

微細空間に束縛された液体の構造と特性

(東北大学 多元物質科学研究所) 栗原和枝

【はじめに】

固体表面の液体はどんな性質を持つのだろうか。水の場合には「水和」と呼ばれ、固体や分子・イオンの周りの水が物質と強く相互作用し、バルクの水とは異なる性質を示すことが知られている。しかし、その構造、特にどのくらいの距離まで水和しているかについては、いまだに論争が続いている。固・液界面の液体の構造化には大きく分けて(1)水和のように表面に誘起される構造化、(2)ナノ孔ならびに2枚の基板間のような狭い限定空間に閉じ込められることによる構造化がある。しかし、どの場合に、どの距離(サイズ)で、どのような構造ができているかは未だよくわかっておらず、新しい評価法が求められている。我々は、バネばかりを用い相互作用の距離依存性を測定する表面力測定を中心手段として、固・液界面および2つの表面間の微細空間における液体の構造形成とダイナミクス、ならびに粘性・摩擦・潤滑などの特性を研究し新しい知見を得ている^{1,2}。

【結果と考察】

界面分子マクロクラスター³⁻¹⁰：アルコールなどの水素結合性分子がシリカ表面に非極性溶媒から吸着する時、水素結合による分子膜(界面分子マクロクラスター)を形成することを見出した^{3,4}。生成する分子組織体のサイズが10nm以上と、溶液中での水素結合による会合体(クラスター)の典型的なサイズである数nmよりかなり大きいので、この構造体を「分子マクロクラスター」または「界面分子マクロクラスター」と呼んでいる。吸着層間には吸着層バルク界面の界面エネルギーによる長距離引力が働き、バルクにも溶質のクラスターが生成する濃度になると次第に引力は減少する。これは、界面とバルク間で溶質の交換があるためであると考えている⁶。最近では、金表面にチオール修飾により水素結合性の官能基を修飾し、分子マクロクラスターが形成できることを確認している¹⁰。特性評価の手段、基板の種類を選択に可能性を広げるものである。

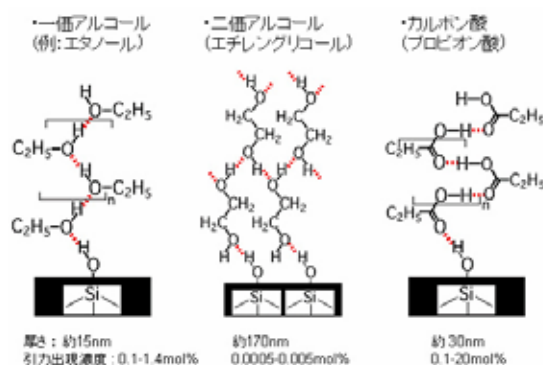


図1. 界面分子マクロクラスターの例^{3,5,9}

ナノ共振ずり測定¹¹⁻¹⁵：微細空間に閉じ込められた液体の特性を研究する手法として開発した。表面力装置は、二つの表面間の距離をサブナノメートルレベルで制御する機構を持つ。この機構を利用し表面間の液体の厚みを変えながら表面を平行にずり振動させ、その時の振動強度の周波数依存性(共振スペクトル)を測定することにより、液体のナノ構造化を評価する新規手法を開発した。共振周波数ならびに共振強度が変化し、物理モデルに基づいた解析が可能である^{11, 12}。以下にいくつかの測定例を紹介する。

雲母表面間に4-cyano-4'-hexyl-biphenyl(6CB)というネマチック相の液晶分子を挟んだ測定例が図3である。液膜の厚いところでは低周波数側に共振ピークが見られ、その強度は

遠距離ではほとんど低下せず距離（液膜の厚み）が約 12 nm から徐々に減少しはじめ、この距離から 6CB の構造化が進行し粘度が上昇することがわかる。7.9 nm（16 分子層）でピークは消失し、5.7 nm では高周波数側に新たなピークが見られることから 6CB は固体的な状態に近くなっていると考えられる。さらに表面を押し縮めようとしても 3.9 nm 以下に近づけることは難しく、6CB は雲母表面と強く相互作用し、雲母間に安定に取り込まれていると解釈される

13。

一方、球状の分子 OMCTS では、4.8 nm から 4.6 nm という狭い距離範囲で分離側のピーク強度が急に下がることから、構造化が転移的に進むと考えられる。共振ピークがシフトする領域ではピークは低く、OMCTS は潤滑剤として働く。また付加を与えたときの閉じ込め能は低い。この 2 種の化合物の挙動の違いは、分子の双極子モーメントと雲母表面の相互作用によると考えている。

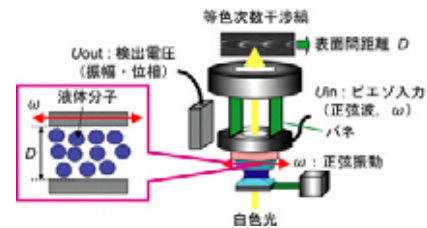
雲母表面間の塩水溶液では NaCl の場合、1 nm 以下で粘度がバルクの値の 2~3 桁上昇しかつ潤滑性を保つこと¹⁴、また脂肪酸修飾炭酸カルシウムナノ粒子の分散液の増粘効果を説明する新しい機構を当手法によるデータに基づき提案した例¹⁵などを報告する。

【おわりに】

固-液界面ならびに二つの表面に挟まれた限定空間の束縛液体の性質が、かなり具体的にわかるようになって来た。本特定領域では、本研究を進めて分子論的な理解を深めるとともに、2 成分系に研究を展開する予定である。さらに、領域内の共同研究も進められれば幸いである。

【参考文献】

(1) 栗原和枝, 高分子, 49 巻, 392(2000); (2) K. Kurihara, Nano-Surface Chemistry (New York Basel), 1(2002).; (3) M. Mizukami, K. Kurihara, Chem. Lett., 1005 (1999); 256 (2000); (4) M. Mizukami, M. Moteki, K. Kurihara, J. Am. Chem. Soc. 124, 12889 (2002); (5) K. Kurihara, M. Mizukami, Proc. of Japan Academy., 77, 115(2001); (6) Y. Nakagawa, S. Endo, M. Mizukami, K. Kurihara, Trans. MRS-J, 30, 667(2005); (7) M. Mizukami, Y. Nakagawa, K. Kurihara, Langmuir, 21, 9402 (2005); (8) M. Mizukami, K. Kurihara, Aust. J. Chem., 56, 1071 (2003); (9) K. Kurihara, Y. Nakagawa, M. Mizukami, Chem. Lett., 84(2003); (10) S. Endo, K. Kurihara, J. J. Appl. Phys., 45, 502(2006); (11) C.D. Dushkin, K. Kurihara, Rev. Sci. Inst., 69, 2095 (1998); (12) 栗原和枝, 液晶, 6 巻, 34(2002); (13) M. Mizukami, K. Kusakabe, K. Kurihara, Prog. Colloid Polym. Sci., 128, 105 (2004); (14) H. Sakuma, K. Otsuki, K. Kurihara, Phys. Rev. Lett., 96, 046104 (2006); (15) Y. Kayano, H. Sakuma, K. Kurihara, MRS-J, in press.



特長：高感度・高安定性，モデル解析可能
ピーク位置・強度 構造化・粘度・潤滑
負荷依存性 摩擦係数
例：薄膜水，高分子光配向膜間の液晶

図 2. ナノ共振ずり測定法の模式図

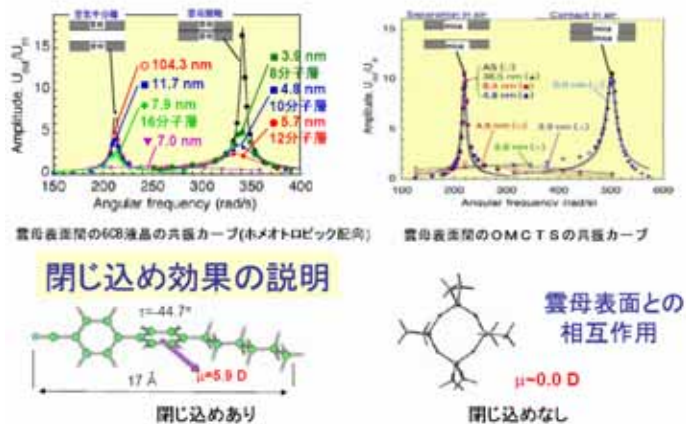


図 3. 6CB (左) と OMCTS (右) の共振カーブ