

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 固 液界面の液体のナノ構造形成評価と制御
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

栗原 和枝 (東北大学多元物質科学研究所 教授)

主たる共同研究者

泰岡 顕治 (慶應義塾大学理工学部 教授)

3. 研究内容及び成果

### 3 - 1 研究課題全体

本研究は、分子間、分子 表面間相互作用ならびに微細空間への閉じこめ効果により形成される液体のナノ構造(分子組織化)を分子レベルで研究する新しい評価法を確立し、液体構造化の制御そして医療材料に代表される先端材料・プロセスへの応用の基礎を形作ることを目指し、(1)固 液界面の液体の新規ナノ評価法の開発、(2)微細空間の液体の特性評価、(3)固 液界面の分子マクロクラスターの研究、(4)界面分子マクロクラスターの生成機構の計算シミュレーションに関する研究を進めた。

固 液界面の液体の新規ナノ評価法の開発では、研究代表者らの開発した共振ずり測定法として測定の迅速化が図れるフーリエ変換法を開発した。また、高い試料粘度での定量評価を可能とする共振カーブの解析用新規モデルを提唱した。また、不透明な基板および試料に適用可能なツインパス型ずり測定装置の開発にも成功した。さらに、液体中でのナノ共振ずり測定が可能な液浸型ナノ共振測定装置を開発した。そして、ナノ共振ずり測定と蛍光寿命の同時計測システムを開発した。

微細空間の液体の特性評価では、1nm 以下での雲母表面間のNaCl水溶液の構造化と潤滑特性の知見を得た。雲母表面間の液晶分子の構造化挙動を評価し、微細空間における分子の構造化を分子のパッキングと基板との相互作用から考察した。実用潤滑油の微細空間における構造化・潤滑特性と分子構造との相関を検討した。炭酸カルシウムナノ粒子分散系の増粘機構を解明し、増粘剤設計への指針を得た。皮膚で感じる界面活性剤溶液の感触の違いをミセル1個の硬さから区別することに成功し、新たな化粧品材料設計への指針を得た。

固 液界面の分子マクロクラスターは研究代表者らが見いだした現象であるが、この研究では、チオール誘導体を用い水素結合性の官能基を導入した金基板表面において分子マクロクラスターの形成を確認した。また、表面の水素結合性官能基の密度低下により吸着層膜厚が薄くなること、分子マクロクラスター吸着層バルク界面エネルギーがバルク相分離よりも1桁大きいことを見いだした。そして、吸着層とバルククラスター間で分子交換がおきることをNMR, 全反射赤外吸収などの測定で明かとした。また、分子マクロクラスターのその場重合により機能性高分子薄膜の調製に成功した。さらに、分子マクロクラスター形成により生じる相互作用力を利用した金ナノ粒子集積にも成功した。

界面分子マクロクラスターの生成機構の計算シミュレーションでは、バルク溶液中のクラスター、ならびに界面分子マクロクラスターの生成機構について検討し、エタノール/シクロヘキサン混合溶液において、自己拡散係数がエタノールクラスターのサイズに大きく依存していること、エタノールがシリカ表面と垂直方向に長く伸びたクラスターを形成すること、このクラスターがシクロヘキサンの存在によりより長く形成することが明らかとなった。

### 3 - 2 グループ毎

#### (1) 評価・制御グループ

このグループでは、装置・解析法など評価技術の開発と、固液界面の液体のナノ構造形成について実験的な評価ならびに応用を担当した。

固液界面の液体の新規ナノ評価法の開発では、共振ずり測定法として測定の迅速化が図れるフーリエ変換法を開発した。また、高い試料粘度での定量評価を可能とする共振カーブの解析用新規モデルを提唱した。また、不透明な基板および試料に適用可能なツインパス型ずり測定装置の開発にも成功した。さらに、液体中でのナノ共振ずり測定が可能な液浸型ナノ共振測定装置を開発した。そして、ナノ共振ずり測定と蛍光寿命の同時計測システムを開発した。

微細空間の液体の特性評価では、1nm以下での雲母表面間のNaCl水溶液の構造化と潤滑特性の知見を得た。雲母表面間の液晶分子の構造化挙動を評価し、微細空間における分子の構造化を分子のパッキングと基板との相互作用から考察した。実用潤滑油の微細空間における構造化・潤滑特性と分子構造との相関を検討した。炭酸カルシウムナノ粒子分散系の増粘機構を解明し、増粘剤設計への指針を得た。皮膚で感じる界面活性剤溶液の感触の違いをミセル1個の硬さから区別することに成功し、新たな化粧品材料設計への指針を得た。

固液界面の分子マクロクラスターの研究では、チオール誘導体を用い水素結合性の官能基を導入した金基板表面において分子マクロクラスターの形成を確認した。また、表面の水素結合性官能基の密度低下により吸着層膜厚が薄くなること、分子マクロクラスター吸着層バルク界面エネルギーがバルク相分離よりも1桁大きいことを見いだした。そして、吸着層とバルククラスター間で分子交換がおきることをNMR、全反射赤外吸収などの測定で明かした。また、分子マクロクラスターマクロクラスターのその場重合により機能性高分子薄膜の調製に成功した。さらに、分子マクロクラスター形成により生じる相互作用力を利用した金ナノ粒子集積にも成功した。

#### (2) 理論グループ

このグループでは、分子マクロクラスター形成を中心とした理論検討を担当している。

界面分子マクロクラスターの生成機構の計算シミュレーションでは、バルク溶液中のクラスター、ならびに界面分子マクロクラスターの生成機構について検討し、エタノール/シクロヘキサン混合溶液において、自己拡散係数がエタノールクラスターのサイズに大きく依存していること、エタノールがシリカ表面と垂直方向に長く伸びたクラスターを形成すること、このクラスターがシクロヘキサンの存在によりより長く形成することが明らかとなり、エタノールマクロクラスターの分子論的描像が得られた。

### 4. 事後評価結果

#### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文 (原著)		口頭 (ポスター)		招待講演		その他 (著作など)	特許出願	
国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際&国内	国際	国内
31	2	46	160	27	37	20	1	7

論文、口頭発表数はほぼ妥当である。基礎研究の色彩が強く、特許出願しにくい研究テーマであったので、出願数は少ないが妥当である。

固液界面をマクロな測定手法を巧みに利用して解析するというユニークな研究で、共振ずり測定法の不透明試料への適用、液浸状態での測定、迅速化手法の開発など大きく改良し、実用性を高めた。また、

固液界面に存在する分子マクロクラスターの発見、解析、概念の確立、その場重合法の開発も画期的な成果である。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

ナノ科学・技術の進展に重要な部分となる閉じこめ空間での界面の影響を受けた液体の挙動が分子論的に明らかにされた。地道な基礎知見の集積と見えるが、応用例も多々見いだされつつあり、科学・技術的インパクトが大である。

表面・界面科学の重要性が再認識される中、代表者らによるアプローチは極めてユニークなものであり、世界最高水準との認知を受けている。

微細空間での水溶液、液晶などの構造化と粘度や潤滑特性などを明らかできるなど、液体の流れ、濡れ、潤滑や摩擦の制御に関連する、医療分野、環境分野、化粧品などの官能分野などへの展開が期待できる。また、いくつかの企業との共同研究が進められており、装置開発、実用材料の研究との接点が広がりつつある。

#### 4 - 3 . その他特記事項(受賞歴など)

##### (1) 主な受賞

2003年 The Materials Research Society of Japan Young Scientist Awards

宮原 隆 助教

2004年 高分子研究奨励賞受賞 水上雅史 助教

2005年 International Symposium Surface Science and nanotechnology ISSS-4

Travel Award 水上雅史 助教

##### (2) 今後の展開

研究成果が評価され、平成 18 年度～22 年度の文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 非平衡ソフトマスター物理学の創成:メソスコピック系の構造とダイナミクス「微細空間における2成分液体の構造安定性」(代表者 栗原和枝)に繋がった。また、共同研究者の泰岡顕治が平成 19 年度CREST「ソフトマターの多階層/相互接続シミュレーション」(代表者 京大 山本量一)の共同研究者として関連研究を展開している。

本研究で開発した共振ずり測定法を利用した材料開発を白石工業、資生堂と進めており、また、共振ずり測定装置は機器メーカーでの事業化検討が進められている。