

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. 研究実施体制

(1) ナノ界面計測・評価グループ

① 研究代表者: 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」

研究項目1 機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

研究項目2 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発

研究項目3 機能界面の液体構造の解明

(2) 理論計算グループ

① 主たる共同研究者: 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

研究項目4 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) 固-液界面機能制御グループ

① 主たる共同研究者: 魚崎 浩平 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクト研究拠点、
コーディネーター)

② 研究項目

研究項目5 固体表面の原子・分子修飾による固液界面機能制御

§ 2. 研究実施内容

(文中右肩の番号は § 3(3-1)原著論文リストの文献番号に対応する)

【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

従来の表面力装置では透過型光学干渉法により距離を測定するため測定基板はほぼ雲母に限定されていた。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、反射型光学干渉法により距離を決定するため、原理的には不透明な基板、液体の評価が可能となった。

本研究項目では、本研究課題である「表面力測定によるナノ界面技術の基盤構築」に向けて、ツインパス型表面力装置の特長を最大限に生かし、且つ従来型装置も含めて表面力・共振ずり測定法の高度化・汎用化を図り、機能材料評価法として展開を進めている。

(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

これまで、金、白金、ニッケルについては、雲母基板に蒸着成膜した後、金属膜側をシリカディスクに接着し、雲母のみを剥離する方法で、清浄で平滑な表面が得られていた。雲母との剥離性が悪いアルミニウムについて、スパッタ成膜の条件を詳細に検討することで $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 中の最大高低差が 1 nm 程度の平滑さをもつ膜が調製可能となった。

(1)-(ii) ツインパス表面力装置による金表面上の PEG ブラシ層の構造・特性評価

ポリエチレングリコール(PEG)による表面修飾はタンパク質の吸着抑制に有効であるが、PEG の分子鎖長、コンフォメーション、水和、密度などの影響、吸着抑制機構は十分に理解されていない。金表面上に種々の分子量のチオール PEG 鎖のブラシ層を調製し、ツインパス型表面力装置を用いて、純水中の PEG ブラシ層間の表面力測定による評価を行った。PEG ブラシ層間にはブラシ層の立体構造による斥力(立体力)が観測された(図 1)。立体力の距離範囲より PEG 鎖の広がりを求め、分子量から計算した伸びきり鎖長を比較すると、低分子量では両者がほぼ一致し、PEG 鎖は伸張した状態であることが分かった。一方、高分子量では、PEG 鎖の広がり、伸びきり鎖長より短くなったことから、分子が折りたたまれた構造となることが分かった。

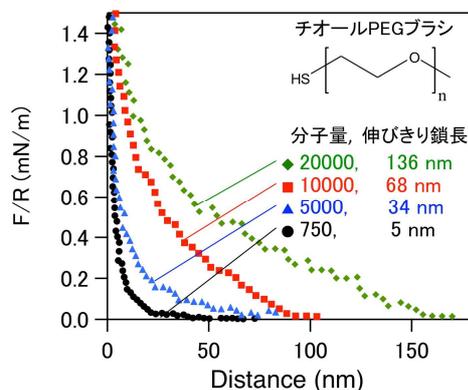


図1 純水中の PEG ブラシ層間の表面力曲線。

2. 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発と束縛液体の特性解明

本研究項目では、限定空間中の液体(束縛液体)の特性を解明するため、表面力・共振ずり測定との複合評価法として、(1) 限定空間中の蛍光寿命測定、(2) 液体ナノ薄膜の X 線

回折法の確立、(3) 電気化学表面力装置 (EC-SFA) の開発を進めている。これらの手法を用いて、限定空間中の局所環境 (粘性, pH) の評価、液体構造の直接評価、界面の特性評価の解明を進めている。

(1) 蛍光測定⁷⁾

蛍光測定では、プローブ分子の周辺環境に対する鋭敏な蛍光応答を利用した粘度、pH、極性などの多様な物性の局所的な評価、そして単分子レベルの高感度検出が可能である。粘度プローブを用いた局所粘性評価⁷⁾に続いて、蛍光性 pH プローブであるフルオレセインの蛍光スペクトル測定により、雲母-水界面における局所 pH を評価し、雲母表面に近づくほど水の pH が低下することを明らかにした。また、同系において表面力測定による電気二重層斥力を評価し、得られる表面電荷量から pH 分布を見積ると、400 nm 以下の距離では測定値と概ね一致した。この結果から、負に帯電した雲母の電気二重層に分布する対イオンとして、溶液中の H^+ が界面近傍に濃縮されることで pH が低下することが確かめられた。

(2) X 線回折測定

表面力・共振ずり測定法による限定空間中の液体の評価により、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) やネマチック液晶 (6CB) が擬結晶構造の形成を示唆する結果や、液晶 6CB は電場による配向応答しなくなるなどの結果を得ている。昨年、厚み約 2 nm のスメクチック液晶 8CB の X 線回折測定を行い (図 2)、一軸配向したラメラ周期に対応する回折ピークを観測できた。本年は、このピークの経時変化を 11 分間隔で測定し、時間経過に伴い、ピーク強度の減少、半値幅増大を観測することができた (図 3)。これは、表面の接近過程で流動配向した 8CB の構造規則性が、時間経過に伴って緩和したことによると考えられる。このように、ナノ薄膜の構造とその緩和過程を評価することが可能となった。

(3) 電気化学表面力装置 (EC-SFA)⁶⁾

本研究課題で開発した電気化学表面力装置を用いて (EC-SFA, 図 4)、金表面を作用極、白金線に対極として、1 mM $KClO_4$ 水溶液中の金表面間の表面力の電位依存性の測定を行い、電極界面の特性評価を行った。電気二重層斥力と van der Waals 引力による Jump-in が観測された (図 5)。また電気二重層斥力の印加電位依存性 (-0.1 ~ 0.2 V vs $Ag/AgCl$) を測定することができた。

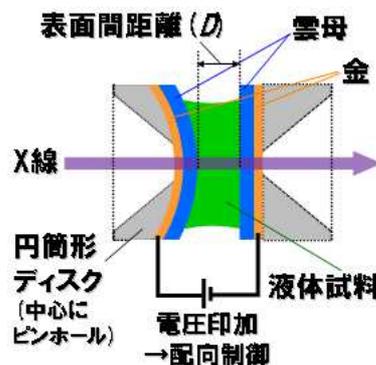


図 2 液体薄膜の X 線回折測定の試料部模式図。

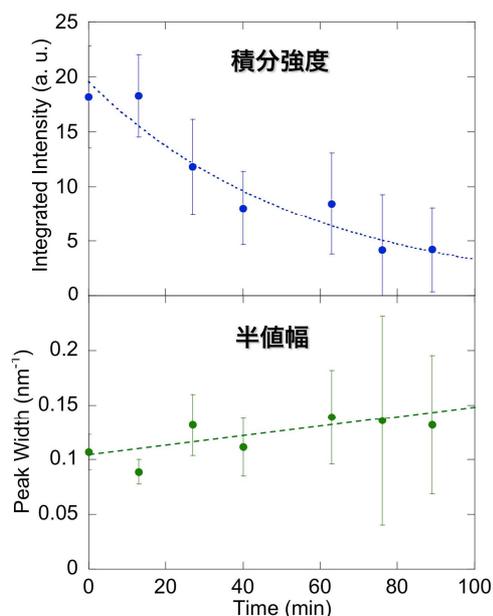


図 3 雲母表面間の 8CB (厚さ約 2 nm) のラメラ周期の回折ピークの経時変化、(上) 積分強度、(下) 半値幅。

本年度は、フェロセンヘキシルチオール (FcC_6SH)で修飾した金電極表面間の表面力の印加電圧依存性を評価した。自然電位では FcC_6SH 修飾金表面に電気二重層斥力、および引き離し過程の接着力が観測された。0.8 V vs Ag/AgCl の電位印加条件では、電気二重層斥力の増大、接着力の減少が観測された。これは、フェロセンが自然電位の還元体(Fc^0)から、0.8 V vs Ag/AgCl での酸化体(Fc^+)に変化することで表面電位・電荷密度が増大したことによると考えられる。さらに、固-液界面機能制御グループと連携して、表面電位・電荷密度の対イオン種依存性の評価を進める。

3. 機能界面の液体構造の解明

表面力・共振ずり測定とともに、多くは距離を指標として分子的な情報を得る。それに対して、界面選択的な振動分光法は、界面への分子の吸着、会合状態、配向の評価が可能であることから、表面力・共振ずり測定法に対して相補的な手法となる。

本課題では、主に単分子レベル以下の界面選択性を有する振動分光法である和周波発生振動分光法による評価を様々な表面に適用し、界面(さらには閉じ込め空間)における液体の構造化と相互作用の変化(界面分子マクロクラスター、糖脂質膜などの生体分子や生体機能材料表面の水和構造など)を分子論的に解明し、表面および分子の特性に基づいた液体構造形成制御、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階層を超えた構造制御、材料設計原理の構築をめざす。

(1) 金属表面上の和周波発生振動分光法による評価

表面力・共振ずり測定による金属(金、銀、白金、鉄、アルミニウムなど)、シリカ、 SiC などの様々な実用材料で用いられている表面を用いた研究を展開している。これらの、表面の相補的な評価を行うため、これらの表面上の和周波発生振動分光スペクトル測定の確立を進めている。金属は強度の高い可視パルス光により容易にダメージを受けるため、試料表面が損傷しないが和周波シグナルが観測される最適条件をシビアに探索する必要がある。これまでに、鉄表面に調製したパルミチン酸 LB 膜の測定、および溶液から吸着したパルミチン酸単分子膜のその場測定に成功し、吸着膜の方が、構造規則性が低いことを示す結果を得た。

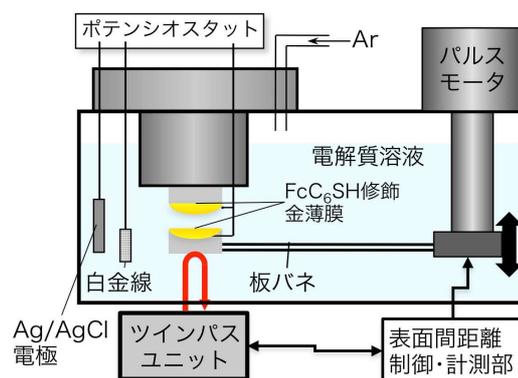


図4 電気化学表面力装置(EC-SFA)の模式図

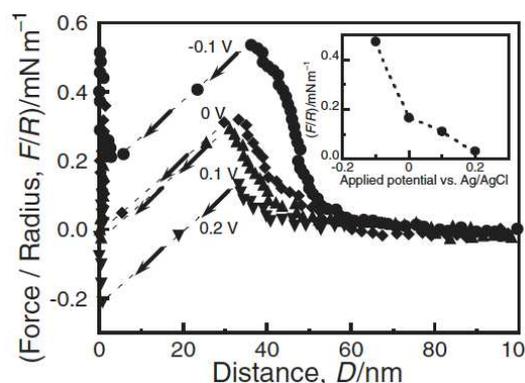


図5 1 mM KClO_4 水溶液中の金表面間の表面力曲線の印加電位依存性。

【理論計算グループ】

研究実施項目：「ナノ閉じ込めによる固体化現象の解明」

これまで、無極性球状分子である OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane) の閉じ込め液体について、表面力測定・共振ずり測定 (RSM) との定量的な比較を目的とした分子モデルを開発し (図 6)、分子動力学 (MD) シミュレーションにより液体構造を調べてきた¹⁾。

本年度は、開発した閉じ込め OMCTS 液体モデル (図 7) を用いて、輸送係数の表面間距離依存性について調べた。MD シミュレーションにより様々な表面間距離に対する拡散係数を計算し (計算コストの都合から粘性ではなく拡散係数を用いた)、その逆数から求めた近似的な粘性を RSM 結果と比較した。粘性が距離とともに急激に増加する傾向は MD によっても示された。ただし、RSM で観測された表面間距離 4.6 nm 付近での不連続な変化は見られず、この原因は今後も追求していく。

一方で、拡散係数と一分子ポテンシャルエネルギーの間に相関があることがわかった。これは拡散が熱活性化型であることを示しており、この結果に基づいて閉じ込めが液体の運動性を低下させる機構を提案した。RSM から、ほとんどの液体で閉じ込めによる粘性増加が観測されており、今回の結果はこの現象に対する新しい理論的アプローチとなることが期待される。

また、液晶分子 (6CB)、イオン液体 ([emim]OTf) について、実験チームによる測定結果を解釈する上で、閉じ込め構造を知ることが必要となっている。これらの液体の MD シミュレーションも開始しており、来年度以降、分子シミュレーションによってこれらの液体構造を明らかにしていく予定である。

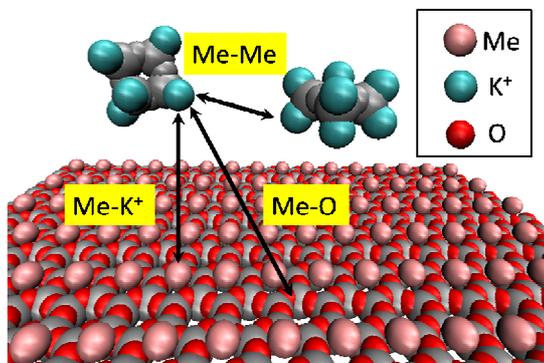


図 6 雲母-OMCTS 相互作用モデル。OMCTS メチル基、雲母の K^+ 、O サイト間の相互作用により分子・表面の形状を考慮している。

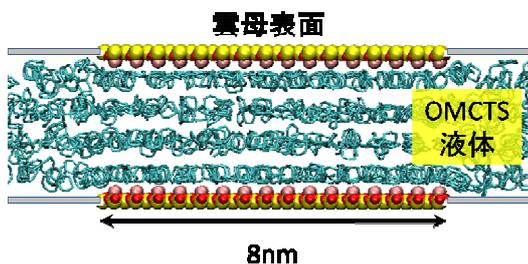


図 7 閉じ込め OMCTS の MD シミュレーション系。表面間距離 2~6 nm に対してシミュレーションを行った。

「固-液界面機能制御」グループ

研究項目5 固体表面の原子・分子修飾による固液界面機能制御

1. 単分子層の熱力学的特性のその場決定

電気化学活性な官能基をもつ単分子層を形成し、その熱力学特性のその場決定と界面特性の電気化学的制御をあわせて実施した。具体的には金表面に構築したメルカプトヒドロキノン単分子層について、電位によるキノン/ヒドロキノンの変換にともなう質量変化の pH 依存性を水晶振動子マイクロバランスにより追跡した。pH が高くなるとヒドロキノンは解離し、電解質の金属カチオンの出入りが起こるようになり、質量変化が大きくなった。これらの結果に基づき決定した各段階の pK_a は溶液中の値に比べていずれも大きくなっており、単分子層形成にともなう熱力学特性の変調が観測された。

2. 種々の官能基を持つ単分子層の形成と固-液界面特性の電気化学的制御

非電気化学活性な官能基を持つ分子層についても固-液界面特性の電気化学的制御が可能であるという上述の結果に基づき、パラジイソシアニド(PDI)分子層修飾電極の固液界面電子特性を調べた。PDI 分子は2つのイソシアニド基のうち1つが電極に吸着し、もうひとつはフリーである。両者の振動ピーク位置は各々、電極から $N\equiv C$ への逆供与の程度および界面の電場による Stark 効果の程度を反映して電位に依存して変化することが期待される。実験的には前者の電位依存性に比べて、後者の電位依存性は小さかった。後者の変化は電極/電解質溶液界面の電位分布のプローブとなることから、今後は PDI 分子層について電位とイオン強度に依存した界面水の構造を SFG により決定するとともに、表面力測定をあわせて行い、界面の構造と特性に及ぼす電位とイオン強度の効果を定量化する。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報
1. 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). Selected for Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Volume 23, Issue 6 (2011). (DOI: 10.1063/1.3530591)
 2. F. Pichierri, “A quantum mechanical analysis of the light-harvesting complex 2 (LH₂) from purple photosynthetic bacteria: Insights into the electrostatic effects of transmembrane helices”, *BioSystems* **103**, 132-137 (2011). (DOI: 10.1016/j.biosystems.2010.08.006)
 3. F. Pichierri, “The electronic structure and dipole moment of charybdotoxin, a scorpion venom peptide with K⁺ channel blocking activity”, *Comput. & Theor. Chem.* **963**, 384-393 (2011). (DOI: 10.1016/j.comptc.2010.11.003)
 4. 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).
 5. L. Holland, W.-Z. Shen, P. von Grebe, P. J. S. Miguel, F. Pichierri, A. Springer, C. A. Schalley, B. Lippert, “A neutral Pt₃ stack unsupported by any bridging ligand”, *Dalton Trans.* **40**, 5159-5161 (2011). (DOI: 10.1039/C0DT01408G)
 6. 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.* **40**, 674-675 (2011). (DOI:10.1246/cl.2011.674)
 7. D. Fukushi, M. Kasuya, H. Sakuma, K. Kurihara, Fluorescent Dye Probe for Monitoring Local Viscosity of Confined Liquids, *Chem. Lett.* **40**, 776-778 (2011). (DOI: 10.1246/cl.2011.776)
 8. K. Yamamoto, H. Sugihara, R. Amemiya, H. Aikawa, Z. An, M. Yamaguchi, M. Mizukami,

- K. Kurihara, "Formation of double helix self-assembled monolayers of ethynylhelicene oligomer disulfides on gold surfaces", *Tetrahedron* **67**, 5972-5978 (2011). (DOI: 10.1016/j.tet.2011.06.024)
9. F. Pichierri, "Theoretical study of $[n]$ ivyanes, $n=2-8$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 277-282 (2011). (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.06.024)
10. M. Khazaei, Y. Liang, M. S. Bahramy, F. Pichierri, K. Esfarjani and Y. Kawazoe, "High-pressure phases of hydrogen cyanide: formation of hydrogenated carbon nitride polymers and layers and their electronic properties", *J. Phys.: Condens. Matt.*, **23**, 405403-12 (2011). (DOI: 10.1088/0953-8984/23/40/405403)
11. F. Pichierri, "Structure and bonding in polybromide anions", $\text{Br}^-(\text{Br}_2)_n$ ($n=1-6$), *Chem. Phys. Lett.*, **515**, 116-121 (2011). (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.09.003)
12. Y. Han, H. Noguchi, K. Sakaguchi, K. Uosaki, "Formation Process and Solvent-Dependent Structure of a Polyproline Self-Assembled Monolayer on a Gold Surface", *Langmuir*, **27**, 11951-11957 (2011). (DOI: 10.1021/la2020995).
13. D. Ban, M. Funk, R. Gulich, D. Egger, T. M. Sabo, K. F. A. Walter, R. B. Fenwick, K. Giller, F. Pichierri, B. L. de Groot, O. F. Lange, H. Grubmüller, X. Salvatella, M. Wolf, A. Loidl, R. Kree, S. Becker, N.-A. Lakomek, D. Lee, P. Lunkenheimer, C. Griesinger, "Kinetics of Conformational Sampling in Ubiquitin", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11437-11440 (2011). (DOI: 10.1002/anie.201105086)
14. H. Fliegl, D. Sundholm, F. Pichierri, "Aromatic pathways in mono- and bisphosphorous singly Möbius twisted [28] and [30]hexaphyrins", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20659-20665 (2011). (DOI: 10.1039/C1CP21935A)
15. T. Kondo, M. Gemmei-Ide, H. Kitano, K. Ohno, H. Noguchi, K. Uosaki, "Sum Frequency Generation Study on the Structure of Water in the Vicinity of an Amphoteric Polymer Brush", *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **91**, 215-218 (2012) (DOI: 10.1016/j.colsurfb).