

第7回表面力セミナー**International Mini-Symposium on Surface Forces**

平成19年3月5日(月)~6日(火), 於 松島センチュリーホテル, 参加者数41名

共催: 独立行政法人科学技術振興事業団 CREST プロジェクト

「固-液界面の液体のナノ構造形成評価と制御」

主題: 表面力の外国の代表的な研究者も含む国内外からの参加者による最新の表面力測定による研究、および界面現象の研究の講演と討論を行った。

(1) Nanoscopic Characterization of Adsorbed Phenol Layer on Silica Surface in Cyclohexane

東北大学多元物質科学研究所 Neval Yilmaz

これまでに、非極性溶媒（例えばシクロヘキサン）中のシリカ表面に吸着した水素結合性分子（アルコール、カルボン酸など）が水素結合により厚み数10~100 nm以上にも及ぶ規則構造（分子マクロクラスターと呼ぶ）を形成することを見出してきた。芳香族アルコールであるフェノールのシクロヘキサン中のシリカ表面におけるマクロクラスター形成とその特性評価を行った。その結果、フェノールもエタノールと同様に鎖状のマクロクラスターを形成するが、芳香間の立体障害によりフェノールマクロクラスター吸着層の密度は固体フェノールの1/2程度となることが分かった。

(2) Assembling of Gold Nanoparticles Employing Surface Molecular Macroclusters

東北大学多元物質科学研究所 新澤達郎

界面分子マクロクラスター吸着層が形成された表面間には、吸着層の接触により引力が生じる。この引力の距離範囲や強度は吸着分子種により制御できる。そこで、OH基修飾した金ナノ粒子を調製し、金ナノ粒子表面に界面分子マクロクラスターを形成させ、それにより生じる相互作用を利用してガラス表面への集積を行った。エタノール-シクロヘキサン2成分液体中で1層あるいは2層の金ナノ粒子集積体が得られ、その集積状態はエタノール濃度により変化することが分かった。

(3) Molecular Behaviors of Lubricating Oils Investigated by Resonance Shear Measurement

東北大学多元物質科学研究所 渡邊純一

界面や限定空間における分子の挙動は、摩擦・潤滑、触媒など様々な分野で重要である。これまでに開発しているナノ共振ずり測定法を用いて、種々の実用潤滑油のナノ空間における分子挙動の評価を行った。例えばハードディスク用の一般的なPFPE潤滑油であるZ-dol2000sは雲母表面に対して長軸を平行とするように配向し、表面間距離24.1 nm以下で粘性が大きく増大した。一方、Z-dol2000sの末端にホスファゼン基を有するA20H-2000はホスファゼン基と基板の強い相互作用により表面に垂直に配向し、分子長の5.8 nm付近から粘性が急激に増大することが分かった。

(4) Fluorinated Tribological Coatings by the Adsorbed Monolayers of Confined Liquid Lubricant

花王株式会社 山田真爾

表面力測定装置を基本としたナノ薄膜の摩擦特性の評価を可能とする装置を用いて、超薄膜状態における潤滑剤液体の摩擦・潤滑特性に与える潤滑剤液体分子の化学構造（分子形状の対称性）とフッ化炭素鎖の効果を検討した。試料としてはフッ素系エーテル(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl-1,

3-dimethylbutyl ether)を用いた。エーテル超薄膜は分子一層づつが雲母表面に吸着した二層構造を形成し、摩擦挙動はせん断界面での“バルキー”なフッ化炭素鎖の凹凸に基づく cobblestone モデルにより記述されると考えられる結果を得た。

(5) Cells, Gels and Surfaces: Life in the Hydrophilic Environment

Washington University Gerald Pollack

一般的には固体表面に接する水溶液への固体表面の寄与は数分子程度と考えられているが、昔の研究の中には遙かに大きな寄与があるとするものもある。ここでは、水溶液中に分散させたコロイド粒子や溶質分子が親水表面近傍から排除される領域が存在することを報告する。この排除領域は典型的には数 $100\ \mu\text{m}$ にも及ぶ。このよう排除領域が生じる表面は天然のハイドロゲル、生体組織、親水性高分子、単分子膜、イオン交換樹脂など多岐にわたる。またこの排除領域は水の運動性が低く、バルクと明確に異なる領域として存在しうることが分かってきた。

(6) FRET Observation Using “Lipid-Flow Chip

NTT 物性科学基礎研究所 古川一暁

表面に支持された自己拡散脂質二分子膜を分子キャリアとして利用するマイクロチャンネルデバイスを提案する。この一般的なマイクロチャンネルデバイスは数 μm の幅、深さをもつものに対して、このここで提案するシステムは二分子膜の厚みの $5\ \text{nm}$ と遙かに薄いデバイスである。これはデバイスは脂質の拡散により運ばれる分子の相互作用の検出に有効である。分子間相互作用の検出はクマリンと蛍光色素間の蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)により検出する。

(7) Colloidal Forces Involving a Fluid Drop Measured in a Modified SFA

University of South Australia Roger Horn

表面力測定で通常用いられる裏面に銀を蒸着した雲母シートの代わりに、水銀を一方の表面として用いることができる装置を開発し、水銀と雲母表面間の表面力、および接近・引き離し過程の水銀表面の変形の同時測定を可能とした。この測定データを基に、ポアッソン-ボルツマン方程式、ヤング-ラプラス式、レイノルズの薄膜潤滑の式の検証を行った。理論モデル計算により実験データはよく再現されることが明らかとなった。

(8) Wetting Behaviour and Surface Forces in the Wetting Films of Alkanes on Water

A.F. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,

Russian Academy of Sciences Ludmila Boinovich

水表面のアルカン濡れ膜は、液体薄膜を介して働く表面力の研究のモデル系として最も簡便で興味深いシステムの一つである。ヘプタン以上の長さのアルカンが水面で有限の広がりを示すことは Lifshitz 理論によりよく説明されるが、それ以下の鎖長のアルカンの濡れ特性をマクロな系の分散力で説明できない。この理由としては、鎖長の短いアルカンの水への溶解、またその温度依存性の効果が考えられる。混合した極性分子による鏡像力、分離圧における吸着の効果の寄与を計算し、水面上の鎖長の短いアルカンの液体薄膜の安定性を評価した。

(9) Regular Motion of a Droplet Driven by Interfacial Instability

京都大学理学部 吉川研一

水中の基板におかれた油滴が、等方的環境ではランダムな運動を示すが、非平衡境界条件下において、界面の不安定性を駆動力として自発的に規則運動をすることを見いだした。これは、化学的エネルギーを規則的な運動へ等温環境下で直接変換を実現している系である。その詳細な実験的観察を行うとともに、観測された運動のモードのスイッチを、油滴表面の柔軟な界面の効果を考慮した非線形微分方程式に基づく理論により議論した。

(10) Microrheology of Dense Soft-Sphere Dispersions with a Hard Core

National University of Singapore Raj Rajagopalan

動的散乱技術を用いて、狭い空間における粘弾性液体のマイクロレオロジー特性を非常に広い周波数範囲で測定する方法について報告する。ポリエチレンオキサイド水溶液をモデル試料として、この方法により得られた粘弾性特性と、機械的な測定により得られた損失および貯蔵弾性率の値と比較することで、この方法の正確性を実証した。また、この方法を用いることで、不均一な試料における粘弾性の分布の評価を行うことも可能である。

(11) Forces Acting on Small Particles: the Role of Hydrodynamics and Interfacial Structure

The University of Melbourne William Ducker

一般的な原子間力顕微鏡は表面間の距離を直接測定する機構をもっていない。エヴァネッセント波による粒子-表面間距離測定法を組み込んだ原子間力顕微鏡 (AFM) の開発を行い、この装置を用いたフォースカーブ測定より、レイノルズ潤滑の妥当性の検証を行った。また 20 年以上前から表面力測定により、水溶液中の疎水表面間で観測されている長距離引力の起源について検討を行った。表面のパッチ状の電荷の分布が起源となる場合、また表面に吸着した気体の架橋による場合が考えられる。

(12) Colloidal Phenomena in Supercritical Water

海洋研究開発機構 出口茂

水は臨界点 (374°C、22.1 MPa) を超えると超臨界状態となりその物性は大きく変化する。例えば誘電率は 25°C では 78、超臨界状態では 6 まで減少する。このような変化は水中での表面力に大きな変化をもたらすと考えられる。しかし、実験的なデータはほとんど得られてなかった。高温高压環境下での動的散乱測定を行う装置を作成し、高温高压下でのポリスチレンラテックス、金コロイド、ダイヤモンドナノ粒子、粘土鉱物、フラーレンナノ粒子の分散安定性の観察を行い、粒子間相互作用の変化を評価した。高温高压条件では水の誘電率が減少し、その結果、表面の電荷が減少し、静電相互作用による分散安定の効果は減少することが分かった。

(13) Aqueous Electrolyte Solutions Confined between Mica Surfaces Studied by Resonance Shear Measurement

東北大学多元物質科学研究所 佐久間博

ナノ共振ずり測定法を用いて、雲母表面間に挟まれた種々の水和カチオン (Na^+ , Li^+ , Cs^+) の摩擦・潤滑特性の評価を行った。粘度がバルクの 10 倍以上に上昇し始める距離は、 LiCl 水溶液で $D < 3$ nm、 NaCl 水溶液で $D < 2.5$ nm、 CsCl 水溶液で $D < 5$ nm であったが、この距離は上下表面に吸着した水和カ

チオンの第一水和層同士が接する距離よりも非常に大きく、粘度の高い水和層の領域が第一水和層よりも大きく広がっていることがわかった。さらに距離を近づけると粘度が急激に上昇するが、粘度がバルクの 104 倍以下までは水和層が高い潤滑性を持つことがわかった。

(14) Surface Induced Liquid Structuring: Hydrogen-Bonded Molecular Macrocluster

東北大学多元物質科学研究所 水上雅史

シクロヘキサンやベンゼンなどの非極性溶媒からシリカ表面に吸着したアルコールやカルボン酸が、表面のシラノール基を起点とし水素結合により形成する 10 nm から数 10nm に及ぶ分子組織体を形成することを見いだしている。ここでは、分子マクロクラスター吸着層の接触・橋掛けにより生じる引力は吸着層-バルク界面エネルギーに起因すると考えたモデルにより引力を解析し、吸着層-バルク界面エネルギーの評価を行った。例えば、メタノールマクロクラスター吸着層-バルク界面エネルギーは 7.2 ± 0.3 mN/m となり、これは相分離メタノール-シクロヘキサン界面エネルギー 0.6 mN/m の 10 倍以上である。これは、全反射赤外吸収スペクトルに基づいて考察したマクロクラスターの鎖状構造の末端には、界面に free OH 基が高密度で存在することで説明される。