

研究概要

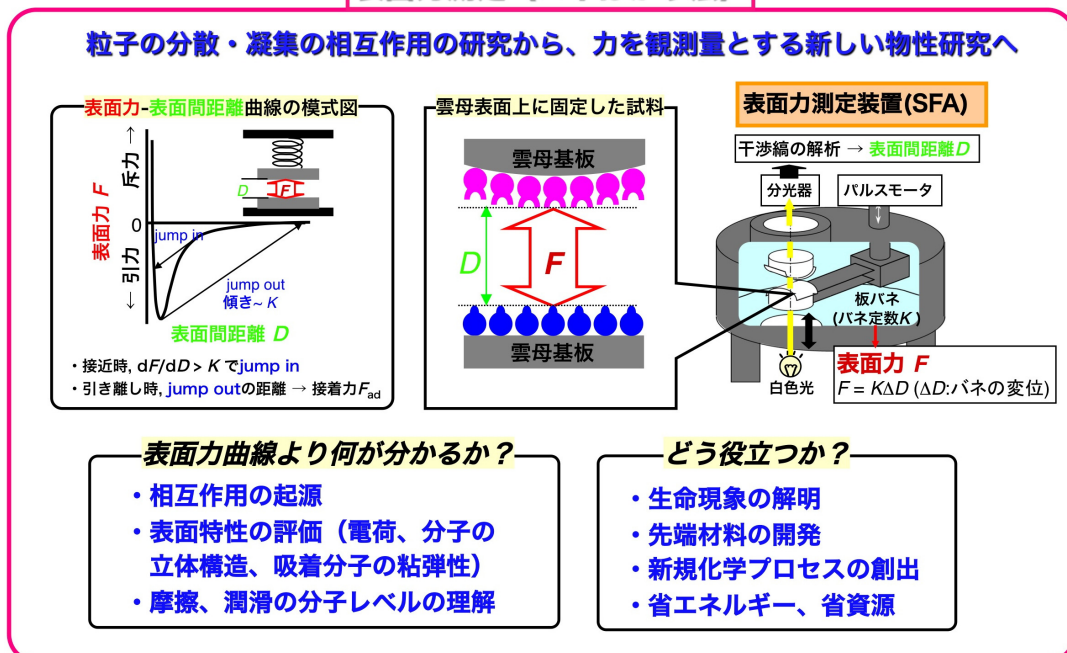
栗原研究室では、表面力測定法を中心手段として利用し、表面や界面の分子レベルでの構造ならびに物質及び分子間の相互作用を具体的に理解する新しい物性研究分野を拓いてきました。さらに、ナノ界面評価法を極めるべく、装置の高度化や新しい装置の開発を行い、分子論に基づく新しいナノ界面基盤技術の構築をめざしています。

表面力測定とは・・・

2つの表面の間に働く相互作用をその表面の間の距離を変えて直接測定するもので、相互作用力の距離依存性がえられるために、力の起源の解明に威力を発揮する。表面力装置(Surface Forces Apparatus, SFA)では、バネばかりの原理を用い、光干渉法等でバネの変位を精密に測定することで、距離0.1 nm、力10 nNという高い分解能が得られます。

表面力測定は、従来、コロイド系面化学における微粒子間相互作用力の直接測定のために開発され、その理解に役立ってきた。それに対し、我々は主に以下の研究を行い、表面力測定の新しい限界(課題)に挑戦しています。

表面力測定 (バネばかり法)



代表的な研究テーマ

(1) 生体分子間相互作用の直接測定、機能発現機構の解明

課題：どこまで相互作用の特異性を識別できるか？

酵素反応の素反応の解析、基質の選択性

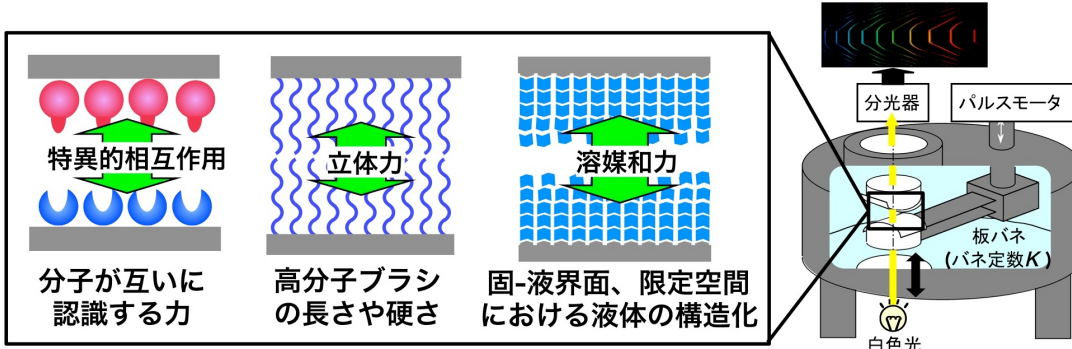
(2) 複雑な系の物性評価：高分子を2次元ブラシ層として力学特性評価

課題：分子1個の硬さを測定出来るか？

(3) 固-液界面における液体のナノ構造形成評価：界面分子マクロクラスター

課題：固-液界面における液体の分子論の構築

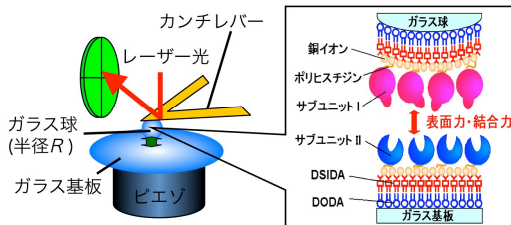
(4) 新規ナノ界面評価法の開発：界面評価法を極める



(1) 生体分子間相互作用の直接測定、機能発現機構の解明

コロイドプローブAFM法を用いて、複合体形成により機能を発現すると考えられている酵素のサブユニットを表面に配向をそろえて固定化し、基質存在下で相互作用を測定

酵素-基質複合体の相互作用を初めて直接的に観測



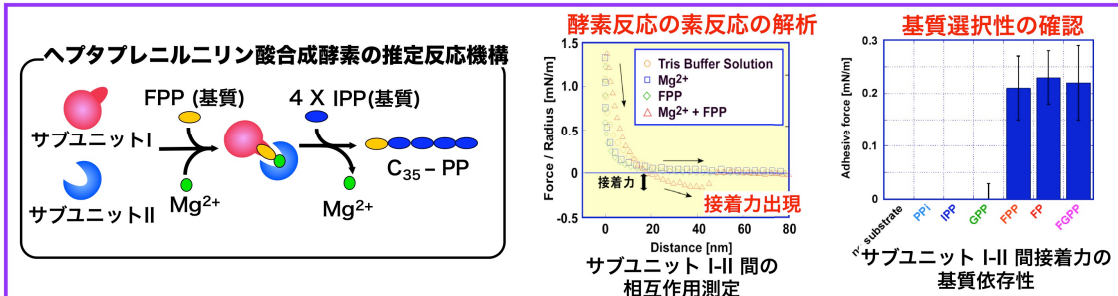
酵素反応の素反応の解析

T. Suzuki, Y.-W. Zhang, T. Koyama, D. Y. Sasaki, and K. Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15209-15214, (2006).

基質選択性の確認

T. Suzuki, T. Koyama, and K. Kurihara, *Colloid Polym. Sci.*, 286, 107-112 (2008).

酵素の反応機構をサブユニット-基質間相互作用から評価する新しい研究アプローチの提出



(2) 複雑な系の物性評価

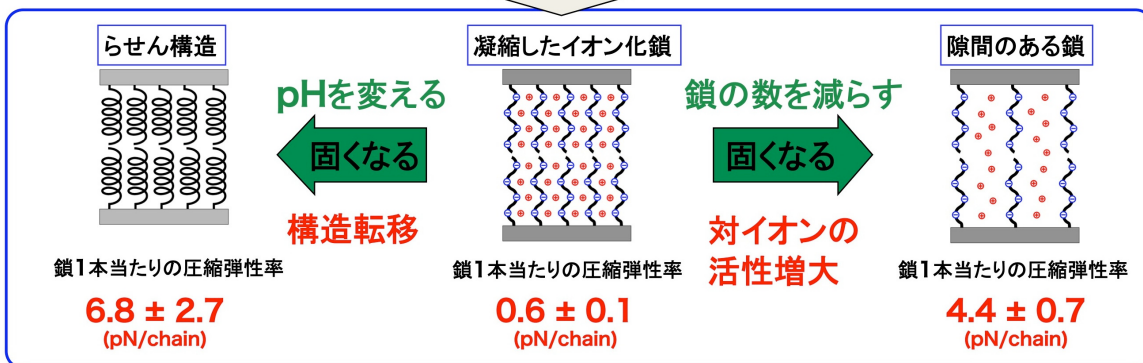
課題: 分子1個の固さを測定出来るか?

高分子電解質、ポリペプチドの単分子層の圧縮弾性率の評価に成功

解離基を有するポリペプチド



単分子膜測定 … 複雑な三次元系を二次元系で単純化して研究
 高分子ブラシ層の構築 → 表面力測定装置による力学特性の直接測定



(3) 固-液界面における液体のナノ構造形成評価

課題: 固-液界面における液体の分子論の構築

ナノ空間の液体

- 表面誘起構造化
- 閉じ込め誘起構造化

➡

- どんな構造が、どんな距離でできるのか?
- 特性 (粘性、ぬれ、流れ、摩擦、潤滑など) は?

➡

- 特性解明には新しいナノ計測法が必要
- 先端・未来・ナノテクノロジーの必須基盤

ナノ空間における液体構造化の例

閉じ込めによる液体の構造化

表面誘起構造化: 水素結合による液体の構造化

ca. 15 nm

産業技術との関連

- マイクロマシンなどの微細空間の流れ制御
- 潤滑や摩擦制御、動力伝達
- 医療材料など表面のナノコーティング法(細胞接着制御)など

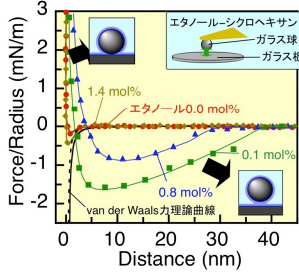
	低ぬれ性	高ぬれ性
低摩擦 (高潤滑)		
高摩擦		
表面における分子集積		

新奇現象の発見：

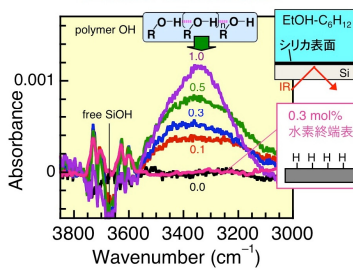
固-液界面における水素結合による分子マクロクラスター形成

新規方法論：表面力測定、全反射赤外吸収分光法、吸着等温線測定

コロイドプローブ原子間力顕微鏡法



全反射赤外吸収分光法



- 水素結合による界面の分子マクロクラスターを発見
- 構造、特性の多様性を観察。
- 固-液界面の液体構造の分子論的な実験研究の先駆け

水素結合分子マクロクラスターの例

2成分液体
(非極性+水素結合性分子)

シリカ

一価アルコール
(例: エタノール)

ca. 15 nm

二価アルコール
(エチレングリコール)

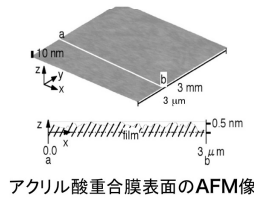
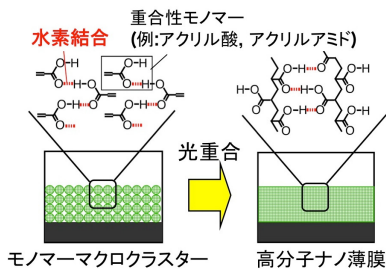
ca. 170 nm

カルボン酸
(例: プロピオン酸)

ca. 30 nm

引き出現濃度： 0.1-1.4 mol% 0.0005-0.005 mol% 0.1-20 mol%

応用：分子マクロクラスターのその場重合法の開発



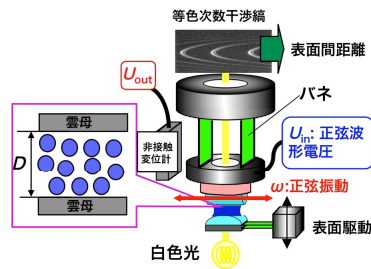
【調製例】

- ポリアクリル酸薄膜
厚み約20 nm, 分子レベルで平滑, 欠陥なし
- ポリN-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm)
水の接触角: 室温で35度, 34°Cで62度
温度応答性ナノ薄膜の調製に成功

【特徴】簡便, 低コスト, 基板形状を選ばない

(4) 新規計測法の開発

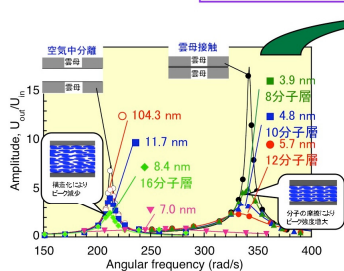
限定ナノ空間中の液体のレオロジー、トライボロジー評価



ナノ共振ずり測定法

- 表面間距離: mm ~ 0 nmの範囲でnmレベルで距離制御可能
 - レオロジーからトライボロジーまで連続測定
 - 分子1層単位での定量評価可能
 - 共振法: 共振カーブ (U_{out}/U_{in} vs $\omega = 2\pi f$) の測定と解析
 - 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
- (温度範囲: 室温 ~ 50°C)

測定例: 雲母表面間の液晶6CBの構造化挙動



物理モデル解析

$$\frac{U_{out}}{U_{in}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}}$$



定量的・詳細なオリジナルな知見



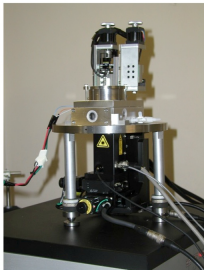
表面間距離 D	ホモニアス配向	ホメオトロピック配向
100~12 nm	粘性抵抗係数 (Δb) 0.033 Ns/m	粘性抵抗係数 (Δb) 0.06 Ns/m
12~7 nm	粘性抵抗係数 (Δb) 増大 0.24~0.53 Ns/m	
5.7~3.9 nm	接触側にピーク (固体的) (摩擦係数: 0.05 ~ 0.03)	すべて分離側にピーク

雲母表面間の6CB液晶の共振カーブ (ホモニアス配向)

その他の測定例: 水溶液、トラクションオイル、潤滑油、OMCTS

ツインバス型表面力装置、ならびに新規計測法の開発

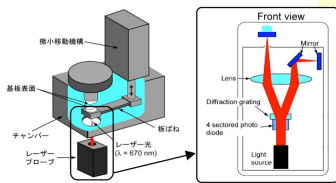
- H. Kawai, H. Sakuma, M. Mizukami, T. Abe, Y. Fukao, H. Tajima, and K. Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.*, 79, 043701 (2008).
- 特願2005-282768



- 従来型: 透過型光干渉法により距離決定
 - 基板は雲母に限られ、不透明試料の測定不可
- ツインバス型: 反射型光干渉法により距離決定
 - 距離分解能 1 nm, 5 μm の範囲で偏差 2% を達成

→ 不透明試料の測定可能

実用材料など測定対象が飛躍的に拡大
蛍光寿命など他の同時計測法の開発が容易



レーザープローブの構造 (日本レーザー電子(株))