8にて、清浄・平滑な金表面間に閉じ込められた液晶6CB薄膜（厚さ10  $\mu\text{m}$ ～数 nm）のX線回折測定を行い、表面間距離が10～数 nmの範囲で液晶の配向に対応する回折ピークを測定することができた。ただし、表面力装置では直交円柱配置の表面を用いており、300  $\mu\text{m}$ 径のX線ビーム内には、表面間距離の最も小さい部分だけでなく、周囲の表面間距離の大きい部分も含まれていた（中心と縁の厚さの差は約600 nm）。そこで、本年度は、ピンホールを用いてX線ビーム径を50  $\mu\text{m}$ まで絞り、最近接部のみのX線回折測定を行った（図4）。

図5に表面間距離 $D$ （最近接部）を5  $\mu\text{m}$ 、数 nmとして測定した金表面間の液晶6CBのX線回折パターンを示す。 $D = 5 \mu\text{m}$ では、電場無し、電場有り共に、 $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ （周期:0.45 nm）にピークが観測された。これは、6CBダイマーの短軸方向の長さに対応し、6CBは基板に垂直配向していることが分かる。また、 $D =$  数 nmにおいても、同じ位置にピークを観測することができた。ただし、nmレベルの厚みの試料から回折ピークは、背景散乱の変化の影響を受け易く、定量的な議論をするにはS/Nが不十分なので、今後、背景散乱の低減、露光時間の最適化につとめる。

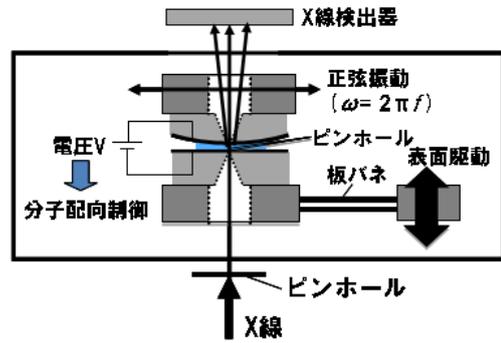


図4 ナノ薄膜のX線回折測定模式図。

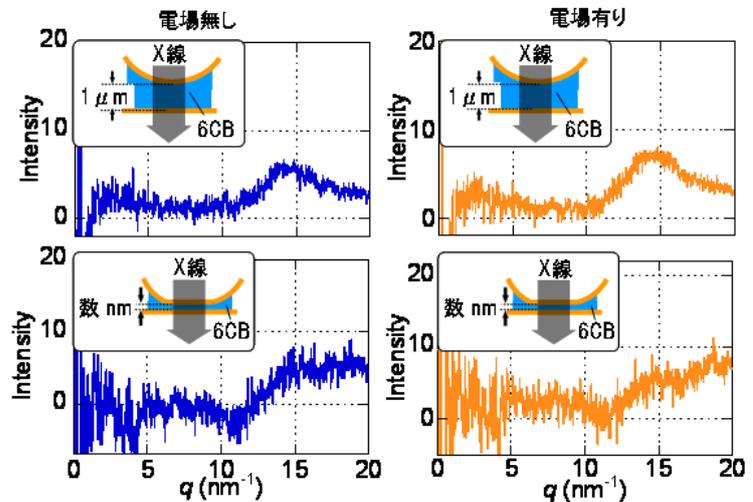


図5 金表面間の液晶6CBのX線回折プロファイル。  
（ピンホールによりX線ビーム径を50  $\mu\text{m}$ に絞って測定）

## [2] ナノ界面評価法による機能界面の液体構造の解明

### (1) 水-シクロヘキサン 2成分液体中のシリカ表面への水の吸着評価

界面水（吸着水やナノ空間中の水を含む）は、物理、化学、生物における様々な過程、例えば、疎水性相互作用、生体分子間の特異的相互作用、生体における優れた潤滑、などに

において重要な役割を担っており、その構造と特性は解明すべき必須課題である。

昨年度は、表面力測定と和周波発生振動分光法によりシリカ表面への水の吸着とその構造を分子レベルで評価した。図6に示した水-シクロヘキサン2成分液体中におけるガラス表面間相互作用力で、水濃度約30 ppmでは、表面間距離( $D$ ) = 3~4 nmから引力が観測され、これはvan der Waals引力で説明できる。水濃度33 ± 9, 45 ± 8, 50 ± 8 ppmにおいて、それぞれ $D = 15 ± 4, 65 ± 5, 90 ± 10$  nm から引力が観測された。また、水過飽和濃度(シクロヘキサン:水=4:1)でも、約90 nmより引力が観測された。これらの引力は、シリカ表面に形成された水の吸着層の接触・橋掛けによると考えられ、濃度上昇に伴いシリカ表面への水の吸着層形成、厚みの増大を示している。表面の引き離しに必要な力(接着力,  $F_{ad}$ ) から水吸着層-バルク界面エネルギー( $\gamma$ )を見積もると( $F_{ad}=4\pi\gamma R$ ,  $R$ : ガラス球の半径)、50 ± 8 ppmでは $\gamma = 79.3 ± 2.0$  mN/m、過飽和濃度では、 $\gamma = 52.0 ± 1.3$  mN/mとなった。相分離した水-シクロヘキサン液-液界面エネルギーは50.6 mN/mであることから水吸着層の構造は、相分離以下では規則性が高いが、過飽和濃度では規則性が低下したと考えられる。

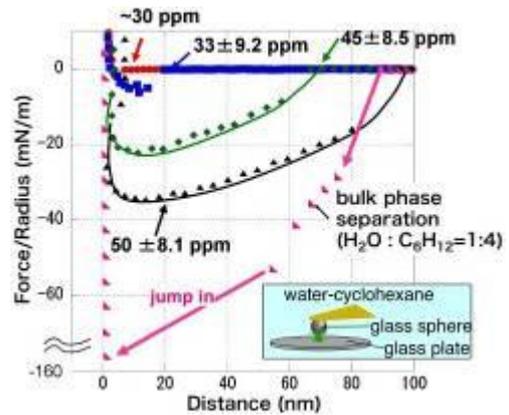


図6 水-シクロヘキサン2成分液体中のシリカ表面間の表面力曲線。

図7に示したSFG振動分光法スペクトルでは、水濃度33 ± 9, 50 ± 8 ppmで、3200  $\text{cm}^{-1}$ 付近に氷様構造に帰属される $\nu$  OHピークの強度増大と低波数シフトが観測された。これは、水吸着層が氷様構造を形成し、水濃度50 ± 8 ppmまで、濃度上昇に伴い規則性が高くなったことを示している。過飽和濃度では、氷様構造のピークが高波数シフトし、3450  $\text{cm}^{-1}$

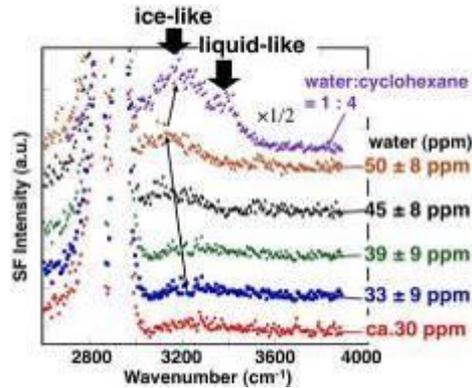


図7 水-シクロヘキサン2成分液体/シリカ界面のSFGスペクトル。

ピークが高波数シフトし、3450  $\text{cm}^{-1}$ 付近の液体様構造のピークが観測された。これは、上記の表面力測定の結果から予測される吸着層の構造変化とよく対応し、水の吸着構造、特性は相分離以下、相分離状態の僅かな違いで変化することが示された(図8)。

## (2) 界面分子マクロクラスターを利用した金ナノ粒子の基板上へ

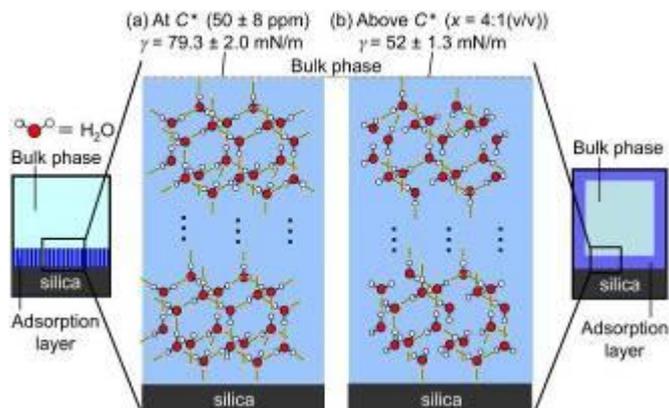


図8 相分離濃度以下、相分離状態でのシリカ表面に形成される水吸着層の構造模式図

## の集積制御

本年度は、これまで行ってきたエタノールマクロクラスターを利用した金ナノ粒子集積で得られた知見を基に、集積制御と光学特性の評価を行った。メタノールマクロクラスター、エチレングリコールマクロクラスターを利用して金ナノ粒子の集積を行い、クラスターに用いる分子種、金ナノ粒子濃度により、金ナノ粒子の層数制御(1~4層)、および集積密度を変化させることで金ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収ピークのシフトを観測した。

### [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、適用できる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・共振ずり測定装置では、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するために、測定に用いる表面の調製技術や電気化学表面力装置等の新規な装置の開発により研究対象を拡張し、機能材料評価法として確立することを目指す。

#### (1) シリカ表面間のイオン液体の特性評価<sup>6)</sup>

昨年度に確立したシリカ表面の調製法を用いて、シリカ表面間のイオン液体の特性評価を行った。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ を挟んで測定した表面力測定では、表面間距離10 nm以下(図9(上))、アニオンを $\text{BF}_4^-$ に交換した $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ では7 nm以下で振動力が観測された。共振ずり測定では、同程度の距離からの共振強度の減少、即ち粘度の増大が観測され、閉じ込めによるイオン液体の構造化がこの距離から起こることが明らかとなった。また、共振カーブの物理モデル解析より、上記のアニオン種の異なる2種のイオン液体の粘度の距離依存性を定量的に評価した(図9(中,下))。これらの、粘度の距離依存性の違いより、同様の界面について既報のマクロな分散系のレオロジーや摩擦・潤滑等の材料科学的特性を説明できることが示された。

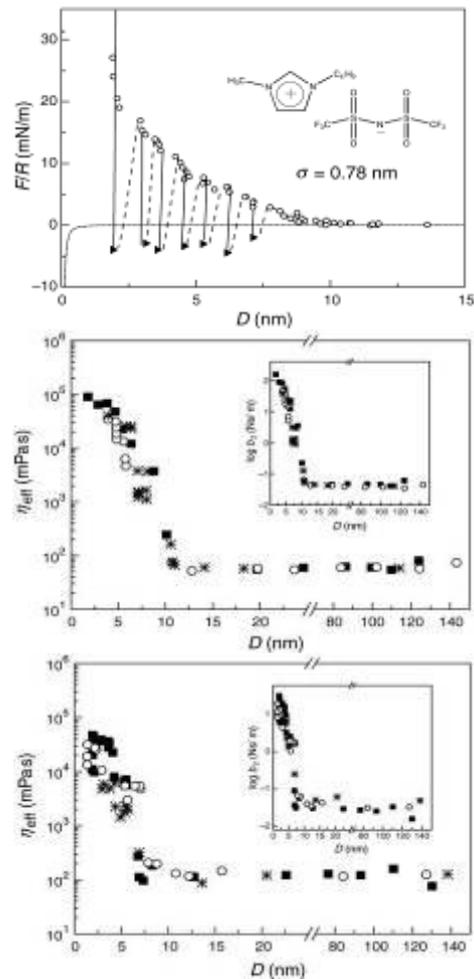


図9 シリカ表面間の $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ の表面力曲線(上)、共振カーブから求めた $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ の粘度の距離依存性(中)、共振カーブから求めた $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ の粘度の距離依存性(下)。

#### (2) シリカ表面間の水の構造化挙動・潤滑特性評価

シリカ表面間に挟んだ水について、表面間距離8 nm程度からの液体の構造化が始まり、

高負荷(0.2 MPa)においても潤滑性を維持できることを見出した。また、3 nm 以下において摩擦等劣化の原因となるスティック-スリップ現象を観測し、その挙動がせん断速度に依存することを明らかにした。

### (3) 水を挟んだアルミナ表面間の表面力測定

セラミックス表面のモデルであるアルミナ表面について、アルミディスクの電解により調製したアルミナ表面間に、水及び塩水溶液を挟んだ系において表面力測定を行った(図 10)。表面間距離 10 nm 以上においては電気二重層斥力が観測され、その大きさから表面電位を見積もることができた( $10^{-3}$  M で 20 mV、 $10^{-4}$  M で 42 mV)。また、表面間距離 10 nm 以下においては、表面に存在する凹凸層の重なり起因する斥力が観測されることを見出した。

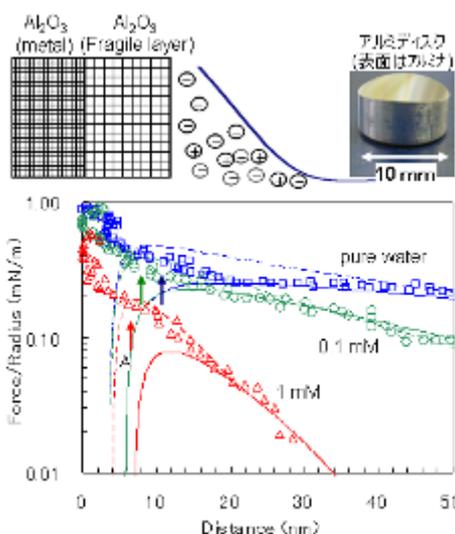


図 10 塩水溶液を挟んだアルミナ表面間の表面力曲線。

### (4) 電場印加機構の組み込み、閉じ込め空間中の液晶の電場による配向制御性

液晶は広く利用されている機能材料であり、その重要な特性の一つが外場による配向制御性である。デバイスの微小化に伴い、液晶の配向変化がどこまで狭い空間まで可能かが課題となる。ナノ共振ずり測定装置に電場印加機構を組み込み、雲母表面間に閉じ込められた液晶薄膜の電場による配向制御性の評価を行った。

図 11 に示した 6CB(4-シアノ-4'-ヘキシルビフェニル)の粘性の表面間距離( $D$ )依存性で、 $D >$  約 17 nm では、電場有り > 電場無しとなり、6CB の垂直配向が確認された。 $D <$  約 17 nm では、粘性が著しく増大し、電場の有り、無しによる差がみられなくなった。これより、 $D <$  約 17 nm では、閉じ込め効果が電場の効果を上回り、6CB は平行配向したままとなることが明らかとなった。

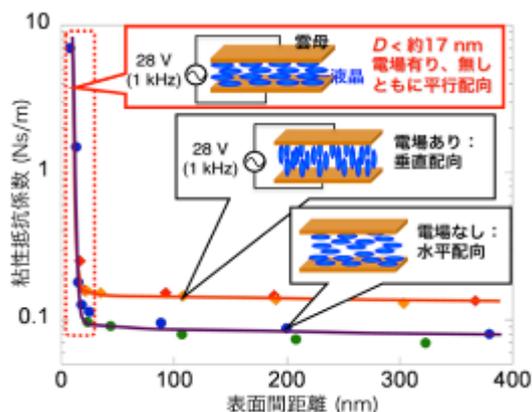


図 11 共振ずり測定により得られた雲母表面間の 6CB の粘性抵抗係数の表面間距離依存性 (電場有り、無し)。

### (5) 液晶-色素 2 成分系の限定ナノ空間中の組成と潤滑特性評価<sup>1)</sup>

潤滑油には、摩擦低減、摩耗・焼付き防止のために、各種の添加剤が配合されており、これらの添加剤は、摩擦される材料表面に吸着膜ないし反応皮膜といった境界膜を形成し機能を発現する。そこで、潤滑油と添加剤のモデル系として、液晶-色素 2 成分系を用いて、

FECO 分光法により限定ナノ空間中の組成と共振ずり測定法により潤滑特性を評価した。

FECO 分光法により、雲母表面間の 6CB-Sudan Black B2 成分系 (Sudan Black B の初期濃度 0.06 wt%) の Sudan Black B の濃度は、距離の減少に伴い増加し、特に  $D=10$  nm 以下で急激に上昇し、 $D=4$  nm で  $9 \pm 2$  wt% となることが分かった。

図 12 に示した 6CB-Sudan Black B 2 成分系を雲母表面間に挟んで測定した共振カーブでは、 $D=6$  nm で共振ピークがほぼ消失した。Sudan Black B 濃度は  $9 \pm 2$  wt% まで上昇する  $D=4.4$ , 3.0 nm では、ピークは高周波数シフトした。このとき、 $D=4.4$  nm では  $\omega=533$  rad/s,  $D=3.0$  nm では  $\omega=584$  rad/s,  $D=3.0$  nm では  $\omega=622$  rad/s において、共振カーブの途中で振幅が突然減少するという 6CB のみでは観測されない現象がみられた (図 13 の接触側ピーク拡大図参照)。振幅が突然減少する角周波数以下の共振カーブは、MC カーブとよく一致しており、滑りのほとんどない stick 状態と考えられる。従って、振幅の突然の減少は、測定周波数がピークに近づくにつれてせん断振幅・速度が増大したことにより、stick 状態から slip 状態への変化が起こったと考えられる (図 13)。Sudan Black B の添加剤としての効果を考えると、Sudan Black B は表面間に濃縮し、低いせん断速度では stick 状態を引き起こして潤滑性を下げるが、高いせん断速度では、slip 状態となり 6CB のみよりも高い潤滑性を示すといえる。

この結果は、共振ずり測定法が、摩耗の原因となる stick-slip 挙動の評価にも有効で、潤滑油-添加剤系のような多成分系に対しても有効な知見を与えることを示している。

#### (6) 表面力装置による金属-高分子接着の評価<sup>4)</sup>

異種材料の接合・接着特性を制御している要因を明らかにすることは、複合材料の高性能化、高機能化にむけて、具体的な設計指針を与えることにつながると期待される。本研究では表面間に働く力の距離依存性の測定に優れた表面力装置と光学顕微鏡を組み合わせ、接着力と接着面の光学顕微鏡同時観察を可能とするシステムを作製し (図 14)、電子機器の基板・配線材料として広く用いられている Ni/Cr 金属とポリイミドフィルム間の接着力と接着面の同時観察を行った。大気中および窒素雰囲気中で測定した Ni/Cr の組成と接着力の相関

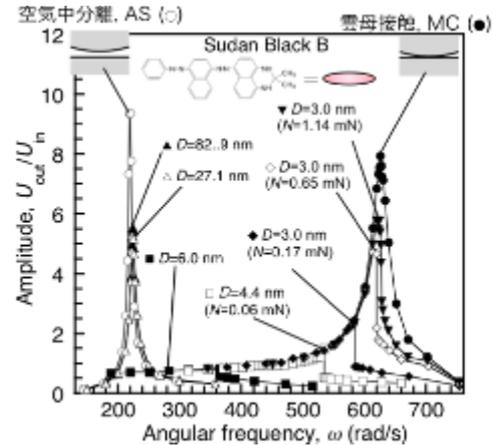


図 12 6CB-Sudan Black 2 成分系を雲母表面に挟んで測定した共振カーブ (初期 Sudan Black B 濃度 0.06 wt%)

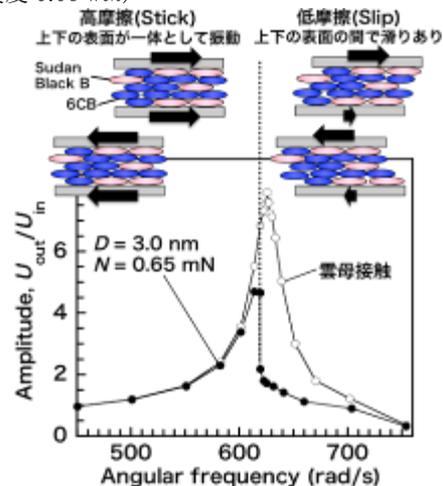


図 13 図 11 の共振カーブの接触側ピーク ( $D=3.0$  nm,  $N=0.65$  mN と雲母接触) の拡大、およびスティック-スリップの模式図。

より、Cr とポリイミドのカルボニル基の相互作用により接着力が增大すること、およびCrは空气中で容易に酸化されて接着力が著しく減少することを明らかにした。

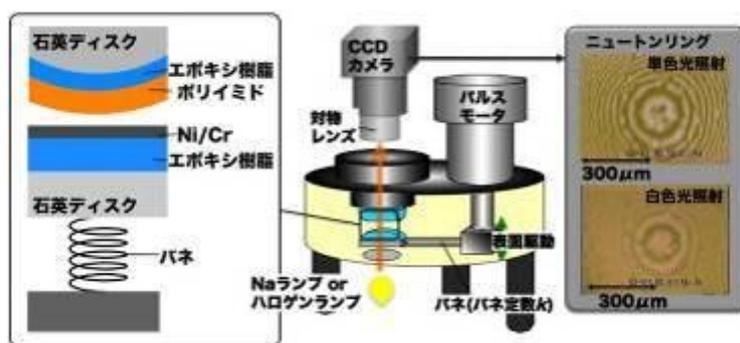


図 14 接着力測定と接着面の光学顕微鏡同時観察システム

表面力装置による接着

力測定と光学顕微鏡による接着面の同時観察は、接着力の精密測定と接着面積の同時測定が可能とするものであり、さらに、同じ表面を用いて繰り返し条件を変えて測定可能であるため、経時変化、負荷依存性、不活性ガスなど測定雰囲気の効果の検討が可能であり、様々な複合材料の接着特性の評価に適用することで、他法で得られない知見を得ることが期待でき、材料設計指針の提案に貢献できる。

## [理論計算グループ]

### 「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」

界面計測により得られる界面および閉じ込め空間における液体の構造を、計算機シミュレーションに基づき検討し、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。また実験で観測が困難な個々の分子のダイナミクスの可視化を行うなど、計測結果と互いにフィードバックすることで、より詳細かつ高度な界面評価基盤を構築する。

## 本年度の研究実施項目・概要

### 「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」

これまで、ナノ界面計測・評価グループでは、振動力を示す典型的な液体である OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane)、6CB (4-cyano-4' hexyl biphenyl) について、詳細な測定と統計的な解析を行ってきた。この結果と、理論計算グループで行った量子化学(QM)計算と結晶構造データに基づき、これらの分子の閉じ込め空間中のパッキングを検討した。また、閉じ込め液体の分子シミュレーションを行うために必要な分子間ポテンシャルパラメータを決定し、最初の閉じ込め液体シミュレーションモデルを構築し、昨年度導入した大規模計算用 PC クラスタを用いて分子動力学 (MD) 計算を開始した。

#### (1) 現象論的アプローチ<sup>8)</sup>

雲母のような原子レベルで平滑な表面間に液体が閉じ込められると、分子サイズにほぼ一致する周期で、距離の不連続な変化、および斥力-引力-斥力へと変化する力(振動力)が観測されることが知られている。この現象は、分子の層状の充填構造に対応すると考えられてきた。この時従来は、分子は剛体球または剛体ロッドとして近似され分子的な構造は考慮されなかった。しかし、現実の表面を扱うには、分子、表面の構造・化学特性、様々な相互作用力

が働くことを考慮する必要がある。

これまで、ナノ界面計測・評価グループでは、振動力を示す典型的な液体である OMCTS、6CB について、共振ずり測定を用い、詳細な測定と統計的な解析を行ってきた。この結果に基づき、理論計算グループで行った量子化学(QM)計算と結晶構造データと比較検討し、閉じ込め空間中のこれらの分子のパッキングを詳細に検討した。

結晶構造中に見られる分子層構造を切り出し、共振ずり測定の結果と照らし合わせることで、閉じ込め液体中の分子層モデルの構築を試みた。また QM 計算を用いて層内の分子配置エネルギーの安定性の議論を行った。6CB に対する実験から、表面間距離  $D = 5.7, 4.8, 3.9$  nm において距離の不連続変化がおこる(つまり層状構造が現れる)ことがわかっている。これらを 6CB 結晶における層間距離  $d = 0.3$  nm で割るとそれぞれ 19, 16, 13 と整数となる。同様に OMCTS に対しても測定値  $D = 4.6, 3.9, 2.6$  nm を結晶の  $c$  軸 ( $d = 0.65$  nm) で割ると、それぞれ整数値 7.1, 6.0, 4.0 が得られた。図 15 に 6CB、OMCTS に対し得られたパッキングモデルを示す。これらの結果は、限定空間中の液体は、室温であったとしても結晶様の構造を形成することを示唆している。

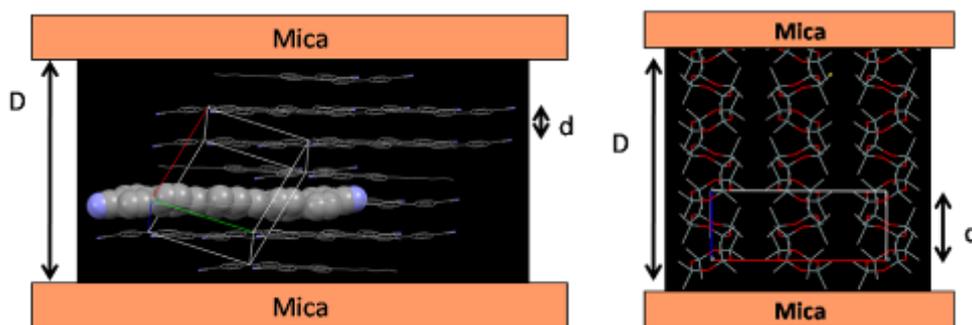


図 15 現象論的解析によって得られた 6CB(左), OMCTS(右)に対する閉じ込め液体のモデル。

## (2) 分子間ポテンシャルパラメータの開発<sup>7)</sup>

我々は実験グループの実験をモデル化し、その結果に分子レベルの運動・構造からの解釈を与えることを目指しているが、OMCTS について現存する分子モデルでは OMCTS 分子(図 16)は球またはロッドとして表わされており、分子配向や液体物性などを定量的

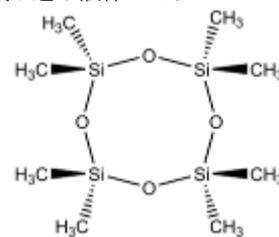


図 16 OMCTS 分子

に実験値と比較することが不可能である。そこで新たな分子モデルの開発を行うことから始めた。その際、重要な相互作用を厳選し大規模計算に向けたコスト削減を図った。OMCTS の分子構造と結晶でのパッキングの様子から、最も重要な相互作用がメチル基間の van der Waals (vdW)相互作用であると推測し、メチル基のみで Lennard-Jones (LJ) 型相互作用を行うモデルを考案した。最初

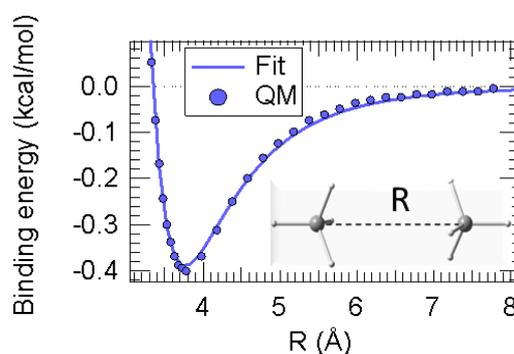


図 17 化学計算結果(QM)へのフィッティング(Fit)。

にメタン2分子間の相互作用エネルギーを第一原理計算によって求め、それにフィットするようにパラメータの値を決定した(図 17)。

得られた分子モデルを用いて MD 計算を行い、結晶の格子定数や昇華熱、液体密度を計算したところ実験結果をよく再現できることがわかった(表1)。これは結晶・液体の両相で OMCTS 分子間相互作用はメチル基間の vdW 相互作用によってよく記述できることを意味し、ナノ閉じ込め下において現れるであろう凝集状態においてもあてはまると期待できる。用いた近似が有効であることがわかったので、結晶・液体の両相の実験結果との相対誤差が最も少なくなるようにパラメータを精選し、最終的な相互作用モデルを得た。このモデルを用いて 216~640 個の OMCTS 分子による長時間(数 10 ns)の MD 計算を行い、バルク液体・結晶の物性値を計算した。結晶相については 223 K における平均結晶構造を計算した。また、液体相においては 300-440 K の温度範囲における密度、拡散係数、粘性係数を計算し、これらが実験値と良く一致することを確認した(図 18)。また両相における分子のポテンシャルエネルギー、動径分布関数を求めた。これらの物性値は閉じ込めたときの物性値との比較に使用される。

OMCTS の場合とは異なり、6CB は必要最低限の解像度をもつ分子モデルが2、3 提案されており、その中で最も計算コストが低いと思われる United Atom 近似に基づいたものを選ぶことにした。これは水素の効果をすべて炭素サイトに組み込むことで相互作用サイトの数を減らしたものである。現在、これらのモデルを用いて液体の物性の計算を開始したところである。

雲母表面の構造は実験の結晶構造データを K<sup>+</sup>層で切断し、切断面にあった K<sup>+</sup>を半分だけ残すことによって得た。現在、信頼性の高い雲母表面-OMCTS 分子間相互作用を決定するため雲母断片とメタン分子間相互作用の第一原理計算を行っているが、初期モデルとして表面の K<sup>+</sup>、Si、O に汎用目的に開発された DREIDING の LJ 型パラメータを置いた雲母表面モデルを作成した。このモデルは当面の閉じ込めシミュレーションモデルの構築および第一原理計算によるモデルとの比較に使用される。

### (c) 閉じ込め液体のシミュレーション

(b) で作成した分子モデルを用いて、OMCTS を2枚の雲母表面間に配置し、閉じ込め液

表1 OMCTS 結晶の格子定数 a,b,c(Å)と昇華熱  $\Delta H$ (kcal/mol) の計算値(MD)と実験値 (Expt.) .

	MD	Expt.
a	15.73	16.1
b	15.73	16.1
c	6.23	6.47
$\Delta H$	-16.9	-15.3

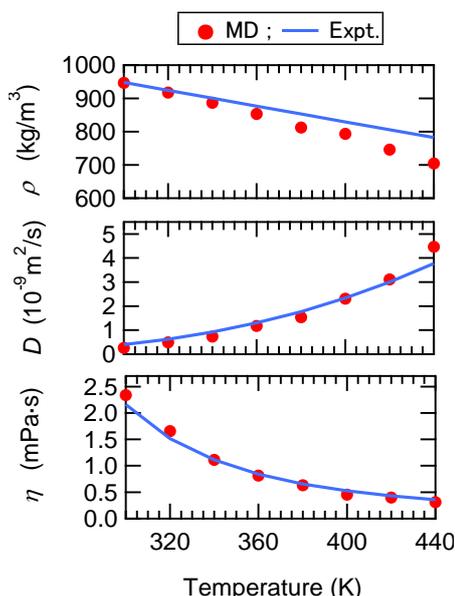


図18 OMCTS 液体の密度  $\rho$ , 拡散係数  $D$ , 粘性係数  $\eta$  の温度依存性に対する計算値(MD)と実験値(Expt.) .

体のモデルを構築した。現在、この閉じ込めシミュレーションモデルを用いてシミュレーションを行い、雲母壁のモデル、システムサイズ、境界条件など適切なシミュレーション条件の選定を開始した。特に雲母壁と液体の相互作用モデル構築は雲母表面の構造を考慮しながら慎重に行う必要がある。適切な相互作用、条件を設定した後、今年度中に液体構造の表面間距離依存性について調べる予定である。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

- 1) 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).
- 2) 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), 10.1016/j.theochem.2008.12.029.
- 3) 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)., 10.1021/jp809138s.
- 4) 「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*, **82**, 279-283 (2009).
- 5) Magnetically Induced Currents in Bianthraquinodimethane-stabilized Moebius and Huckel [16]annulenes, S. Taubert, D. Sundholm, F. Pichierri, *J. Org. Chem.* **74**, 6495-6502 (2009), 10.1021/jo900736d.
- 6) Resonance Shear Measurement of Nanoconfined Ionic Liquids, K. Ueno, M. Kasuya, M. Watanabe, M. Mizukami, K. Kurihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 4066-4071 (2010), 10.1039/b923571j.
- 7) Design of a Versatile Force Field for the Large-Scale Molecular Simulation of Solid and Liquid OMCTS, H. Matsubara, F. Pichierri, and K. Kurihara, *J. Chem. Theor. Comp.*, published on the web, 1st March, 2010, 10.1021/ct9006053, in press..
- 8) Polyelectrolyte Brushes Studied by Surface Forces Measurement, K. Kurihara, *Adv. Colloid Interface Sci.*, in press.

#### (4-2) 知財出願

- ① 平成 21 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)