

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「医療に向けた自己組織化等の分子配列
制御による機能性材料・システムの創製」

研究課題「固-液界面の液体のナノ構造形成評価と
制御」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者: 栗原和枝
(東北大学多元物質科学研究所、教授)

1 研究実施の概要

研究の構想

－ 固-液界面の液体の理解は、医療分野をはじめとする先端技術の鍵 －

先端材料設計において、分子間相互作用を制御し基板上に集積したメゾスコピック材料が注目されている。また、細孔や微細空間の液体は“閉じ込め効果”によりしばしば構造化しバルクとは異なる性質を示すことは広く知られており、マイクロリアクターやマイクロマシンそして潤滑などにおいて、固-液（固体表面—液体）界面の液体の特性制御の重要性が高まっている。しかし、固-液界面の液体の研究は、高真空中での清浄固体表面の研究に比べほとんどなされておらず、**分子レベルでの固-液界面の液体の評価法の早急な確立と知識の集積が、21世紀のナノ材料科学に代表される先端技術には必須**である。

本研究は、研究代表者（栗原）らが開始した**固-液界面の液体の分子論的研究を展開し**、“分子間、分子—表面間相互作用”ならびに、“微細空間への閉じ込め効果”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・プロセスへの応用の基礎を形づくることを目標**とした。

具体的には、研究開始前に得られていた代表的な成果 **（1）界面分子マクロクラスターの発見**、ならびに **（2）共振ずり測定法の開発**に基づき、これらの研究を発展させて、上記の目標を達成することにした。ここで**界面分子マクロクラスター**は、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 から数十 nm に及ぶ分子組織体をよぶもので、条件によりその間には吸着層の界面エネルギーによる長距離引力が働く。また**ナノ共振ずり測定法**は、表面力測定 of 2つの巨視的な表面間の距離をサブナノメートルで制御できる特色を生かしたずり応答測定法であり、共振ピークをモニターすることで、基板間に挟んだ液体の特性の微小な変化を安定に感度良く検出できる。液体の構造化、摩擦、潤滑特性、液体分子と固体表面の相互作用などを、液体層の厚みを変えながら評価できる。

研究実施体制

研究は2グループで実施した。「評価・制御グループ」は、東北大学多元物質科学研究所の研究代表者の研究室を中心とするもので、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応用について研究した。また「理論グループ」は慶應義塾大学理工学部の泰岡顕治准教授の研究室を中心とするもので、分子マクロクラスター形成を中心として理論的検討を行った。

主な研究成果

「**固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発**」では、ナノ共振ずり測定の高度化、汎用化を達成し、新たに蛍光同時測定システムを開発し、共振カーブの計測法、解析法を発展させた。

1. 共振ずり測定法として**フーリエ変換法の開発**。振動数毎に測定していた従来法に比べ、測定の迅速化が可能である（特許出願）。

2. 共振カーブの解析用新規モデルを提出し、高い試料粘度での定量評価が可能となった。
3. 不透明な基板ならびに試料に適用可能なツインパス型ずり測定装置の開発に成功した（特許出願）。この装置を用いてグラファイト表面間の液晶分子の評価を行った。
4. 液体中でのナノ共振ずり測定が可能な液浸型ナノ共振ずり測定装置を開発した。
5. 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、ナノ共振ずり測定法を中心手段とし、基礎的研究として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にするとともに、実用試料への展開として、潤滑油、増粘剤である炭酸カルシウムナノ粒子の表面修飾の効果ならびに感触の異なる界面活性剤溶液の特性の評価などを行った。

1. 1 nm 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ることができた。これらの特性は計測が難しく他のずり測定法により相反する結果が報告され、混乱していた状況を解決したものである。生体内の潤滑からも興味深い成果である。
2. FECO 分光法とナノ共振ずり測定の同時測定を確立し、色素-液晶 2 成分系の微細空間における構造化挙動と組成の距離依存性を定量的に評価し、これらの相関を検討した。
3. 雲母表面間の液晶 (4-cyano-4' hexyl biphenyl, 6CB) と Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) の構造化挙動の評価し、さらに表面間距離の精密解析と結晶構造ならびに計算機シミュレーションに基づいた解析を行い、微細空間において発現す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という物理化学的視点より考察した。
4. 液晶ディスプレイで用いられる光配向膜の 6CB の配向に対する作用を評価した。
5. 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。
6. 市販されている炭酸カルシウムナノ粒子分散系の増粘機構を解明することができた。
7. 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ができた。感覚と同様な感度であることが分かり、今後、医療用を含む材料設計への適用が期待される。

「**固-液界面の分子マクロクラスターの研究**」では、多様な系（基板、分子種）への展開、特性と構造・ダイナミクスとの相関の解明、ナノ材料（高分子薄膜、微粒子集積）への応用展開を行った。

1. 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（特許出願）。多様な官能基ならびに試料へと展開するための基本となる成果である。また、アミド、芳香族アルコール(フェノール)の分子マクロクラスターをみだし、現象を一般化するとともに、化学構造によりマクロクラスターの形成過程や構造が多様に変化することが分かった。
2. 分子マクロクラスターの特性として(1) 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、(2) 分子マクロクラスター吸着層-バルク界面エネルギーは、例えばメタノールマクロクラスターの場合には約 8 mN/m にもなり、バルク相分離におけるものよりも 1 桁以上大きいことを見いだした。
3. 吸着種の濃度が高くなりバルク中にクラスターが生成すると、吸着層とバルククラスタ

一の間で分子の交換がおこることを支持するデータを核磁気共鳴分光法(NMR)、表面増強全反射赤吸収分光法、和周波発生振動分光法により得ることに成功した。

- 分子マクロクラスターのその場合重合による機能性高分子薄膜(ポリ NIPAAm)の調製に成功した。また、溶媒交換法ならびに繰り返しその場合重合による膜厚制御法を確立した(特許出願)。様々な材料のナノコーティング法となりうるものである。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成功した(特許出願)。

「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、次の成果を得た。

- エタノール/シクロヘキサン混合溶液においてエタノールのモル比が 0.2 で自己拡散係数が極小値をとり、自己拡散係数が溶液中の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が明らかになった。
- シラノール基とエタノール分子のプロトン授受を考慮したシリカ表面のモデル化により、実験で得られているエタノール分子の配向角を再現することに成功した。また、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がわかった。
- エタノールが単成分の時と比較して、シクロヘキサンの存在により、シリカ表面と垂直方向により長いエタノールクラスターが形成されることが明らかになった。またエタノールマクロクラスターはシリカ表面と垂直方向に長く伸びたクラスターが無数に集まったものであることが明らかになり、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。

装置・手法の開発

- 不透明試料への展開: ツインパス型装置
- 揮発性の高い試料等への展開: 液浸型装置
- 迅速化: フーリエ変換法
- 試料の特性評価: 共振カーブモデル解析の改良
- 新規測定法の開発: 蛍光寿命同時測定システム

現象を捉える

- 表面間の塩水溶液の粘性・摩擦・潤滑特性
- 結晶構造を用いた微細空間中の液晶(GCB)や球状分子(OMCTS)の構造化の解析
- 表面による液晶の配向構造化の評価: 光配向膜表面の効果
- 色素/液晶2成分系の表面間における組成の変化と構造化挙動の観察

特性評価

- 構造と界面エネルギー評価
- NMRによるダイナミクス評価

多様な系への展開

- アミド、フェノール 成長過程と構造特性評価
- チオール誘導体修飾金表面: 分子マクロクラスター形成 表面OH基密度依存性 金微粒子間の相互作用 (分散安定制御)

ナノ共振器測定装置

U: 正誘電率電圧 (周波数, ω)
 等色次数 干渉縞
 表面距離 D
 ナノ
 液体分子 正誘電率
 表面距離
 白色光 装置の模式図
 ずりユニットの写真 (横から)

固・液界面の分子マクロクラスター

2成分液体
 シリカ
 Force
 シリカ
 水素結合
 C_2H_5
 C_2H_5
 $10-30$ nm

材料創製

- 高分子ナノ薄膜 (ポリNIPAAm)
- SAM修飾金ナノ粒子膜

計算機シミュレーション

- 形成機構の解明

応用

- 潤滑油分子の配向・構造化特性
- 炭酸カルシウムナノ粒子分散系の増粘機構解明
- 化粧品品の感触の計測

高粘度 低粘度
 脂肪酸 脂肪酸
 修飾あり 修飾なし

これらの成果により、従来の成果をより一般的な対象に広げるための研究法を確立し、固-液界面の液体の分子論的研究を大きく展開できた。基礎科学的には、従来、現象論的な理解に留まっていた固-液界面の現象の物理化学を大きく革新する端緒となるものである。また材料科学からは、現象論と経験に大きく依存する様々な機能性材料・プロセスの設計・創製に新しい方法論を生み出すことができた。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

先端材料設計において、分子間相互作用を制御し基板上に集積したメゾスコピック材料が注目されている。また、細孔や微細空間の液体は“閉じ込め効果”によりしばしば構造化しバルクとは異なる性質を示すことは広く知られており、マイクロリアクターやマイクロマシンそして潤滑などにおいて、固-液（固体表面—液体）界面の液体の特性制御の重要性が高まっている。しかし、固-液界面の液体の研究は、高真空中での清浄固体表面の研究に比べほとんどなされておらず、**分子レベルでの固-液界面の液体の評価法の早急な確立と知識の集積が、21世紀のナノ材料科学に代表される先端技術には必須**である。

そこで、研究開始時には、研究代表者（栗原）らが開始した**固-液界面の液体の分子論的研究を展開**し、“分子間、分子-表面間相互作用”や“閉じ込め効果”により形成される固-液界面の液体のナノ構造（分子の組織化）を分子レベルで研究するために、これら研究代表者らの創出した新しい評価法を確立し、また測定を多様な基板と液体の組み合わせに展開することで、液体の特性の評価・制御の基礎、そしてその医用材料・プロセスへの応用への基礎を形成することを目標とした。また、これは、環境保全・エネルギー高度利用実現の基礎科学技術ともなるものである。具体的な目標はつぎのように設定した。

1. **ナノ共振ずり測定法を、不透明試料の測定、液体中で測定を可能な汎用手法として確立する。また FECO 分光法を高感度化し、実際の試料に展開する。**
2. **分子マクロクラスターを様々な分子（芳香族、アミドなど）や表面（自己組織化膜修飾金表面など）に展開し、生成の一般性、その特性ならびに生成機構を解明する。さらにこの組織体をその場重合する材料表面の高分子ナノコーティング法と機能賦与法を開発する。**
3. **微細空間中に閉じ込められた液体（水、有機溶媒、溶液）の特性を解明する。流れ・濡れ・摩擦・潤滑との関連に着目し、その化学的完全制御をめざす。医用材料へ展開する。**

研究を展開する上で下記の新たな目標が生まれ、その目標を達成することで、当初の計画以上の成果を得ることができた。

・ナノ共振ずり測定の迅速化

従来、共振カーブは1点ずつ測定しており、1本の共振カーブの測定に数10分間必要で、高揮発性試料の測定は不可能で、また、測定中の表面間距離変化が問題となる場合がある。本法を汎用手法として確立するには、迅速な共振カーブ測定法が必要となった。この課題解決のために、振動の減衰過程を取り込み、フーリエ変換することで共振カーブを得る方法を開発し、測定時間を数秒間へと短縮することに成功した。

・微細空間での束縛液体の構造化挙動の解析

表面間距離が表面間に存在する液体分子のサイズの数倍程度になると、粘性が劇的に増大するとともに、表面間距離が不連続な変化を示しはじめる。この不連続な距離変化は、微細空間における分子のパッキングで決まる安定な距離が存在するためではないかと考えた。そこで、不連続な距離変化と分子のパッキングの相関を解明することを新たな目標と

して設定した。表面間距離の精密解析と結晶構造、第一原理計算による分子のパッキング構造解析を行い、微細空間において発現する分子の具体的な構造化の知見を得た。

・ナノ共振ずり測定と蛍光寿命同時測定装置の開発

当初の目標としていた FECO 分光法による蛍光の測定は、現有の検出系では感度的に非常に困難であったため、ナノ共振ずり測定装置と単一光子計測システムと組み合わせ、蛍光寿命同時測定システムを開発した。

・和周波発生振動分光法による界面分子マクロクラスターの評価

界面分子マクロクラスターの構造、ダイナミクス特性を分子レベルで完全に理解するには、バルクの寄与を含まない界面選択性の高い手法による評価が必要となった。そこで、界面選択性の極めて高い和周波発生振動分光法を導入し、高濃度条件においても界面のみの振動吸収スペクトル測定が可能となり、界面でのダイナミクス変化を直接評価できた。

・ナノ共振ずり測定法の実用試料への適用

ナノ共振ずり測定法を汎用手法として確立し、普及、製品化を行うためには、実用の様々な試料の評価に対する有効性を示すことも重要な課題であると考え、以下の実用試料の評価を行った。

(1) マクロレオロジー増粘作用の機構解明

長鎖脂肪酸修飾した炭酸カルシウムナノ粒子分散系が増粘剤として広く用いられているが、その増粘機構は不明であった。ナノ共振ずり測定により脂肪酸修飾表面間の液体の粘性を評価したところ、分散系における粒子表面間距離と一致する距離から粘性増大が観測された。ナノ共振ずり測定法により、マクロなレオロジー特性を分子レベルで理解できることが示され、特性の予測、最適化に有効と考えられる。

(2) 感触の物理化学的計測の成功

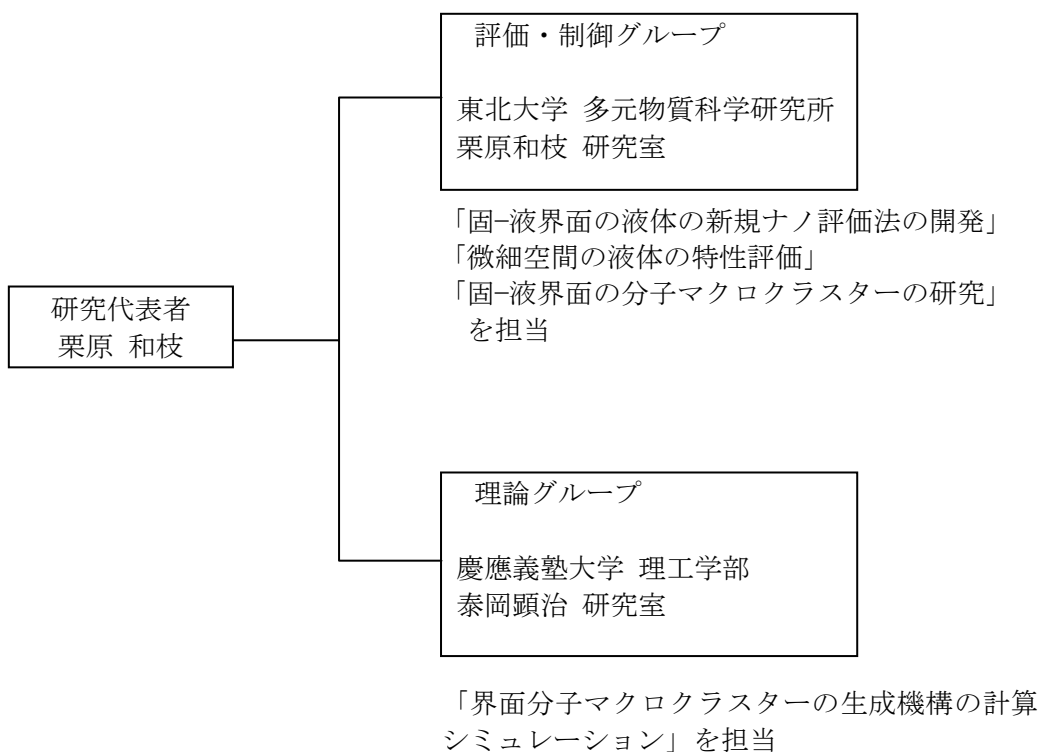
化粧品として用いられている諸物性が類似しているが、皮膚での摩擦感が異なる 2 種類の界面活性剤水溶液の粘性を評価した。粘性の増大の起こる距離を、それぞれの界面活性剤のミセルサイズから考察すると、ミセルの硬さが感触に影響を及ぼしている可能性が示唆された。表面力測定で得られる力やナノ共振ずり測定で得られるせん断応答は皮膚での感触と対応させることが可能であり、開発設計に有効な知見を与えることが示された。

・分子マクロクラスターによる金ナノ粒子膜の調製

当初の研究展開の中で、自己組織化膜修飾した金表面において、界面分子マクロクラスター形成に成功した。この結果をもとに、同様の自己組織化膜修飾した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、粒子間相互作用制御し、基板表面に集積するという目標を設定した。実際にエタノールマクロクラスターを形成させた自己組織化膜修飾金ナノ粒子の 1 層、および 2 層膜を調製することに成功した。

(2)実施体制

研究は2グループで実施している。「評価・制御グループ」は、東北大学多元物質科学研究所の研究代表者の研究室を中心とするもので、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応用について研究している。また「理論グループ」は慶應義塾大学理工学部 of 泰岡顕治助教授の研究室を中心とするもので、分子マクロクラスター形成を中心として理論的検討を行っている。



3 研究実施内容及び成果

3. 1 固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発（東北大学 栗原グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

3.1.1 ナノ共振ずり測定法の拡張

(1) ツインパス型装置の開発

<装置開発>

(研究のねらい) ナノ共振ずり測定法を、不透明基板ならびに不透明試料に適用するための装置を開発する。

(研究実施方法) 当チームで開発したツインパス型表面力測定装置を改良し、表面間距離の測定精度や信頼度を向上させた。さらにずり計測ユニットを組み込み、ずり測定に適するように装置の改良ならびに最適化を行った。制作した装置の中心部分の写真を図1に示す。当装置では、基板の裏の反射光の位相変化から表面間距離の変位を測定する。

(研究成果) 従来のツインパス型表面力測定装置は表面間の接着力の精度が悪く、また表面力が弱い領域での表面間距離の測定ができないという欠点があった。本研究では下部表面を駆動し直接下部表面の変位を測定するように改良し、高精度な接着力および表面力のはたらかない領域における表面間距離の測定が可能になり、FECO 法と同等の表面力曲線を得た。さらに下部表面を支える板バネを可変バネユニットに改良することにより、表面間距離およびずり共振測定の精度や信頼性を向上させた。実際にずり計測ユニットと組み合わせることにより共振ずり測定に成功した。具体的には雲母表面間に挟まれた液晶 (6CB) の測定結果が従来の FECO 法により距離を測定した結果と同じであることを確認した (図2)。ここで、表面間距離は下部表面を駆動装置で上方に駆動した際に表面間距離が変化しなかった点を 0 nm と定義した。0 nm のピークが複数あるのは、表面間距離が一定で、負荷が変化した場合を示す。

(成果の位置づけ) 従来測定できなかった不透明基板・試料に対する測定の展開が可能となり、大幅に測定対象を広げることができた。(特願2005-282768)

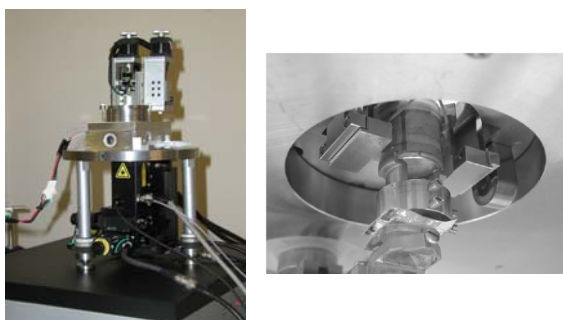


図1 ツインパス型ナノ共振ずり測定装置
(左：装置の中心部分、右：ずり計測ユニット)

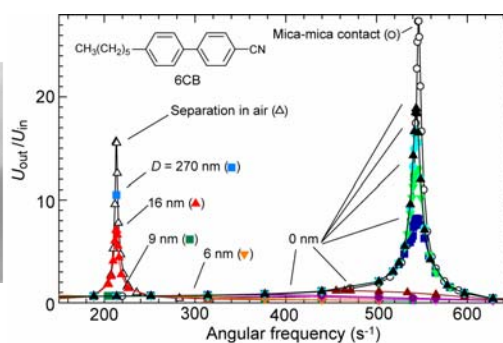


図2 雲母表面間にはさまれた液晶 (6CB) の共振カーブ

<測定例 1 : 不透明基板である HOPG 表面間の摩擦特性評価>

(研究のねらい) 本測定装置を不透明基板に適用するため、まず高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) 間の摩擦・潤滑特性評価を行う。

(研究実施方法) ツインパス型ナノ共振ずり測定装置を用いて各種基板 (HOPG と雲母) 間の摩擦・潤滑特性の比較を行う。

(研究成果) 図3に雲母表面同士を接触させた場合と、HOPG 表面同士を接触させた場合の共振カーブを示す。雲母-雲母接触の場合には、370 rad/s に高い共振ピークが現れたが、これは上下表面間の摩擦が大きく、上下表面が連動して大きく振動していることを示す。一方、HOPG 表面同士を接触させた場合、負荷 0 mN の場合は 300 rad/s 付近に低いピークが現れ、負荷の増大と共に徐々に共振ピークの高さと周波数が増大した。このことから HOPG 表面間は雲母表面間と比べて摩擦が小さくすべりやすいことを示した。

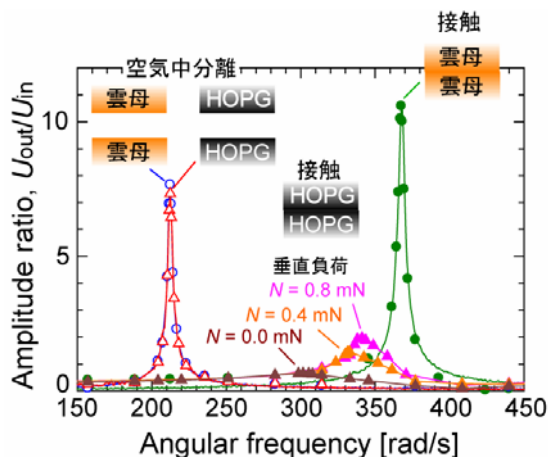


図3 雲母-雲母接触と HOPG - HOPG 接触時の共振カーブ

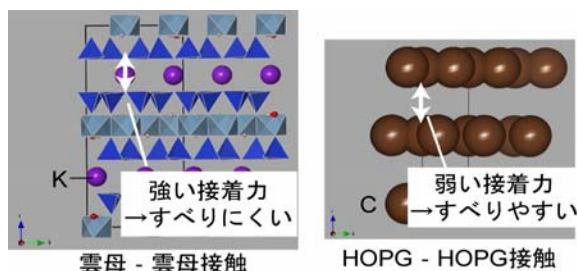


図4 雲母-雲母接触と HOPG - HOPG 接触時の摩擦の違いの解釈

これは、表面の結晶構造による違いで説明できる(図4)。雲母-雲母間にはカリウムイオンを介した強い静電引力が働くため、接着力が強く、滑りにくい。HOPG-HOPG 表面間には弱い van der Waals 引力しか働かないため、接着力が弱く、滑りやすい。

(成果の位置づけ) ツインパス型ナノ共振ずり測定装置を用いることにより、従来測定できなかった不透明基板に本測定手法を適用することに成功した。

<測定例 2 : HOPG 表面間の液晶のナノ共振ずり測定>

(研究のねらい) シアノビフェニル系液晶は HOPG 表面の上で規則的に配向することが STM 観察などから知られている。実際に室温で HOPG 上に 6CB(4-cyano-4'-hexylbiphenyl) を滴下し、STM で観察すると図 5 のような配向構造が見られた。このような表面誘起による液体の分子組織化が固体表面間の液体の粘性、摩擦・潤滑特性へ与える影響を調べる。

(研究実施方法) ツインパス型ナノ共振ずり測定装置を用いて、HOPG 表面間に液晶 (6CB) を挟み、温度条件を変え

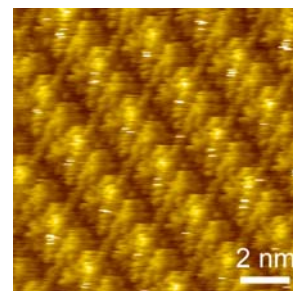


図5 HOPG 上の 6CB の STM 像

てネマチック相と等方相における 6CB の粘性、摩擦・潤滑特性を評価した。

(研究成果) ネマチック相の場合、非常に遠い表面間距離 (約 300 nm、液晶分子 1000 個分の厚み) から共振ピークの減少が見られ、表面間距離の減少と共に徐々にピークが減少した。これは雲母基板間に挟まれた場合の共振ピークが減少し始める距離 (12 nm) よりも非常に大きく、HOPG 表面が、表面間の液晶の粘性に大きな影響を与えることがわかった。

一方、等方相の場合は、表面間距離が約 160 nm 以下でピークが急激に減少した。この距離も雲母表面間の場合 (7 nm) より非常に大きい。ネマチック相と等方相の間での共振ピークの減少し始める距離の比は HOPG 表面間の場合 300:160 で、雲母表面間の場合 12:7 とほぼ等しかった。HOPG 表面が液晶の分子組織化に大きな影響を与えることを観察し、表面 - 液晶分子および液晶分子同士の相互作用が制限空間内の液晶の挙動に大きく影響することがわかった。図 6 に粘度が増大し始める表面間距離およびその模式図を示す。

(成果の位置づけ) 従来雲母表面間に挟まれた液晶についての実験が報告されているが、HOPG 表面間に挟まれた液晶の粘性、分子組織化に関する研究は本研究が初めてであり、表面誘起の分子組織化に関して新たな知見を得た。

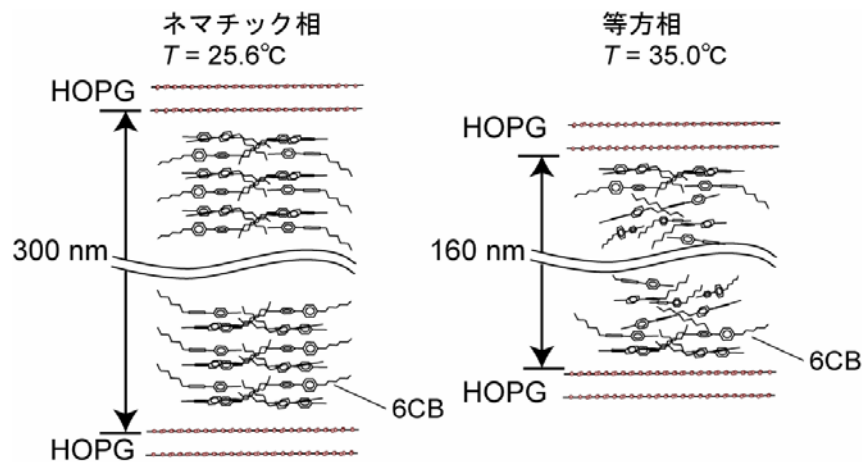


図 6 HOPG 表面間に挟まれた液晶 (6CB) の粘度が増大し始める距離と模式図 (左: ネマチック相、右: 等方相)

(2) 液浸型装置の開発

(研究のねらい) 当チームで開発したナノ共振ずり測定法を、試料表面を溶液中に完全に浸した状態での測定に対して適用するための装置を開発する。

(研究実施方法・結果) 溶液中での測定を可能とするためには、1. 表面にずり運動を発生させる piezo 素子を化学的に安定で、かつずり運動を妨げない保護・絶縁性処理を施す、2. ずり応力によるバネの変位を溶液中で測定する必要がある。まず、piezo

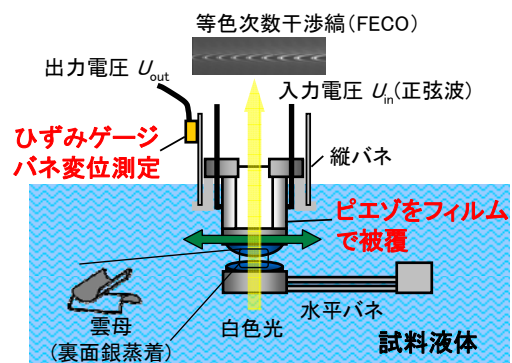


図 7 液浸型ナノ共振ずり測定装置

素子はフッ素樹脂製ケースで被覆・密閉した（図 7）。これにより、ピエゾ素子は溶液から保護・絶縁され、かつ被覆していない場合と同程度のずり運動を発生できることを確認した。せん断によるバネの変位は、被覆型のひずみゲージをずり応力測定バネに貼りつけてバネの変位を測定し、従来法と同様の共振カーブの測定が可能であることを確認した。

具体的な測定例として、従来の装置で評価している NaCl 水溶液の構造化挙動を、液浸型ナノ共振ずり測定装置により評価し、従来と同様の構造化挙動が観測されることを確認した。

（成果の位置づけなど）この装置の開発により、揮発性の高い液体、空气中に曝すことのできない試料表面の測定、また、濃度、温度などの溶液条件を安定に制御した測定が可能となった。これは、装置の市販に向けての重要な進展である。

（3）フーリエ変換法の開発

（研究のねらい）従来の共振ずり測定では、振動周波数を 1 点ずつ変えながら幅広い周波数で振動を測定していたため、一つの共振カーブの測定に 4～5 分ほどの時間がかかっていた。そこでナノ共振ずり測定を迅速化、操作の簡便化をする手法を開発する。

（研究実施方法）表面の減衰振動を静電容量変位計で測定し、その減衰振動曲線をフーリエ変換することにより、共振周波数および幅広い周波数における試料のせん断応答を迅速に測定した。

（研究成果）装置制御および解析プログラムが完成し、テストデータの取得も終了し、特許出願した。従来法では各振動周波数における振動振幅を一点ずつ測定するため共振カーブの測定に 4～5 分程度の時間がかかるが、フーリエ変換法により高精度で幅広い周波数にわたる共振カーブを 2 秒程度で計測することに成功した。例として空气中で表面の減衰振動曲線を図 8 に、この減衰振動曲線のフーリエ変換の結果得られた共振カーブを図 9 に示す。

（成果の位置づけ）ナノ共振ずり測定の迅速化・操作の簡便化に成功した。特に従来測定が困難であった容易に厚みの変化する試料、揮発性の高い試料および長時間のせん断によりせん断応答の変化する試料などにナノ共振ずり測定を展開することが可能となった。（特願 2005-282769）

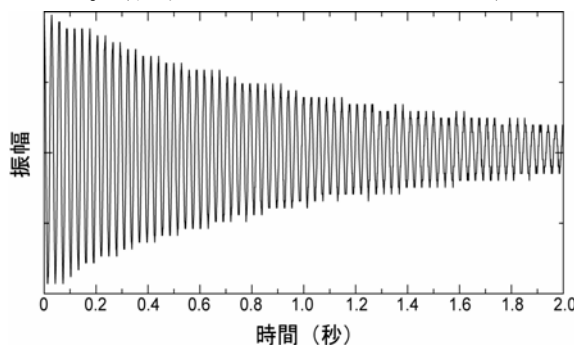


図 8 表面の減衰振動

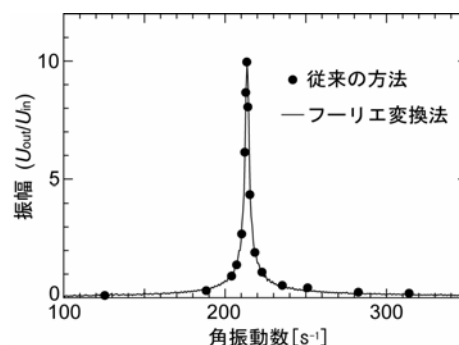


図 9 フーリエ変換法と従来の方法による共振曲線

(4) 共振カーブのモデル解析法の改良

(研究のねらい) 共振カーブのピーク強度と周波数は試料の特性を敏感に反映して変化するため、生データから試料の特性が変化し始める距離の検出、および特性の距離依存性を定性的には知ることができる。しかし、試料の特性の定量的な評価を行うには、共振カーブを適切なモデルで解析する必要がある。しかし、従来の物理モデルによる解析による定量評価は、試料粘性の比較的低い条件に限られていた。そこで、より現実に即したモデルへの改良を行った。

(研究方法・結果) 共振ずり測定装置の試料部分と下部ユニットを併せて導入していた従来モデル(図10左)では定量的な解析は試料粘度が低い場合に限定されていたが、試料部分と下部ユニットのパラメータを独立に導入したモデルをたて(図10右)、連立運動方程式を解き、共振カーブの理論式を導出した。具体的には、雲母表面間に閉じ込められた液晶(6CB)の特性評価に適用し、粘性の垂直負荷、せん断速度、表面による配向効果依存性を定量的に評価することができた。また、決定したパラメータを用いると下部ユニットの計算が可能で、上部と下部ユニットの動きと表面間距離からせん断率の計算が可能となった。

(成果の位置づけなど) モデルの改良を行ったことで、ナノ共振ずり測定法により、従来から得意としていた低試料粘度での評価だけでなく、高試料粘度での評価、せん断率依存性の評価が可能となり、一般的なレオロジー特性との対応も可能となった。

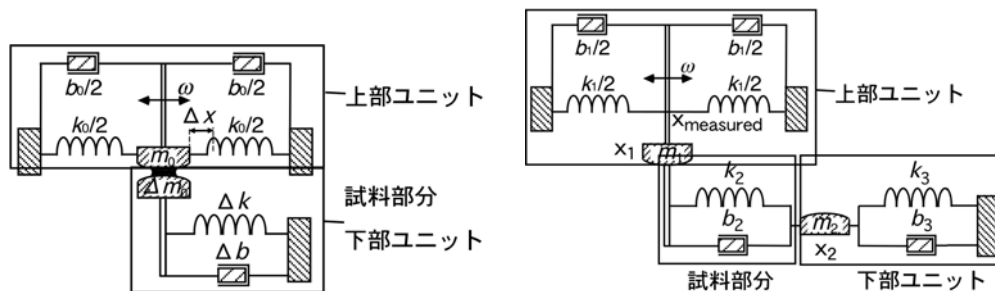


図10 従来モデル(左)、新規モデル(右)

3.1.2 ナノ共振ずり測定-蛍光同時測定システムの開発

(研究のねらい) 微細空間中の液体の媒質としての性質を評価するために、ナノ共振ずり測定と同時に、蛍光分子をプローブとして蛍光寿命を測定するシステムを製作する。
(研究実施方法) 当初 FECO を用いた蛍光測定を試みたが、蛍光強度が弱く測定ができなかった。そこで蛍光寿命測定用顕微鏡を製作し、ツインパス型ナノ共振ずり測定装置に組み込んで、蛍光寿命測定とナノ共振ずり測定を同時にできる蛍光同時測定システムの開発を行った。

(研究成果) 製作した蛍光同時測定システムを図11に示す。要素技術の確立、試作、テスト測定を行い、本装置が固体表面間に挟まれた液体の特性評価に利用可能であることを確認した。実際の測定例を図12に示す。グリセリン(90%) - エタノール(10%)溶液に蛍光分子 NK-79 (20 μM) を溶かし溶液を調製し、雲母表面間に挟んだ。表面間距離の減少と共に、長い蛍光寿命成分が出現した。この長寿命成分の出現し始める距離は

共振ずり測定によりグリセリン溶液の粘度が増大し始める距離と一致した。また蛍光寿命曲線の解析から、表面近傍に高粘度の蛍光分子が存在することがわかった。

(成果の位置づけ) ナノ共振ずり測定と同時に蛍光寿命を測定することにより、距離を変えながら粘度だけでなく、閉じこめや表面との相互作用による蛍光分子や溶媒の構造の変化を評価できる。

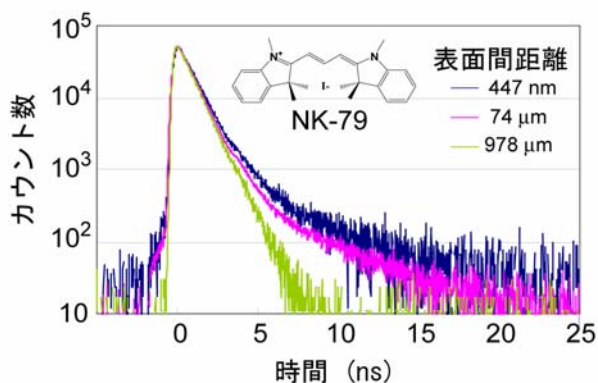
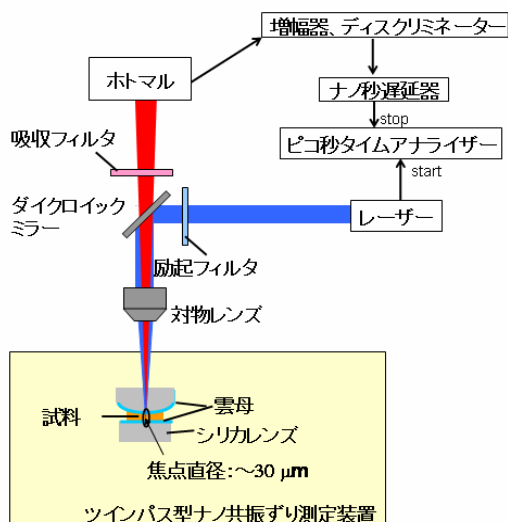


図 12 グリセリン(90%)、エタノール(10%)溶液中の蛍光分子 NK-79(20 μ M)の蛍光寿命の変化

図 11 蛍光同時測定システムの装置構成

3.1.3 固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発研究成果の位置づけ:

固-液界面の液体の挙動については、分子動力学計算による検討は活発にされているが実験的な研究は少ない。微細空間の液体のずり測定は Israelachvili, Granick らのグループでそれぞれ特色ある方法が研究されている。本研究で開発した共振法は、レオロジーから摩擦まで広い対象に適用可能なこと、測定や解析の容易さ、などに特色があり、汎用的な手法として優れている。この測定を不透明基板など広範な試料に適用できたことは大きな成果であると考えている。不透明基板に応用できる表面力測定装置は、従来、安定に測定できるものは開発されておらず、不透明基板へのずり測定の応用も世界でもはじめての成果である。また、表面力測定あるいはずり測定と他の分光法の併用は FECO 法あるいはX線回折との併用があるのみであり、今回、蛍光寿命の測定に成功した意義は大きい。

3.1.4 研究成果の今後期待される効果

本研究で開発した手法により、基礎科学的には、従来、現象論的な理解に留まっていた固-液界面の現象の物理化学を大きく革新する。また材料科学からは、現象論と経験に大きく依存する様々な機能性材料・プロセスの設計・創製に新しい方法論を生み出すことができると考えている。特にナノ材料設計、液体の流れ・濡れ・潤滑や摩擦の制御等の医療ならびに環境分野あるいは様々な先端工学技術の基礎として、大きな波及効果が期待できる。

3. 2 微細空間の液体の特性評価（東北大学 栗原グループ）

3.2.1 共振ずり測定の新規試料への展開

(1) 1 nm 以下での雲母間の NaCl 溶液の構造化と潤滑特性

(研究のねらい) 固体表面間に存在する水・水溶液の分子レベルでの挙動の研究は生体内での摩擦・潤滑や多くの自然現象における水の役割を解明する上で重要である。本研究では固体表面間の水・水溶液のせん断応答および粘性をナノ共振ずり測定で評価する。

(研究実施方法) 雲母表面間に挟まれた NaCl 水溶液について、ナノ共振ずり測定を用いて物性を評価した。

(研究結果) 共振ピークの減少から表面間距離 2 nm 以下で水溶液の構造化を観測し、また表面間距離 1 nm 以下で水溶液の粘性率増大 (バルク水の $10^2 \sim 10^4$ 倍) に伴う潤滑効果を共振カーブから直接的に観測した (図 13)。

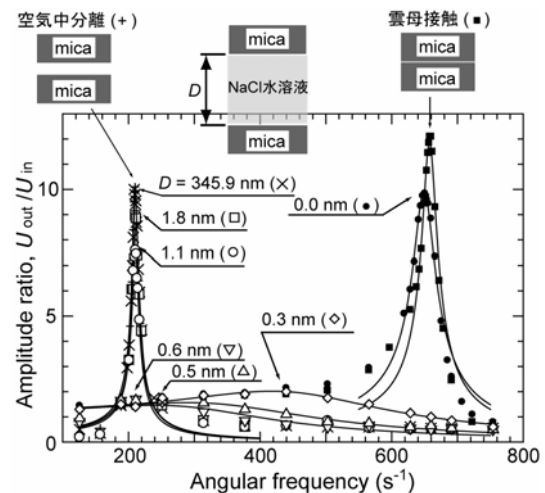


図 13 NaCl 水溶液の共振カーブの距離依存性

(成果の位置づけ) 従来外国の 2 グループから異なる報告がされ混乱している同様な系における水の特性についての不一致を解決した。また表面力測定に基づき開発された種々のずり測定のうち、精度ならびに感度において、共振法の優位性を示した結果でもある。

(2) 雲母表面間に挟まれた水和カチオンの摩擦・潤滑特性

(研究のねらい) 微細空間中の LiCl および CsCl 水溶液のレオロジー・トライボロジー特性評価をし、NaCl 水溶液の結果と比較を行う。特に水和カチオンの水和層の広がりや粘度変化の関係を調べ、ならびにイオンの最近傍の水の特性を明らかにしたいと考えた。

(研究実施方法) 雲母表面間に挟まれた LiCl, NaCl, CsCl 水溶液について、ナノ共振ずり測定を用いて物性を評価した。まず表面間に超純水を挟み、水中で雲母を接触させたときの距離を 0 nm とした。この操作により水溶液中で雲母表面間距離を測定する場合に表面間距離の測定精度が向上する。

(研究結果) 図 14 に、表面間距離

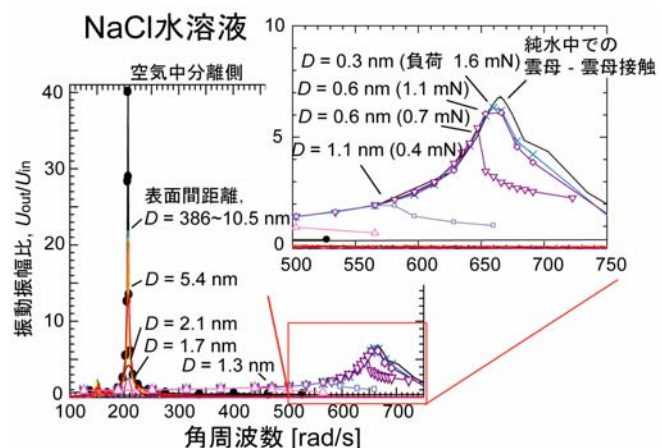


図 14 雲母表面間に挟まれた NaCl 水溶液の共振カーブの変化。

の測定精度を向上させた場合の、雲母表面間に挟まれた NaCl 水溶液の代表的な共振カーブの変化を示す。NaCl 水溶液の場合、表面間距離 $D < 1.7$ nm で分離側ピークが消失した。さらに負荷を与えていくと徐々に雲母 - 雲母接触側にピークが移行し、これら水溶液を介した雲母表面間の摩擦が増大していき、最終的に NaCl の場合 $D = 0.3 \pm 0.2$ nm、ではほぼ雲母 - 雲母接触と近い位置に共振ピークが現れた。

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 10^4 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。

雲母表面間を近づけたときの最終的な表面間距離がカチオンにより異なり、図 15 に示す描像が得られた。LiCl 水溶液の場合は表面間距離が 0.2 nm で雲母 - 雲母接触とほぼ同じ位置に共振カーブが出現し、NaCl 水溶液は 0.3 nm、CsCl 水溶液は 0.8 nm であった。この最終的な表面間距離はイオン半径を反映していて、イオン半径が小さい Li イオンは雲母表面の格子の空間に入り込みやすく、イオン半径の大きな Cs イオンは雲母表面の格子の空間には入らないためと考えられる。この領域での Li イオンが水和しているかどうかは今後の検討課題である。Cs イオンの場合は最終的な表面間距離が水和 Cs イオンの直径とほぼ等しいので水和されていると考えられる。

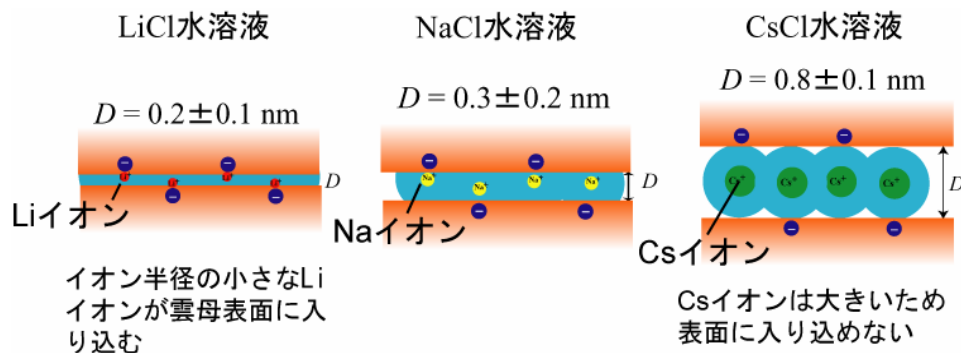


図 15 雲母表面間の LiCl、NaCl、CsCl 水溶液の最終的な厚みと模式図

1 価カチオンで、イオン種の違いにより摩擦・潤滑特性に違いがあることを明らかにした。

(成果の位置づけ) 固体表面間の水のずり・潤滑挙動に新しい知見が得られた。特に、アルカリイオンが吸着した固体表面の水和について数 nm というかなり遠距離まで構造形成の見られたことは興味深く、固-液界面及びイオンの水和について新しい知見をもたらした成果である。

(3) 色素/液晶 2 成分系の共振ずり測定と FECO 分光法による評価

(研究のねらい) ナノ共振ずり測定法と FECO 分光法の同時測定を行い (図 16)、は例

例えば、色素/液晶 2 成分系の表面間における組成の変化と構造化挙動を評価する。色素の分子構造により濃縮の程度、構造の不安定化の効果の違いを評価する。

(研究実施方法) 色素-液晶のホスト-ゲスト系の FECO 分光法による吸収測定とナノ共振ずり測定による同時測定を行い、多成分系のナノ薄膜における組成と構造化を評価し、多成分系の構造化や滑り（摩擦）の機構を分子レベルで議論した。

(研究結果) 色素(Sudan Black B)/液晶(6CB)の2成分薄膜の厚みを連続的に変えながら、FECO 分光法により吸収強度、ナノ共振ずり測定により構造化挙動の評価を行った。表面間距離の減少に伴い、Sudan Black B の吸収強度が著しく増大し、表面間距離 4 nm では Sudan Black B の濃度が仕込み濃度の数 10 倍以上となること分かった(図 17)。また Sudan Black B の濃縮が進むと、共振ピークに近づきせん断振幅が増大すると、突然ピークが消失するという現象が観測された(図 17)。これは、6CB のみでは観測されないせん断による粘度の著しい減少(構造の破壊)が起こることが分かった(図 18)。

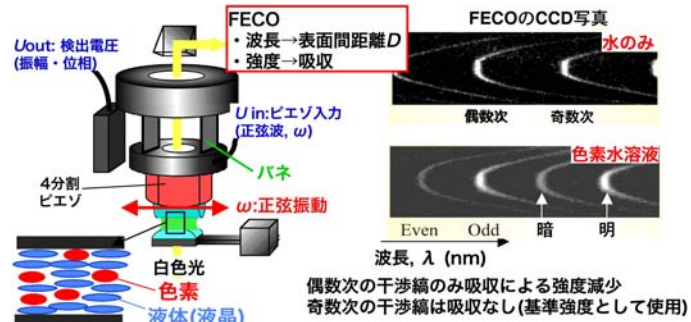


図 16 ナノ共振ずり測定法と FECO 分光法の同時測定装置

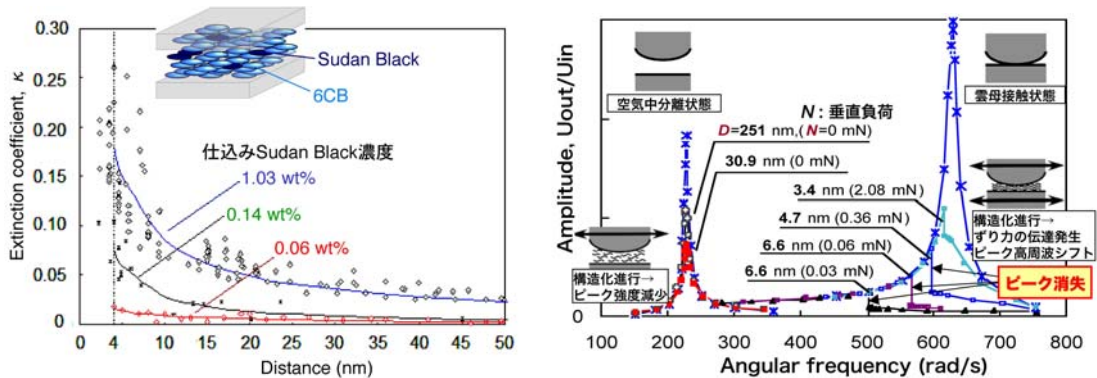


図 17 (左) FECO 分光法により得られた液晶(6CB)-色素(Sudan Black) 2 成分系の減衰係数(κ)の表面間距離依存性。(右) Sudan Black-6CB2 成分系の共振カーブの距離依存性。

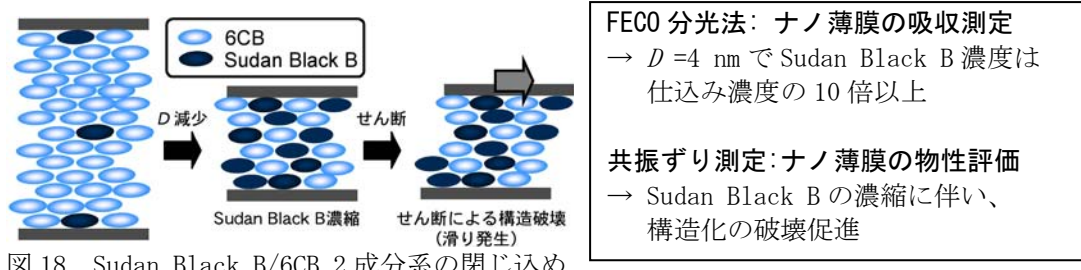


図 18 Sudan Black B/6CB 2 成分系の閉じ込めによる組成変化とせん断挙動の模式図。

他の色素の NK-76, NK-79, Perylene と 6CB の 2 成分系についても同様の評価を行い、微細空間での構造化に対する、分子と表面との親和性や分子のパッキングの効果を検討した。

(研究成果の位置づけ) 微細空間における 2 成分系の組成と構造安定性・パッキングを同時に評価可能となった。液晶の表面による配向制御、多成分潤滑油の評価など実用的な系の評価法の基礎となる成果である。

3.2.2 微細空間での束縛液体の挙動の解析：液晶 6CB と擬球形分子 OMCTS

(研究のねらい) 制限空間内の液体は基板との相互作用およびパッキング効果により規則的な配向構造を取る。従来、制限空間内の液体の構造については分子を球と仮定し実験との対比が行われているが、液体分子の形、極性、結晶構造を考慮しての考察は行われていない。そこで液晶(6CB)と球状分子(OMCTS)について、分子の形、極性および結晶構造から基板との相互作用およびパッキング効果について考察をし、制限空間内での構造について解析を行った。

(研究実施方法) ナノ共振ずり測定の結果から、安定化した表面間距離の統計をとり、その周期性を調べた。分子の双極子モーメントおよび結晶構造データベースから表面上で取りやすい層状構造の周期性を調べ、ナノ共振ずり測定の結果および電子状態計算による安定な二量体構造の結果と比較した。

(研究結果) 共振ずり測定の結果から 6CB の場合、表面間距離が 6 nm 以下で 0.3 nm 刻みで表面間距離が安定化することがわかった。6CB の結晶構造をある方向からみると層状構造が存在し(図 19)、その層間距離は約 0.3 nm であった。また電子状態計算からこの層内にある 6CB 二量体は非常に低く安定なエネルギーを持つことがわかった。

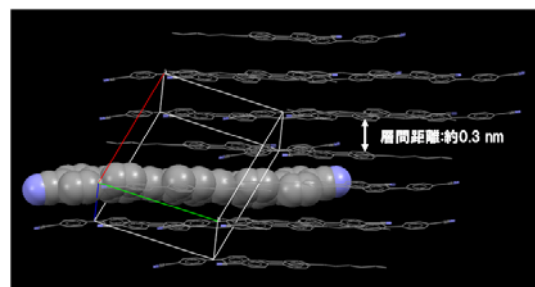


図 19 6CB の結晶構造にみられる層状構造

以上の結果から雲母表面間に閉じ込められた 6CB の構造は、結晶構造から得られた層状構造に近い構造を取っていることが示唆される。また雲母表面の結晶構造および 6CB の持つ双極子モーメントから予測される雲母表面上での 6CB の配向を考察した。またナノ共振ずり測定で 6CB は雲母基板間から排出されにくいことが観察されているが、6CB の大きな双極子モーメントが雲母表面と強く相互作用するためであると解釈することができる。

OMCTS の場合、表面間距離が 4 nm 以下で 0.7 nm 刻みで表面間距離が安定化した(図 20)。OMCTS の結晶構造をみると、約 0.65 nm の層間距離を持つ層状構造が存在する(図 21)。このことから雲母表面間の OMCTS も結晶構造から得られた層状構造に近い構造を取ることがわかった。またナノ共振ずり測定から OMCTS は容易に雲母表面間から排出されることが観察されているが、これは OMCTS の双極子モーメントがほとんどなく、表面との相互作用が弱いためであると解釈できる。

微細空間に閉じ込められた液体が結晶状態に近い構造を取ることを実験、電子状態計算および結晶構造から明らかにした。またナノ共振ずり測定により閉じこめにより観察された液体分子の排出されやすさは液体分子の双極子モーメントの考察から解釈

することができた。

(成果の位置づけ) 微細空間に閉じ込められた液体の構造について、結晶構造に基づく分子のパッキングや双極子モーメントを用いた一般性のある解析法を提案できた。

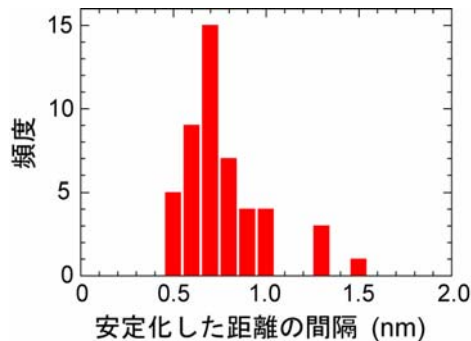


図20 雲母表面間のOMCTSの安定化した距離の間隔(表面間距離が4 nm以下のデータ)

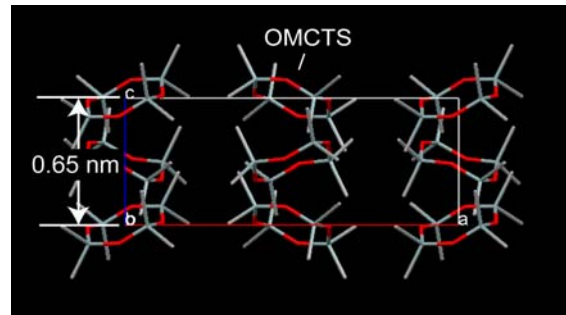


図21 結晶構造にみられる周期性、c軸方向の間隔が0.65 nm

3.2.3 表面による液晶の配向構造化の評価：光配向膜表面の効果

(研究のねらい) 液晶の配向をより明確に制御し、摩擦・潤滑特性との相関を解明する。

(研究実施方法) 光により配向効果を誘起できるアゾ色素誘導体分子の膜をスピンキャスト法により調製し、紫外偏光照射により配向処理を行った。この方法により数 μm 平方中で5~10 nmの高低差の配向膜を調製できた。その表面間に液晶6CBをはさみ、ナノ共振ずり測定法により、配向とせん断の方向の関係などについて検討した(図21)。

(研究結果) 雲母表面間、配向処理していない表面間の6CBの粘度は10数nmより上昇し始めるのにたいして、配向処理した表面間でははるかに長距離の100 nm以上より粘度の上昇が観測された。また、100 nm以上で観測された粘度のせん断方向依存性は、一般的なネマチック液晶の粘性異方性と一致した(図22)。

(研究成果の位置づけ) まず、スピンキャスト法で調製し膜を用いたナノ共振ずり測定が可能であることが示され、これにより調製可能な測定表面が大きく広がった。

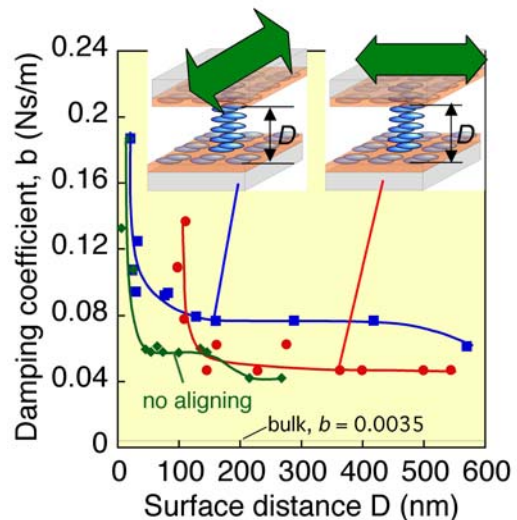


図22 光配向膜間の6CBの粘度の距離依存性。

また、光配向膜表面により配向を高度に制御した液晶の配向・構造化挙動の評価が可能となった。液晶ディスプレイにおける液晶の配向制御、潤滑油としての液晶の特性評価への応用が可能である。

3.2.4 実用材料のナノ共振ずり測定

(1) 潤滑油分子の配向・構造化特性

(研究のねらい) マイクロマシンなどの微小機械の作製、ハードディスクの高密度記録などに伴い要求されている、ナノレベルの潤滑層の分子挙動を評価した。

(研究実施方法) 実用されている潤滑油として、パーフルオロポリエーテル系 (ハードディスク用, 図 23)、アルキルフェニルエーテル系 (グリース基油用など)、ポリフェニルエーテル系 (放射線場用) の微細空間での構造化挙動、潤滑特性の評価を行った。

パーフルオロポリエーテル系 (ハードディスク用)

(研究結果) 一般的なハードディスク用の潤滑油である Zdol-2000s では、粘性は $D =$ 約 23~1.9 nm において連続的に上昇した (図 24)。一方、Zdol-2000s の胃法の末端にホスファゼン環をもつ A20H-2000 では、 $D = 5.6 \sim 4.6$ nm で粘性が劇的に上昇した。

- (1) Zdol-2000s :
一般ハードディスク潤滑油の基本骨格
 $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_p(\text{OCF}_2)_q\text{-OH}$ (p, q はほぼ10)
- (2) A20H-2000 :
Zdol-2000sの片末端にホスファゼン環

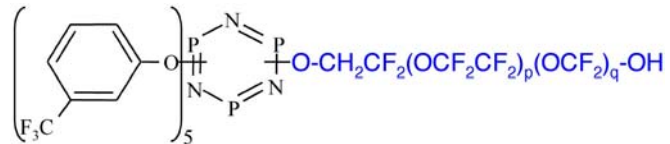


図 23 Zdol-2000s, A20H-2000 の構造化模式図

A20H-2000 の分子長は 5.8 nm であること、また A20H-2000 の末端のホスファゼン環は極性が高く表面と強く相互作用すると考えられていることから、雲母表面上の A20H-2000 は長軸をにほぼ垂直に配向すると考えられる。

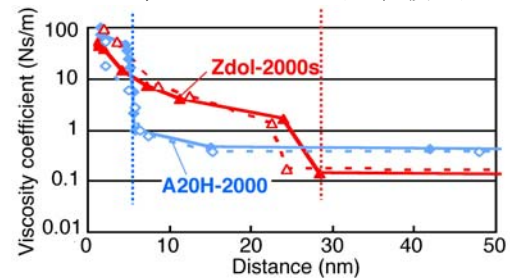


図 24 粘性抵抗係数 b の距離依存性

(研究成果の位置づけ) ナノ共振ずり測定法を実用潤滑油に適用し、分子構造による配向、および粘性の違いを明確に捉えることができた。現在、より薄い潤滑層が求められているおり、ナノ共振ずり測定法は潤滑油の特性評価に非常に有効である。

(2) 炭酸カルシウムナノ粒子の増粘機構の解明

(研究のねらい) 炭酸カルシウムナノ粒子はその表面を長鎖脂肪酸で修飾し溶媒であるジオクチルフタレート (DOP) に分散させて、塗料等の粘度調整剤として多く応用されている。しかしその粘度増大メカニズムについては不明である。そこで長鎖炭化水素修飾表面に挟まれた DOP の物性をナノ共振ずり測定で評価した。

(研究実施方法) 脂肪酸修飾合成炭酸カルシウム (PCC) を DOP に分散させた DOP ゼルは粘度が大きく増大する (図 25 に垂れ試験の結果を示す)。そこで脂肪酸修飾



図 25 DOP ゼルの垂れ試験の結果 (塗布 3 秒後)

の効果を調べるため、Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いて、雲母表面を長鎖炭化水素

(dioctadecyldimethylammonium bromide, DODA) やステアリン酸、オレイン酸で修飾し、間に挟まれた DOP の挙動を評価した。

(研究結果) 長鎖炭化水素修飾表面に挟まれた DOP は非常に遠い表面間距離 (57 nm) から大きく増粘することがわかった (図 26)。この距離は DOP ゾルで粘度が増大する PCC 平均粒子間距離 51 nm とよく一致した。一方無修飾雲母表面間に挟まれた DOP は短距離 (11 nm) からしか増粘しなかった。このことから、DOP ゾルの増粘は溶媒である DOP の増粘が原因であることを見出した。

また DOP 分子および表面の炭化水素の相互作用を詳細に調べるため、炭化水素鎖の表面密度、DOP の炭化水素の効果 (炭素鎖の短い DMP 分子の挙動)、含水量の効果を検討した (表 1)。

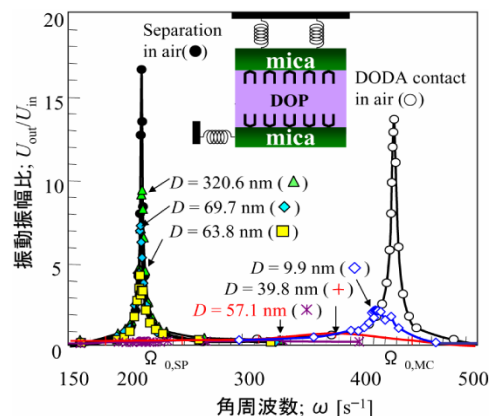


図 26 DODA 修飾表面間に挟まれた DOP の共振カーブの変化 (含水量: 1164 ppm)

表 1 DOP の粘度に対する長鎖炭化水素修飾表面の修飾密度、DOP の炭化水素鎖の長さ、含水量の影響

表面	液体	DOPの含水量 (ppm)	表面の炭化水素鎖の数密度 (/nm ²)	表面の炭化水素素間の空隙率	粘度の急激に増大する距離 (nm)
DODA	DOP (C ₈)	116	3.6	0.47	57.1
未修飾雲母	DOP (C ₈)	116	0.0	-	10.
ステアリン酸/ オレイン酸混合系	DOP (C ₈)	116	4.0	0.31	31.0
ステアリン酸	DOP (C ₈)	116	5.2	0.0	4.4
DODA	DMP (C ₇)	116	3.6	0.47	-
DODA	DOP (C ₈)	46	3.6	0.47	1.1

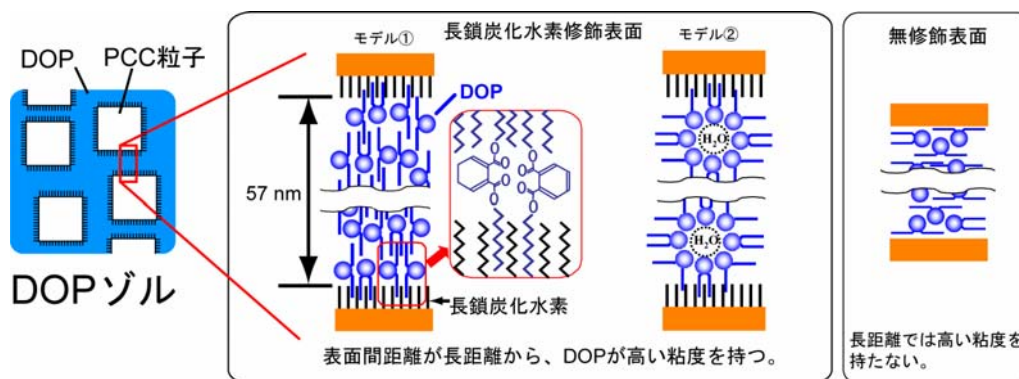


図 27 PCC 粒子間の DOP の分子組織化のモデル図

以上の結果から DOP の粘度の上昇は、表面の炭化水素鎖間に溶媒分子が入り込み、さらに溶媒分子間の相互作用によって、液体が長距離に亘る構造を持つから (図 27) と考えている。

(成果の位置づけ) このような液体の分子組織化による粘度増大は従来知られていない新奇現象であり、学術的に重要な発見である。またこの結果は、炭酸カルシウムのように安価な材料でも、基礎研究から生まれた新しいナノ評価技術から得られた制御技術を導入し、付加価値を上げることで、高いパフォーマンスを発揮することを可能にした点で意義のある結果である。

(3) 感触の計測

(研究のねらい) 化粧品として使われる界面活性剤の重要な機能の1つとして潤滑効果がある。諸物性が類似しており、かつ皮膚での摩擦感が異なる2種類の界面活性剤希薄水溶液をマイカ表面間に挟み、ナノ共振ずり測定で界面活性剤水溶液の粘度、摩擦・潤滑特性を評価する。

(研究実施方法) みずみずしい感触(プルロニック P103)とまろやかな感触(DAPE0212)を示す2つの界面活性剤の希薄水溶液を雲母表面間に挟み、ナノ共振ずり測定で評価した。

(研究結果) 表面間の液体の粘度上昇は、ミセル1~2個分の距離から生じることがわかった。この粘度上昇は表面間のミセルの構造化によるものと考察した。P103ではミセル1個分程度から表面間摩擦が上昇し、約ミセル半分の距離で固着するのに対して、DAPEではミセルサイズに対して半分以下の距離から摩擦が検出され、数Åの距離で固着した。表面間でミセル構造を保持していると仮定すると、P103は「硬い」ミセル構造を、またDAPEは「柔らかい」構造を取っているものと考えられる。以上の結果から、ミセルの構造、硬さなどが感触に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

(成果の位置づけ) 従来、構造的にほとんど同じ界面活性剤でも肌の摩擦感は大きく異なっていたが、その違いを計測することは困難であった。今回の成果は肌感触に優れた新しい界面活性剤の開発に重要な知見を与えた。

3.2.5 微細空間の液体の特性評価の成果の位置づけ

限定空間中での液体については、多孔材料、層間化合物、ナノチューブなどナノ空間中の液体分子の挙動が活発に国内外で研究されており、現象として共通点が多いが対象が限られている。本研究では、共振ずり測定法を用いて微細空間の液体の特性を液体の厚みを変えながら研究することで、その挙動について数々の新しい知見を得た。これらは従来分子論的な基盤のない固-液界面、閉じ込め液体、イオンの水和などについて具体的な描像を与える新しいアプローチを示したものであり、世界的にも例を見ない。また共振ずり測定法により、先端材料の特性を明らかにしたことも、世界的にも全く新しい成果である。

3.2.6 研究成果の今後期待される効果

微細空間の液体の特性の解明はマイクロ-ナノデバイスや地震の機構の研究まで幅広い科学技術で重要である。本研究により、新しい学問分野ならびに産業への貢献が期待される。

3. 3 固-液界面の分子マクロクラスターの研究（東北大学 栗原グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

3.3.1 分子マクロクラスターの特性評価

(1) 分子マクロクラスター—バルク界面エネルギー—評価

(研究のねらい) 分子マクロクラスターの吸着層の間には長距離引力が働く。長距離引力を解析することで、分子マクロクラスター吸着層とバルク溶液の間の界面エネルギーを評価した。

(研究実施方法) 研究代表者らは、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。この界面に水素結合により形成されるクラスターは、一般に溶液中に形成されるクラスターサイズより遙かに大きいことから、我々は界面分子マクロクラスターとよんでいる (図 28)。

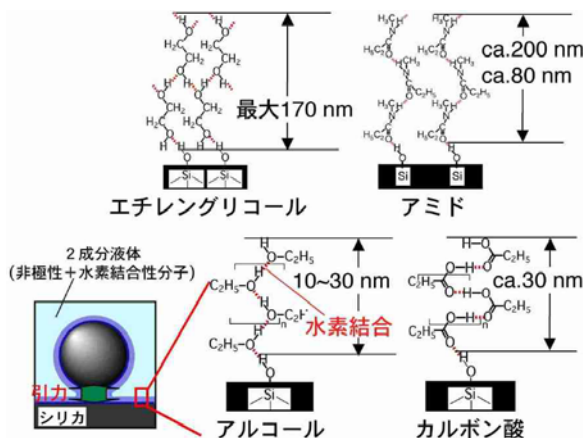


図 28 界面分子マクロクラスター模式図

界面分子マクロクラスター形成に伴い出現する長距離引力が分子マクロクラスター吸着層の接触により生じると考え、引力の理論曲線を導出し実験データの解析を行った (図 29)。

(研究結果) 測定された表面力を、吸着層の界面エネルギーによる引力と立体斥力の和として解析したところ、例えば、メタノールマクロクラスターとバルク溶液の界面エネルギーとして $7.2 \pm 0.3 \text{ mN/m}$ が得られ、これは相分離したメタノール-シクロヘキサン界面のエネルギー 0.6 mN/m より 1 桁以上大きな値である (図 30)。メタノールマクロ

クラスターではクラスタの鎖状構造により分子運動が制限されクラスタ末端の free OH 基が界面に高密度で存在するためと考えられる。分子マクロクラスター形成により、特異な界面エネルギーが発

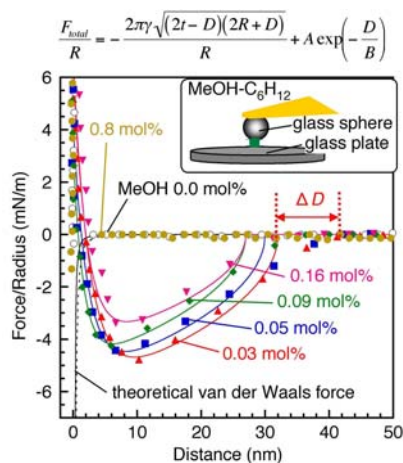


図 29 メタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中のガラス表面間の表面力曲線

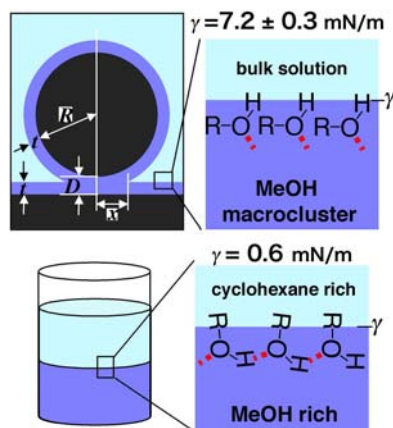


図 30 界面エネルギーによる相互作用モデルと界面エネルギー(上)、バルク界面エネルギー(下)

現すると考えられる。

(成果の位置づけ) 液体の吸着による相互作用の変化を明らかにした研究であり、**力の起源として興味深い**。分子マクロクラスター-バルク界面エネルギーはバルク相分離液-液界面より1桁以上大きく、鎖状クラスター構造によりよく説明される。またクラスター断面積から予測される界面OH基密度の大小関係ともよく対応しており、従来提案している分子マクロクラスターの鎖状構造の妥当性を示した。

(2) NMRによる分子マクロクラスターのダイナミクス特性評価

(研究のねらい) これまでに、濃度上昇に伴いバルク中のクラスターと分子マクロクラスター層の間の分子交換により運動性が増大することを示唆する結果を得ている(図31)。エタノールの界面分子マクロクラスターのダイナミクス特性をNMR測定より評価する。

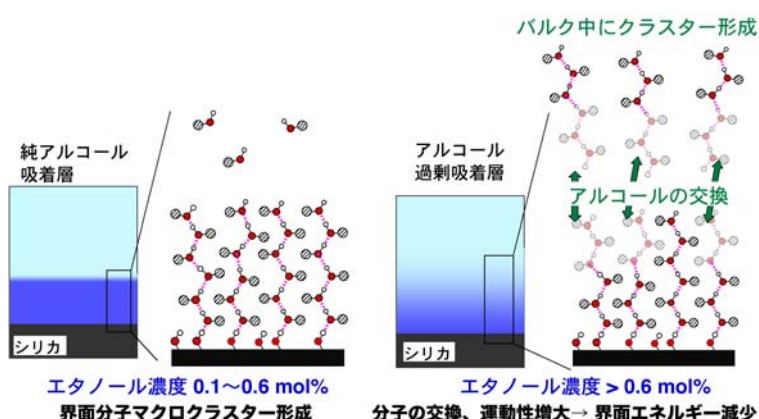


図31 界面分子マクロクラスターのダイナミクス構造とダイナミクスの濃度依存性模式図。

(研究実施方法) 重水素化したシクロヘキサノールとエタノールの2成分液体中にシリカ球を加え、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、共鳴線の濃度変化、及び緩和時間の濃度変化からエタノール分子の動的な振舞いを検討した。

(研究結果) 水酸基、メチレン基の共鳴線のエタノール濃度依存性を測定し、シリカ球存在下では、シリカ球がないときに比べ線幅が増大することを見出した。重シクロヘキサノールを蒸留することにより、エタノール-重シクロヘキサノール混合溶液中のエタノール信号(CH_2 , OH)が、広範囲のエタノール濃度において図32(a)に示すスペクトルを再現した。この結果は、混合溶液中でエタノール分子は低エタノール濃度ではモノマーとして、0.75 mol%以上では安定した水素結合したクラスターを形成して存在することを示す。また、エタノール濃度に対するOHプロトンの化学シフト値が水素結合の形成に依存することから、モノマーとクラスターのそれぞれ存在割合を求め、化学交換の存在を示した。一方シリカ球の添加により、エタノール濃度0.15~1.05 mol%で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの CH_2 , OH 信号の線幅が広幅化し、シリカ球の重量(総表面積)が増加するほどより幅広くなった(図32(a))。これはシリカ球の存在により、エタノール分子の運動性が低下したことを意味する。プロトンのスピン-格子緩和時間(T_1)は、シリカ球の有無にかかわらず、エタノール濃度の上昇とともに値が小さくなり、バルク中でのエタノールクラスターの形成によるエタノール分子全体、特にOHプロトンのダイナミクスの低下を示した。シリカ上の吸着層のエタノール分子が、バルク中のエタノール分子の動的な振舞いに大きな影響を与えていることが明らかになり、これは吸着層と

バルク層のエタノールの交換に起因すると考えている。

(成果の位置づけ) 従来から提案しているアルコール濃度上昇に伴いバルク中にもクラスターが形成されると、界面分子マクロクラスターとバルク中のクラスターの間で分子交換が生じるという機構を実験的に捉えたものである。

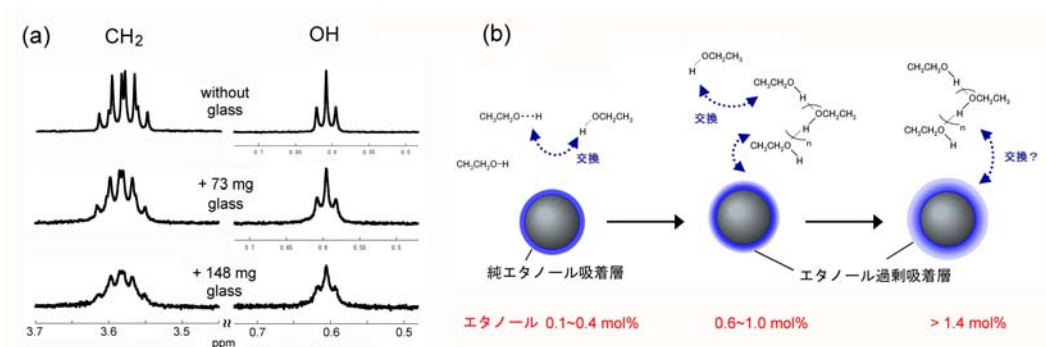


図 32 (a) エタノール濃度 0.15 mol%での¹H-NMR スペクトル。ガラス球が存在しないとき、73 mg、148 mg の 10-30 μm ガラス球が存在するときのそれぞれ CH₂、OH 信号を示した。(b)エタノールマクロクラスターとバルク中のエタノール分子の挙動 (モデル図)。

(3) 界面選択的振動分光法 (表面増強 ATR-FTIR、和周波発生振動分光法) による分子マクロクラスターのダイナミクス評価

(研究のねらい) 従来行ってきた ATR-FTIR スペクトロスコピーによる評価では界面から 200 nm 以上の範囲の寄与を測定しており、界面分子マクロクラスターの構造、ダイナミクス評価はバルクの寄与が無視できる低濃度に限られていた。そこで、より高い界面選択性をもつ表面増強 ATR-FTIR、および和周波発生振動分光法を採用し、濃度上昇に伴う界面分子マクロクラスターのダイナミクスの変化を評価した。

(研究実施方法) 表面増強 ATR-FTIR: シリコンプリズム表面に金を蒸着し、OH-SAM 膜を調製した表面におけるエタノールマクロクラスターの測定を行った。

和周波発生振動分光法: 石英プリズム/プロピオン酸-シクロヘキサン 2 成分液体界面に可視光パルスレーザーと波長可変赤外パルス光を重ねるように照射し、界面から発生した和周波光を測定した。赤外光の波長を挿引することで、プロピオン酸マクロクラスターの振動スペクトルを測定した。

(研究結果) 表面増強 ATR-FTIR: シクロヘキサン中の OH-SAM 表面においてエタノールマクロクラスター形成を示す水素結合した OH 伸縮振動ピーク (polymer OH) が観測された (図 33)。このピークはエタノール濃度 0.3 mol%以下では結晶状態のピークに近い波数に観測され、界面分子マクロクラスターは安定な水素結合を形成して

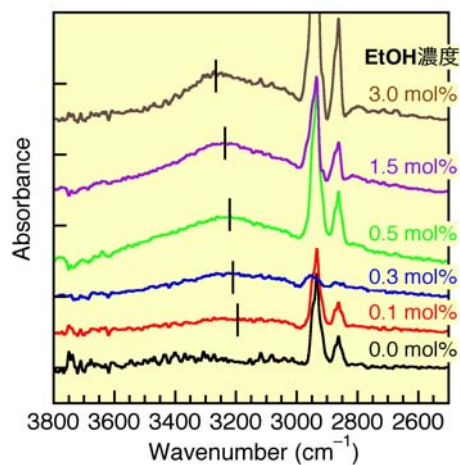


図 33 エタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中の OH-SAM 表面における表面増強 ATR-FTIR スペクトル。

いることを示している。濃度上昇に伴い polymer OH ピークは高波数へとシフトし、界面分子マクロクラスターの水素結合は溶液中のクラスターに近い状態へと変化したことを示している。これは引力の減少の機構の説明として提案している濃度上昇に伴いバルク中にも形成されたエタノールクラスターとの分子交換を支持する結果であり、前述の NMR による評価とも一致している。

和周波発生振動分光法: プロピオン酸 0.1 mol% において、鎖状構造のクラスター形成を示すピークが 3180 cm^{-1} に観測された。これは以前に行っている ATR-FTIR スペクトルの結果と一致する。濃度上昇に伴いこのピークは減少し、 3550 cm^{-1} に水素結合していない free OH ピークに帰属されるピークが出現した。これより、濃度上昇に伴いバルク中に形成されたプロピオン酸 2 量体との分子の交換が起こり、これにより生じるモノマーを観測していると考えられる。

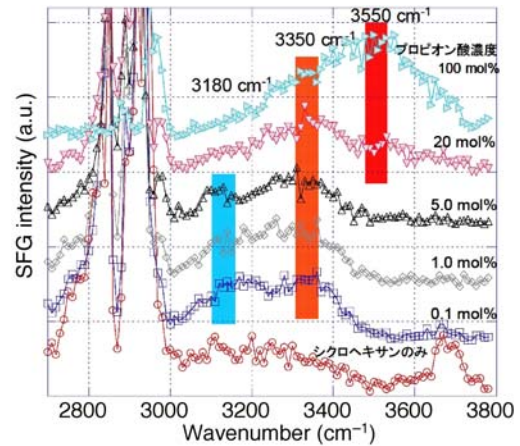


図 34 プロピオン酸-シクロヘキサンの 2 成分液体中の石英表面における SFG スペクトル。

(研究成果の位置づけ) 界面選択性の高い振動分光法を用いることで、界面分子マクロクラスター中の水素結合の濃度上昇に伴う変化を捉えることができた。これからは、濃度上昇に伴うバルク中のクラスターとの分子交換の発生を支持する結果である。

3.3.2 分子マクロクラスターの生成の多様な系への展開

(研究のねらい) これまでに水素結合で組織化した分子マクロクラスター形成は、従来はガラスや酸化シリコン表面など、シラノール基を表面にもつ基板に限られていた。また、吸着分子もアルコールやカルボン酸に限られていた。様々な官能基を持つ基板ならびに吸着分子について、分子マクロクラスターを形成する方法論を確立し、分子論形成ならびに材料調製への展開をはかる。

(1) フェノールマクロクラスター形成とその特性評価

(研究実施方法) 香族分子であるフェノールのシクロヘキサ中におけるシリカ表面での分子マクロクラスター形成の評価を行った。

(研究結果) ATR-FTIR スペクトルよりフェノールは脂肪族アルコールと同様に鎖状のマクロクラスターを形成することが分かった(図 35)。また、吸着量測定より見積もった吸着層厚みと、相互作

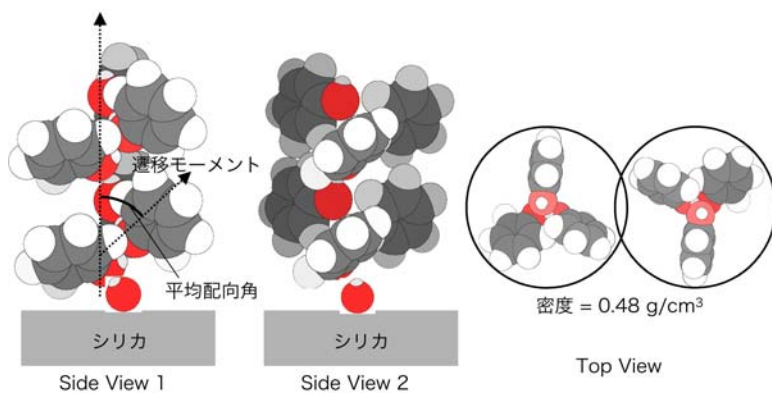


図 35 フェノールマクロクラスターの模式図

用測定で観測された引力の距離範囲の比較したところ、芳香環の立体傷害が大きく、フェノールマクロクラスター吸着層の密度はバルクのフェノールの 1/2 程度となることが分かった。

(成果の位置づけ) 従来、観測していた脂肪族アルコールのマクロクラスター形成に加え、芳香族アルコールにおいても鎖状の水素結合構造をもつマクロクラスター形成を見いだした。また芳香環の大きさによってクラスターの密度が下がることが示唆され、分子構造によりクラスターの特性を制御する指針の一つが得られた。

(2) アミドマクロクラスター形成とその形成過程の評価

(研究実施方法) ベンゼン中のシリカ表面におけるアミド分子のマクロクラスター生成を表面力測定、ATR-FTIR 測定、AFM イメージングにより評価した。

(研究結果) ATR-FTIR スペクトルにより、アミド分子はアルコールやカルボン酸とは異なるクラスター形成機構を取ることがわかった。すなわち、アルコール分子はまず表面のシラノール基すべてに吸着し更に厚みを増すのに対し、アミドでは表面のシラノール基に吸着した後、アミド吸着層の厚みが増し、さらに濃度上昇に伴い全てのシラノール基からアミドクラスターが成長すると考えられる。この様子を見るため、*N*-メチルプロピオンアミドマ

クロクラスターの AFM 観察に成功し、アミドマクロクラスターはまず島状のドメインを形成し、それが 2 次元的に広がるという異なる成長過程をとることが分かった (図 36)。これは、ATR-FTIR スペクトルに良く対応する結果である。

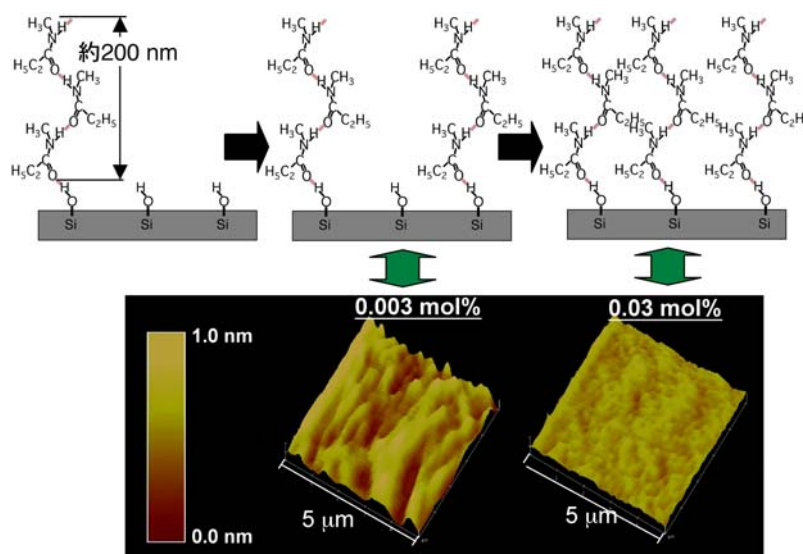


図 36 *N*-メチルプロピオンアミドマクロクラスターの AFM 像

(成果の位置づけ) 従来観測してきた水酸基、カルボキシル基に加えてアミド基をもつ分子のマクロクラスター形成を見いだした。また、アミドは分子間の水素結合が表面との水素結合より優先的に進行し、クラスター成長過程が異なることがわかり、クラスターの 2 次元的な成長を制御できる可能性が示された。

(3) チオール誘導体修飾金表面

(i) 分子マクロクラスター形成

水素結合性の水酸基を有する $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ と $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ を表面修飾した金基板を用いエタノール/シクロヘキサンより、表面にエタノール吸着層の厚みを表面プラズモン共鳴 (SPR) によって評価した。比較のために未修飾金基板や $\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ を修飾した金基板

に対しても同様な実験を行った (図 37)。バルクの寄与を差し引いた共鳴角変化 ($\Delta\theta$) から、5 層 Fresnel 式に基づく解析を行い吸着層の厚みを見積もった。未修飾金基板や $\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 修飾基板の $\Delta\theta$ は小さく、これに対し、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ または $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 修飾表面の $\Delta\theta(x)$ は大きな減少を示した。吸着層の厚みを見積もると、5~6 nm のエタノールの分子マクロクラスターが形成していることに対応する。また、カルボキシル基で表面修飾した金基板に対しても同様な結果が得られた。

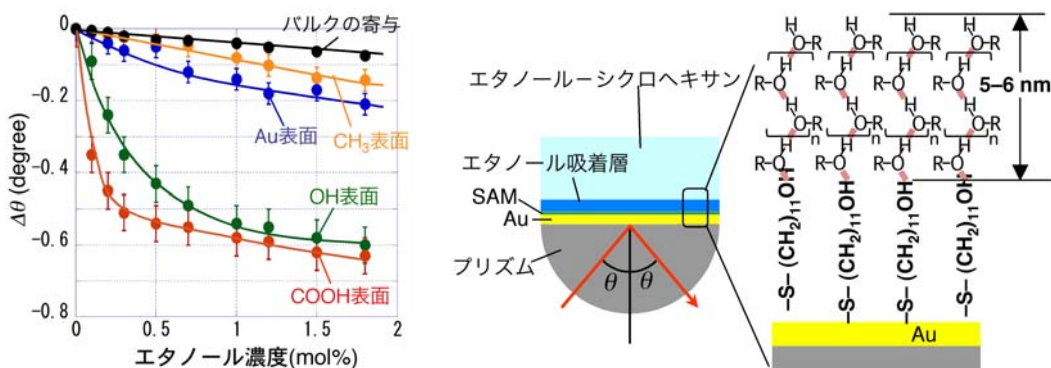


図 37 (左) シクロヘキサン中の共鳴角からの角度変化量 $\Delta\theta$ のエタノール濃度依存性。(右) SPR 測定模式図と OH 表面に形成されたエタノールのマクロクラスターの模式図。

(ii) 表面 OH 基密度依存性

金表面にメチル基末端および OH 基末端をもつアルカンチオール分子の混合自己組織化膜を調製し、分子組成により OH 基の密度を制御し、分子マクロクラスター層の厚みとの相関を検討した (図 38)。OH 基の密度の上昇に伴い、分子マクロクラスター層の厚みが増大した (図 39)。従って、分子マクロクラスター層の成長、安定化にはクラスター鎖間の相互作用が寄与していると考えられる。

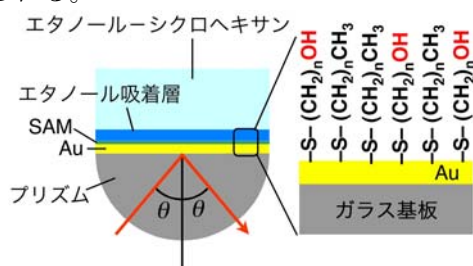


図 38 表面の OH 基密度依存性評価の模式図。

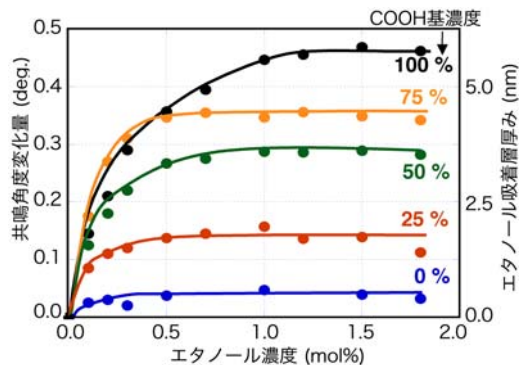


図 39 SPR より見積もった混合 SAM 膜上の形成されるエタノールマクロクラスター層の厚みの OH 密度依存性。

(iii) 金ナノ粒子間の相互作用

OH 末端 SAM 修飾した金ナノ粒子を調製し、エタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中の分散安定性を調べた。エタノール 1 mol% 以下では金ナノ粒子は凝集・沈殿し、2 mol% 以上では安定に分散

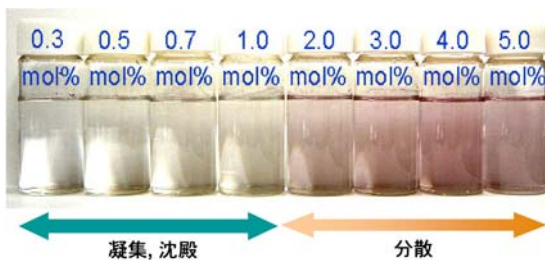


図 40 エタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中に分散させた金ナノ粒子の写真。

する様子が観測された (図 40)。これは、エタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中のガラス表面間に働く相互作用の濃度依存性と非常によく対応している。これより、調製した SAM 修飾金ナノ粒子表面においてエタノールマクロクラスターが形成され、分子マクロクラスターの特性により微粒子間相互作用、分散安定性を制御できることが確認された。

応用として、界面分子マクロクラスター形成により発現する相互作用力を利用した金ナノ粒子のガラス基板上へに集積を行った。OH-SAM 修飾した平均粒径 6 nm の金ナノ粒子を 12.5 mM 濃度で分散させたエタノール溶液をガラス基板上に所定量滴下し、基板ごとエタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中に浸漬し、拡散して濃度平衡に達するまで 2 時間以上待った後、表面に集積された金ナノ粒子を AFM にて観察した。基板上に 1 層、または 2 層の金ナノ粒子が密に集積されている様子が観測された。2 層の厚みは約 12 nm であり、これはエタノールマクロクラスター層の厚み 15 nm とほぼ一致しており、クラスター層中に取り込まれた金ナノ粒子のみが表面に残ったと考えられる。

(成果の位置づけなど) OH-SAM 修飾金表面に界面分子マクロクラスターを形成できることが示され、対象基板が大幅に広がった。また、これにより混合 SAM 表面を用いた OH 密度依存性の実験が可能となり、分子マクロクラスター形成機構に関する実験的研究が可能となった。さらに、OH-SAM 修飾金ナノ粒子表面に分子マクロクラスター形成させることで、粒子集積技術へと展開できることが示された。

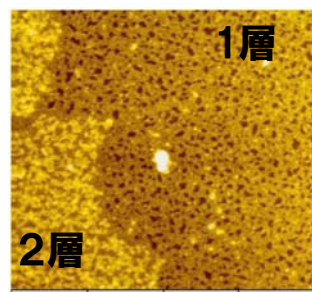


図 41 エタノールマクロクラスターによる金ナノ粒子集積 (エタノール 0.3 mol%)

3.3.3 分子マクロクラスターのその場重合法によりナノ薄膜調整法の展開

(1) 温度応答性高分子薄膜 (ポリ NIPAAm 膜) への展開

(研究のねらい) 当チームで開発した分子マクロクラスターのその場重合法は (図 44)、簡便、低コスト、基板形状をえらばないという特長をもつ。これまでに調製しているポリアクリル酸、ポリメタクリル酸に加えて、機能性高分子ナノ薄膜の調製へと展開する。

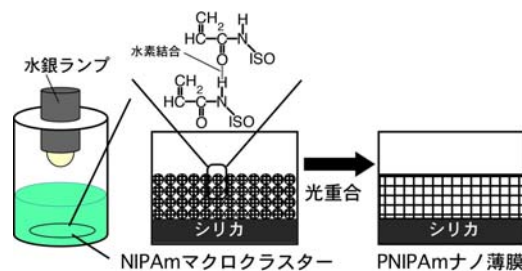


図 42 その場重合法の模式図

(研究実施方法) 従来確立しているポリアクリル酸、ポリメタクリル酸に加えて、その場重合法により、温度応答性を示す機能性高分子として知られるポリ NIPAAm 膜の調製を行った。

(研究結果) クロロホルム中でシリコン酸化膜表面上に形成された *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) マクロクラスターのその場重合により厚み 1~2 nm のポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAAm) 膜が得られ、この膜上の水の接触角は室温で 35 度、34 °C (LCST 以上) で 62 度となった。

(成果の位置づけ) 界面分子マクロクラスターによる高分子ナノ薄膜調製法を機能性高

分子膜である温度応答性を示す PNIPAm ナノ薄膜の調製に適用することに成功した。

(2) 溶媒交換法による膜厚の制御

(研究のねらい) その場重合法で得られる高分子薄膜の厚みは、分子種に依存する分子マクロクラスター層の厚みで決定されてしまう。そこで、膜厚を自在に制御する方法として、その場重合法を改良した、溶媒交換法を開発した。

(研究実施方法) クロロホルム中でアミドモノマーを吸着させた後、シクロヘキサんに溶媒を置換して光重合を行った (図 43)。

(研究結果) 溶媒交換法では、紫外光照射時間に依存して膜厚の増大が観測された。例えば 9 時間の紫外光照射により得られたポリ NIPAm 膜の厚みは約 20 nm となった。また AFM 観察により分子レベルで平滑で欠陥のない膜が調製されることが分かった (図 44)。

さらに、全反射赤外吸収分光法により、溶媒交換後の吸着アミド分子は二重結合が近接した会合構造を形成することが分かり、そのため、重合が効率的に進行すると考えられる (図 45)。

(成果の位置づけなど) 従来は分子マクロクラスター層の厚みで決まっていた高分子膜の厚みを光照射時間で制御することが可能となった。

(特許願 2005-136532)。

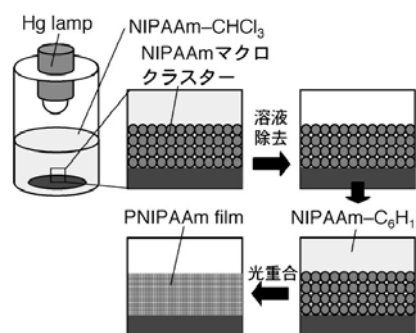


図 43 溶媒置換法の模式図。

(3) 繰り返しその場重合による膜厚制御法の開発

(研究のねらい) 分子種に依存する分子マクロクラスター層の厚みで決定されていた高分子膜の厚みを制御する

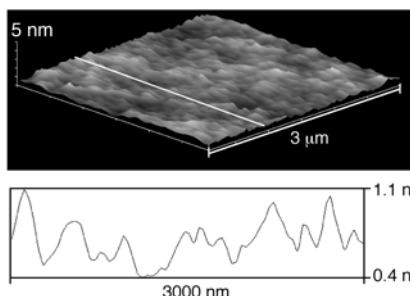


図 44 溶媒置換法で調製した PNIPAAm 薄膜の AFM 像。

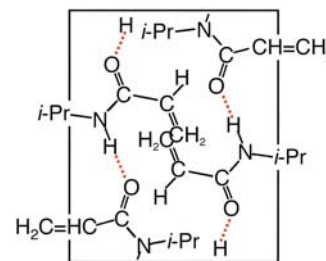


図 45 溶媒置換後の吸着 NIPAAm の会合構造。

別の方法として、繰り返し吸着重合を行った。

(研究実施方法) シクロヘキサンヘキサン中のシリコンプリズム表面においてアクリル酸マクロクラスター層のその場重合を繰り返し行った。その過程での膜厚の変化を ATR-FTIR スペクトルエリプソメトリにより評価した。

(研究結果) 図 46 に示した ATR-FTIR スペクトルにおいて、その場重合を繰り返すことで、ポリアクリル酸のピーク強度が増大した。また、C=O 伸縮振動ピーク強度と膜厚はその場重合の繰り返しに対して同様に増大し、膜厚は約 10 nm から約 30 nm まで増大した (図 47)。

(成果の位置づけ) その場重合の繰り返しにより、繰り返し回数に依存して膜厚を制御できることが示された。さらに異種モノマーを繰り返しその場重合に適用することで、交互に異なる高分子膜を積層できると期待される(特許出願準備中)。

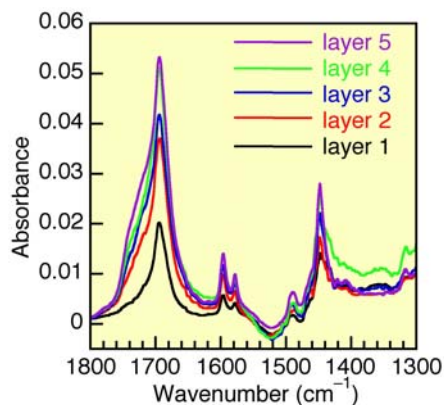


図 46 アクリル酸モノマークラスター層のその場重合繰り返し過程のATR-FTIR スペクトル。

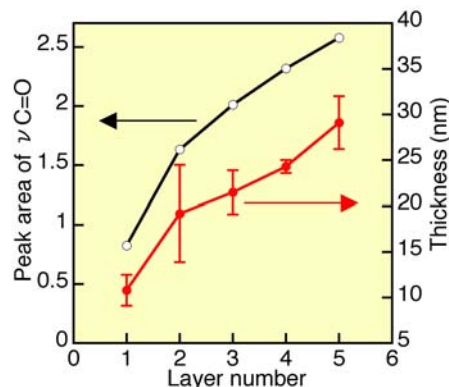


図 47 $\nu\text{C}=\text{O}$ ピーク強度とポリアクリル酸膜の膜厚のその場重合繰り返し回数依存性。

3.3.4 固-液界面の分子マクロクラスターの研究成果の位置づけ

液体中での水素結合によるクラスター形成については、我が国では世界を先導し分子研の西、東北大の三上らにより活発に研究され、関心が高い。界面吸着層における水素結合によるクラスター形成は研究代表者が見出したものであり、類似の研究は全くないが、これら溶液系との相関からも興味深い。CREST 研究により開始された NMR による評価は、これら二つの系をつなぐものであり、溶液中の構造形成についても新たな知見が期待される。

3.3.5 研究成果の今後期待される効果

固-液界面現象を固-液界面の液体の分子論的研究により、基礎科学的には、従来、現象論的な理解に留まっていた固-液界面の現象の物理化学を大きく革新すると考えている。また新しい高分子薄膜の調製法による応用も期待できる。例えばエタノール/シクロヘキサン 2 成分系で示した金ナノ粒子の安定性及び粒子集積とエタノール吸着との関係は、自己組織化の階層性とその制御を考える上でも興味深く、これらの成果をもとに新しい科学技術が生まれる可能性がある。

3. 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

(慶應義塾大学 泰岡グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

(研究のねらい) 本プロジェクトにおいて栗原らによって見出されたシリカガラス固体表面上のエタノール/シクロヘキサン溶液におけるエタノールマクロクラスター[1]の詳細な分子構造や物性を明らかにする。

(研究実施方法) エタノール/シクロヘキサン溶液について基礎知識を得るため、バルクにおけるエタノール/シクロヘキサン溶液のシミュレーションを行い、エタノール自己拡散係数のモル比依存性について研究を行った。さらに実験結果からシリカガラス固体表面上にエタノール分子が選択的に吸着することが示唆されているので、シリカガラス固体表面上でエタノール単成分系シミュレーションを行った。得られた結果を解析し、文献値や実験結果と比較することで、シリカガラス固体表面上のエタノールマクロクラスター構造の基本的知見を得た。また、シリカガラス固体表面上のエタノール/シクロヘキサン混合溶液中におけるエタノールマクロクラスター構造の解明を目指した。

(研究成果) バルクにおけるエタノール/シクロヘキサン溶液は、エタノールモル比 0.1～0.2 ではモル比が増加するにつれてエタノールの自己拡散係数は単調減少し、0.2～0.9 では単調増加することを明らかにした。その原因はクラスターのサイズ特性および存在確率にあることを解明した。

シリカガラス固体表面上のシラノール基とエタノール分子との間にプロトンの授受があると考えられているが、一般に分子動力学 (MD) シミュレーションでは電子やプロトンを扱うことはできない。そこで本研究では電荷なしおよびある大きさの正、負の電荷を与えたシリカガラス固体表面モデルを用いたエタノール単成分系のシミュレーション結果から解析し、実験結果と比較することで、シリカガラス固体表面に正の電荷を与えることでプロトンの授受を模擬することに成功した。エタノールマクロクラスターとは直鎖状で 100～200 Å という非常に大きいクラスターであると報告されているが、本研究により表面と垂直な方向に長い直鎖状クラスター群であることを明らかにした。また、シリカガラス固体表面に近いほど表面と垂直方向に長くかつ大きいクラスターを形成することも明らかにした。自己拡散係数や水素結合持続時間を算出することにより、シリカガラス固体表面に近いほどエタノール分子は拡散しにくく、クラスターを長時間形成し続けることも明らかにした。

シリカガラス固体表面上のエタノール/シクロヘキサン溶液のシミュレーションを行い、エタノール単成分系と同様に、エタノールマクロクラスターは表面と垂直方向に長い直鎖状のクラスター群であることを確認した。またエタノールモル比が 1 でない領域のエタノールマクロクラスター構造の特徴は、エタノール単成分系のときの特徴と比べて表面と垂直方向に長くなる性質がやや強くなり、自己拡散係数はシリカガラス固体表面の効果に加え、バルクで得られた知見と同様にエタノールモル比が低い領域で顕著に低下することを確認した。

(研究の位置づけ) 栗原らが考えていたエタノールマクロクラスターの構造をさらに詳細に明らかにすることができた。それに加え、エタノールマクロクラスター構造が

自己拡散係数や水素結合持続時間といった物理量に与える影響も明らかにした。また、本研究で対象としている固体/液体界面の大規模 MD シミュレーションは過去に例がなく、計算科学的視点から非常に意味を持つ研究となった。

以下に詳細を示す。

分子動力学(MD)シミュレーションにより、以下の3点の研究を実施した。

3.4.1 エタノール/シクロヘキサン溶液中のエタノール自己拡散係数の溶液モル比依存性

3.4.2 シリカガラス固体表面上のエタノール液中におけるエタノールマクロクラスター構造の解明

3.4.3 シリカガラス固体表面上のエタノール/シクロヘキサン混合溶液中におけるエタノールマクロクラスター構造の解明

3.4.1 エタノール/シクロヘキサン溶液中のエタノール自己拡散係数の溶液モル比依存性

本研究では、エタノール分子は4サイトのOPLS-UAモデル[2]を、シクロヘキサン分子はLennard-Jonesポテンシャル6サイトモデル[3]を採用し、MDシミュレーションを行った。シミュレーションは実験との比較が容易になるように3次元周期境界条件でNVT(N : 粒子数 V : 体積 T : 温度)一定の条件下で計算を行った。粒子数は0.1モル比毎に混合溶液の密度を実験値から引用し、 $T = 298.15 \text{ K}$ 、 $V = 100^3 \text{ \AA}^3$ となるように $N \sim 40000$ で決定した。

また静電相互作用としてEwald法を、温度制御法としてNosé-Hoover熱浴法を、運動方程式の数値積分法としてleap-frog法を、拘束分子動力学法としてSHAKE法をそれぞれ用いた。二体間相互作用の計算には分子動力学専用計算機MDGRAPE-2[4]を使用した。

エタノール、シクロヘキサンの自己拡散係数をエタノールモル比 χ_e 毎に調査した。その結果を図1に示す。エタノールの自己拡散係数 D_e は $\chi_e = 0.2$ 付近において極小値 $0.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ をとり、 χ_e の増加と共にエタノール単成分液体の密度 0.7873 g/cm^3 における自己拡散係数値 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [5]へと漸近した。またシクロヘキサンの自己拡散係数 D_c は χ_e の増加に伴い単調増加した。一般に混合溶液内における溶質分子の自己拡散係数はモル比依存性を示し、その振る舞いは物性の組み合わせに依存するが、明確な理由は解明されていない。そこでこの結果を考察するため、クラスター構成分子数 n の

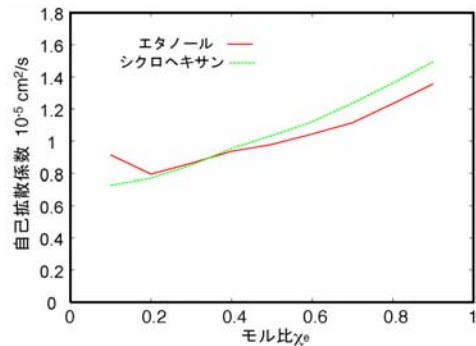


図1 エタノールモル比に関するエタノールおよびシクロヘキサンの自己拡散係数。

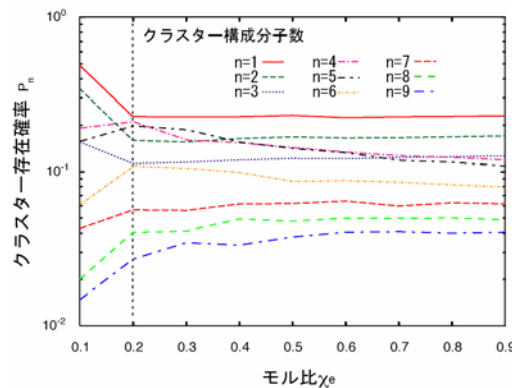


図2 エタノールモル比に関するクラスター存在確率。

存在確率 P_n とエタノールモル比 χ_e との関係調べた。その結果を図 2 に示す。 $n = 1, 2, 3$ では $0 < \chi_e \leq 0.2$ で P_n が大きく減少し、 $0.2 < \chi_e < 1.0$ では P_n はほぼ一定値をとった。 $n = 4, 5, 6$ では $0 < \chi_e \leq 0.2$ において P_n は大きく増加し、 $0.2 < \chi_e < 1.0$ において P_n は減少した。 $n = 7, 8, 9$ では $0.2 < \chi_e < 1.0$ で P_n は増加し続けた。これらからエタノールの自己拡散係数 D_e と $n \leq 6$ の小さいクラスター存在確率は共に $\chi_e = 0.2$ を境に異なる振る舞いを示した。つまり、系全体で自己拡散係数を算出する際に $n \leq 6$ の小さいクラスターの自己拡散係数が非常に重要な要素となる。特に $0 < \chi_e \leq 0.2$ では $0.2 < \chi_e < 1.0$ と比べて n が小さいクラスターが非常に多く存在するため、系全体の自己拡散係数は小さいクラスターの自己拡散係数に依存すると考えられる。

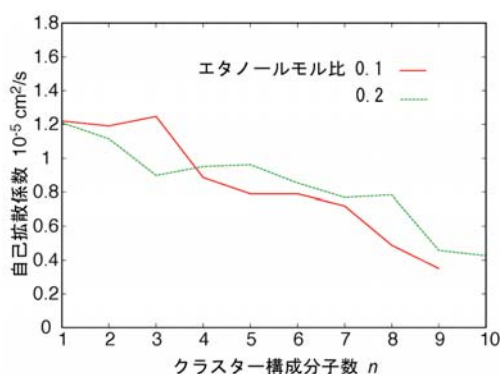


図 3 エタノールモル比 0.1～0.2 における自己拡散係数とクラスター構成分子数との相関。

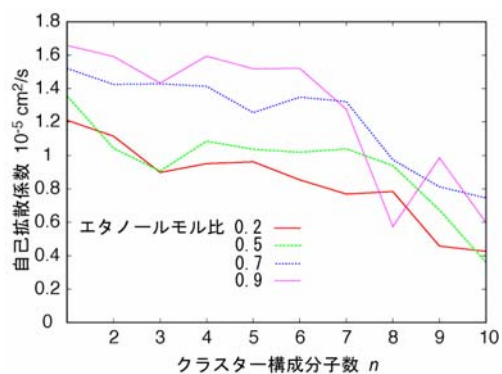


図 4 エタノールモル比 0.2～0.9 における自己拡散係数とクラスター構成分子数との相関

以上のことを検証するため $0 < \chi_e \leq 0.2$ と $0.2 < \chi_e < 1.0$ に分けてクラスター構成数 n と自己拡散係数を算出した。その結果をそれぞれ図 3、4 に示す。 $0 < \chi_e \leq 0.2$ では自己拡散係数は近い値を取り、 n が増えるにつれて減少した。したがって、自己拡散係数の大きい $n = 1$ のクラスター存在確率が $\chi_e = 0.2$ のときより高い $\chi_e = 0.1$ では、自己拡散係数が大きくなる。よって $0 < \chi_e \leq 0.2$ においてモル比が増加するに連れて自己拡散係数が減少すること説明できた。一方、 $0.2 < \chi_e < 1.0$ では $0 < \chi_e \leq 0.2$ のような自己拡散係数のクラスターサイズ依存はみられなかったが、 χ_e が大きくなるに連れ、エタノール分子の自己拡散係数は n にかかわらず増加した。したがって、 χ_e が大きくなる連れ、系全体の自己拡散係数は大きくなる。よって $0.2 < \chi_e < 1.0$ においてエタノールモル比が増加するに連れて自己拡散係数が単調増加することが説明できた。

エタノール/シクロヘキサン混合溶液の MD シミュレーションを行い以下のような結論を得た。

- エタノール/シクロヘキサン混合溶液において $\chi_e = 0.2$ において極小値 $0.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ をとり、エタノール単成分液体の密度 0.7873 g/cm^3 における自己拡散係数値 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ へと漸近する。
- $0 < \chi_e \leq 0.2$ ではクラスター構成分子数 n が増加するに連れ、自己拡散係数は減少する。よって $\chi_e = 0.1$ における自己拡散係数よりも、 $n \leq 3$ のクラスター存在確率が低く、 $n \geq 4$ のクラスター存在確率が高くなる $\chi_e = 0.2$ における自己拡散係数は減少する。
- $0.2 < \chi_e < 1.0$ では自己拡散係数は $n \leq 6$ において n にかかわらず大きく変化はしないが、エタノールモル比 χ_e が大きくなるに連れて自己拡散係数は大きくなる。そのため、エタノールモル比 χ_e の増加とともに自己拡散係数は単調増加する。

3.4.2 シリカガラス固体表面上のエタノール液中におけるエタノールマクロクラスター構造の解明

3次元周期境界条件で NVT 一定とし、 $N = 20096$ 、 $V = 41.424 \times 42.373 \times 500.00 \text{ \AA}^3$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$ の下で MD シミュレーションを行った。また、シリカガラス固体表面 ($z = 0 \text{ \AA}$) 上にエタノール単成分系のバルクを設置したものを初期構造(図 5)とし、平衡化するまで(10 ns)の MD 計算を行った。その際に用いたシリカガラス固体表面モデルは構造最適化計算の結果得られた α 型石英の(0001)面を使用した。ab initio

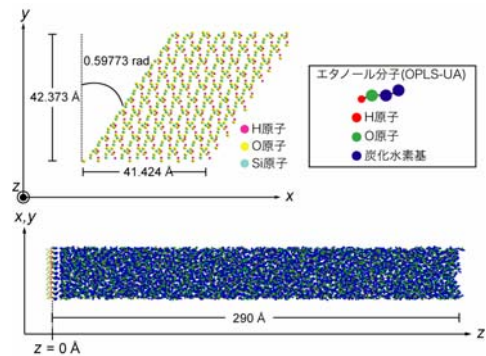


図 5 エタノール単成分系の初期座標。

MD 計算により得られたポテンシャル曲線にフィッティングさせることでパラメータを決定した。古典 MD シミュレーションでは、直接的にシリカガラス表面上のシラノール基とエタノール分子との間のプロトン授受を表現できないので、プロトン授受を意識したモデルとしてシリカガラス固体表面全体の電荷量を正、あるいは負に微量 $Q (= 4.53 \times 10^{-5} \text{ q/\AA}^2)$ だけあらかじめ偏らせたものを用いた。これらに加え、電荷量に偏りが無いモデルを併せて計 3 つのシミュレーションを行った。以下に示す結果は全て平衡状態(9 ns~10 ns)における結果の平均をとったものである。

まず、実験で明らかになっているエタノール分子内のヒドロキシル基(O→H)と z 軸が成す角度 γ を計算し、それぞれのシリカガラス固体表面において z 軸方向に関するエタノール分子平均配向角分布を算出した。その結果を $-Q$ を図 6(a)'、 $\pm 0Q$ を図 6(a)、 $+Q$ を図 6(e)にそれぞれ示す。また、10 ns 時のシリカガラス固体表面近傍のスナップショットを図 7 に示す。また、水素結合している様子がよくわかるように炭化水素基を除いたスナップショットを図 7 に載せる。

実験ではマクロクラスターは $\gamma = 40^\circ$ と報告されているが、 $-Q$ (以下 $-4/4Q$ と表記する)ではシリカガラス固体表面近傍において 140° ($=180-40$)を示した。つまり $-4/4Q$ ではエタノール分子が実験結果と 180° 逆の向き

の状態で存在していると考えられる。また、 ± 0 (以下 $+0/4Q$ と表記する)ではほぼ 90° を示したが、エタノール分子は配向することなくランダムな方向を向いている。そして $+Q$ (以下 $+4/4Q$ と表記する)ではシリカガラス固体表面近傍において約 40° を示し、実験結果と非常に近い値となった。これらの結果より、シリカガラス固体表面のシラノール基とエタノール分子との間のプロトン

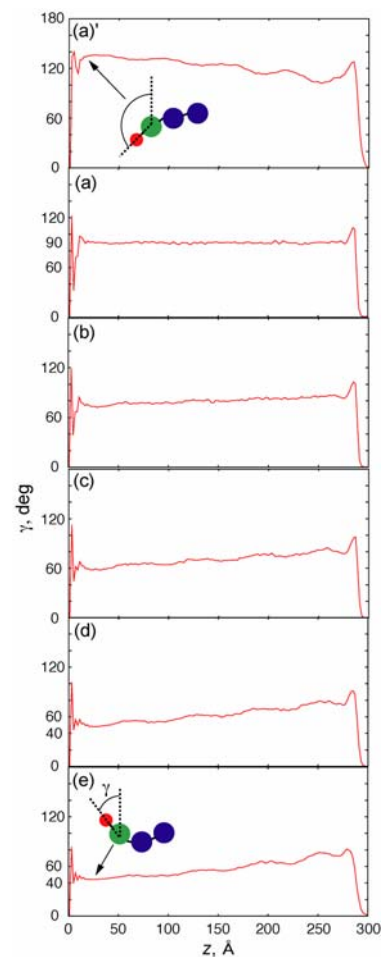


図 6 γ 分布(a)'-4/4Q、(a)+0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

の授受は正に帯電したシリカガラス固体表面により表現できるという知見を得た。

以上の知見を基に、 $+0/4Q$, $+4/4Q$ の他に $+1/4Q$, $+2/4Q$, $+3/4Q$ をシリカガラス固体表面モデルとして用い、同様のシミュレーションを行うことで界面分子マクロクラスターの表面電荷依存性を定量的に調査し、エタノール単成分系におけるエタノールマクロクラスター構造の解明を目指した。

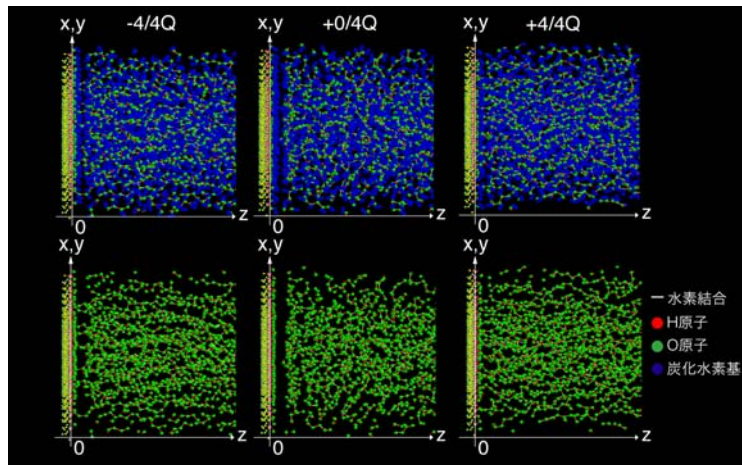


図7 シリカガラス固体表面近傍のスナップショット

また、パラメータを決定する際は同様に *ab initio* MD 計算によりポテンシャル曲線にフィッティングさせた。以下の図では、 $+0/4Q$ を(a)、 $+1/4Q$ を(b)、 $+2/4Q$ を(c)、 $+3/4Q$ を(d)、 $+4/4Q$ を(e)とする。

まず、 z 軸方向に関する密度分布を算出した。その算出結果を図8に示す。また、グラフには参考値として

エタノールの気液界面の密度である 0.734 g/cm^3 [6]をプロットした。全てのシリカガラス固体表面において、 $0 \leq z \leq 20 \text{ \AA}$ において激しい揺らぎを示した。これはシリカガラス固体表面近傍にてエタノール分子が構造化していると考えられる。異なる点として、表面電荷が弱い

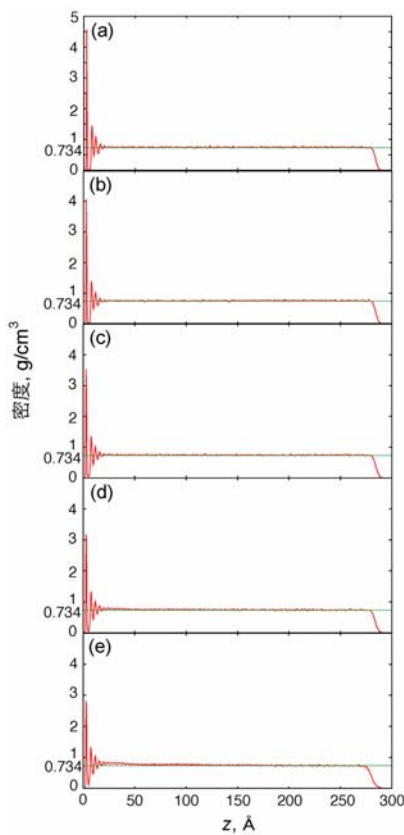


図8 エタノール密度分布(a) $+0/4Q$ 、(b) $+1/4Q$ 、(c) $+2/4Q$ 、(d) $+3/4Q$ 、(e) $+4/4Q$

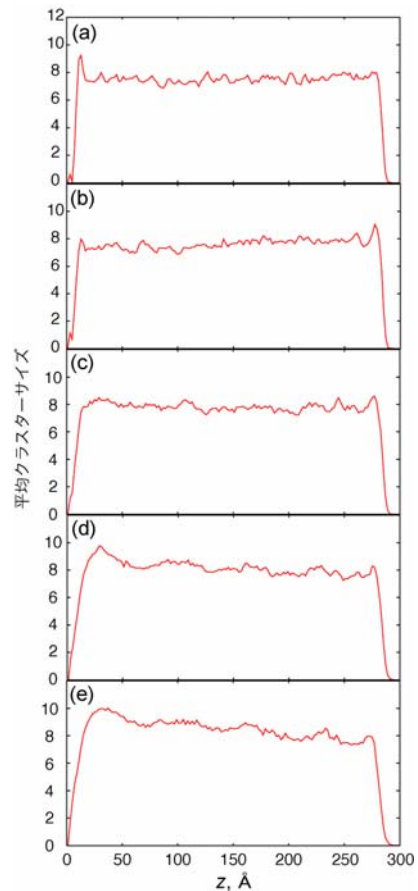


図9 平均クラスターサイズ分布(a) $+0/4Q$ 、(b) $+1/4Q$ 、(c) $+2/4Q$ 、(d) $+3/4Q$ 、(e) $+4/4Q$

いだのに対し、表面電荷が強い(d)(e)では $20 \leq z \leq 50 \text{ \AA}$ において若干密度が高くなっている。つまり、電荷の強い表面では、エタノール分子はより強く吸着していると言える。

次に、それぞれのシリカガラス固体表面における γ を算出した。その結果を図 6 に示す。上でも述べたように、(a)では全ての分子がランダムな方向を向き、また(b)、(c)では実験で報告されている約 40° より若干大きくなった。表面電荷の強い(d)、(e)では実験と非常に近い結果となった。これらの結果から固体表面でのプロトン授受を取り入れたシミュレーションを行う必要があると言える。

次に、 z 軸方向に関するエタノールクラスター平均サイズ分布を算出した。その結果を図 9 に示す。これらの特徴として(a)(b)(c)ではシリカガラス固体表面からの距離にかかわらず、平均 8 個の分子からクラスターが構成されていた。一方、表面電荷が強い(d)、(e)では $0 \leq z \leq 50 \text{ \AA}$ においてやや大きいクラスターを形成する傾向があった。これは図 8(d)、(e)の $20 \leq z \leq 50 \text{ \AA}$ において若干密度が高くなっている要因であると考えられる。これらの事実から、マクロクラスターは $100\text{--}200 \text{ \AA}$ 程度の直鎖状のクラスターではなく、無数のクラスター群であることを確認した。

次にクラスターの形状について評価するために次のようなクラスターの各成分での広がり具合を表す量を導入した。

$$\begin{aligned} X_g &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^s \sum_{j=i+1}^{s-1} (x_i - x_j)^2}{s(s-1)}}, \\ Y_g &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^s \sum_{j=i+1}^{s-1} (y_i - y_j)^2}{s(s-1)}}, \\ Z_g &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^s \sum_{j=i+1}^{s-1} (z_i - z_j)^2}{s(s-1)}}. \end{aligned}$$

ここで s はクラスター構成数 x_i 、 y_i 、 z_i はそれぞれエタノール分子の重心座標である。 X_g 、 Y_g 、 Z_g は z 軸方向に 2 \AA ごとに区切った各体積に含まれるクラスターの数で平均したクラスターの各成分方向の大きさである。これらを用いて次の式より ΔZ_g という量を導入した。

$$\Delta Z_g = \frac{Z_g}{(X_g + Y_g)/2}$$

ΔZ_g は x 、 y 軸方向に比べ z 軸方向に何倍長いかという値である。つまり $\Delta Z_g = 1$ であれば等方的なクラスターであるが $\Delta Z_g \geq 1$ であれば z 軸方向に長い異方的なクラスターであると言える。これを用いて z 軸方向に関する分布を算出した。また、 n はクラスターを構成する分子数である。その結果を図 10 に示す。これらの結果より、表面電荷が強くなるにつれて ΔZ_g は大きい値を取り、それはシリカガラス固体表面に近いほど顕著であった。さらに n が大きいほどより大きい値を取った。つまり、これらの結果から表面電荷が強いほど z 軸方向に長く、クラスターは n が増えると z 軸方向に結合すると言える。表面電荷が強い場合の結果はエタノールマクロクラスターがシリカガラス固体表面と垂直方向(z 軸方向)に長いという事実を支持するものである。

さらに我々は z 軸方向の自己拡散係数 D_z の z 軸方向に関する分布を算出した。その結果を図 11 に示す。また、参考値としてエタノール単成分系のバルクにおける自己拡散係数 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7] をプロットした。これらの結果から、どのシリカガラス固体表面においてもシリカガラス固体表面近傍にてバルクの自己拡散係数を下回った。よって、シリカガラス固体表面近傍ではエタノール分子は非常に強く吸着しているためにあまり拡散しないと考えられる。また、 $250 \leq z \leq 300 \text{ \AA}$ ではバルクの自己拡散係数を上回ったが、これは気液界面の影響が現れて

いるためと考えられる。また、表面電荷の弱い(a)(b)(c)では $50 \leq z \leq 250 \text{ \AA}$ においてバルクの自己拡散係数とほぼ一致したのに対し、表面電荷の強い(d)(e)ではバルクの自己拡散係数を下回った。さらに $0 \leq z \leq 250 \text{ \AA}$ で全体的に自己拡散係数は小さい値をとる傾向を示した。これは図 10(d)および(e)よりの $\Delta Z_g \neq 1$ の領域である $0 \leq z \leq 250 \text{ \AA}$ とほぼ一致している。つまり、異方的なクラスターの影響により自己拡散係数が小さくなっていると考えられる。言い換えれば、 z 軸方向の水素結合によりエタノール分子は拡散しにくくなっていると言える。

z 軸方向に関する水素結合持続時間の分布を算出した。その結果を図 12 に示す。これらの結果では、表面電荷の弱い(a)(b)(c)は 40 ps でほぼ一定という同じ様な振る舞いを示した。対して、表面電荷の強い(d)(e)ではシリカガラス固体表面近傍において他の系よりも長く結合し続け、その影響は $0 \leq z \leq 250 \text{ \AA}$ にも及んだ。特に表面電荷が強い(e)はその傾向がより顕著であった。これらの結果から、表面電荷が強いほど $0 \leq z \leq 250 \text{ \AA}$ に存在するエタノール分子はより結合力を増し、壊れにくいクラスターを形成する。

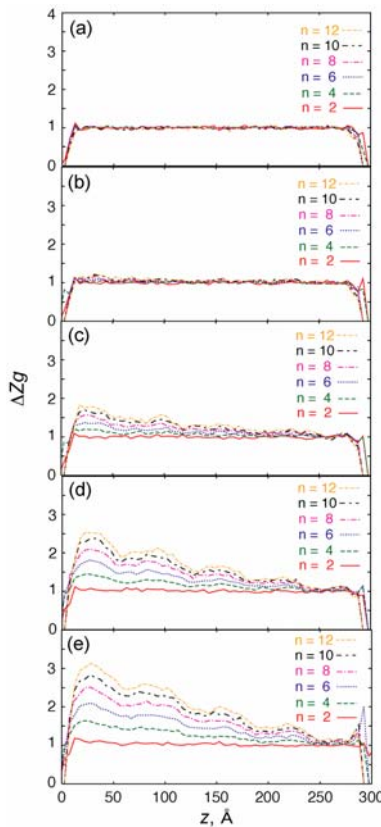


図:10 ΔZ_g 分布(a)+0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

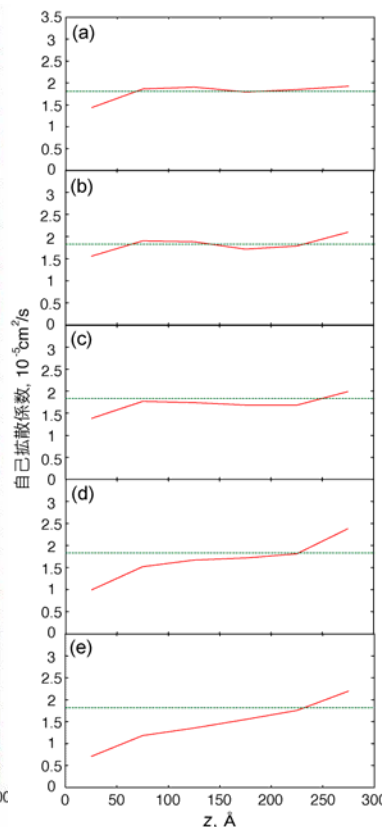


図:11 自己拡散係数分布 (a)+0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

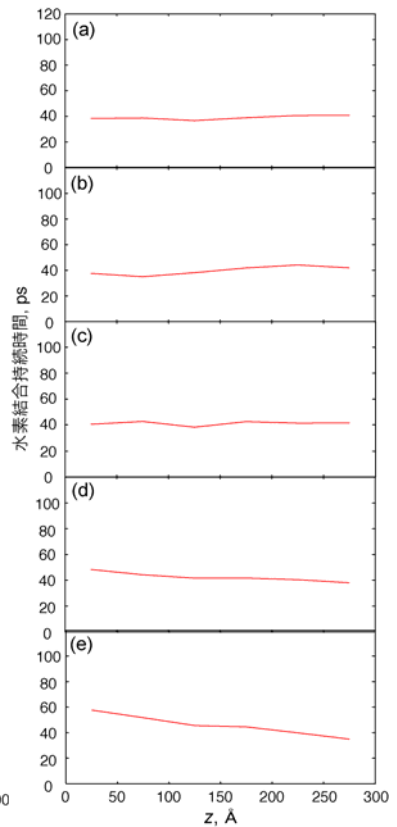


図:12 水素結合持続時間分布 (a)+0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

シリカガラス固体表面上のエタノールの MD シミュレーションを行い、以下の知見および結論を得た。

- エタノール分子平均配向角分布より、シラノール基とエタノール分子とのプロトンの授受現象は正の電荷量を与えたシリカガラス固体表面により表現できた。

- +3/4Q および+4/4Q のシリカガラス固体表面モデルを用いることでエタノール分子配向角 θ をほぼ再現できた。
- シリカガラス固体表面電荷が強いつきに限り、シリカガラス固体表面近傍における密度はバルク密度よりも若干大きくなり、やや大きいクラスターを形成した。また、そのクラスターはシリカガラス固体表面と垂直方向に長いクラスターであった。
- 本研究により見出されたエタノールマクロクラスターはシリカガラス固体表面から 100–200 Å 程度の長さの直鎖状クラスターではなく、同程度の範囲に存在する無数のやや大きめの直鎖状クラスター群であった。
- エタノールマクロクラスターの特異性により、エタノール分子は水素結合持続時間が長くなり、拡散しにくくなった。その結果、自己拡散係数等の物理量にも特異性が現れた。

参考文献

- [1] M. Mizukami, M. Moteki, and K. Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002) 12889.
 [2] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986) 1276.
 [3] C. Hoheisel and A. Wurfinger, *J. Chem. Phys.*, **91**, (1989) 4773.
 [4] R. Susukita, T. Ebisuzaki, B. G. Elmegreen, H. Furusawa, K. Kato, A. Kawai, Y. Kobayashi, T. Koishi, G. D. McNiven, T. Narumi, and K. Yasuoka, *Comput. Phys. Commun.* **155**, (2003) 115.
 [5] L. Saiz and J. A. Padro, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997) 78.
 [6] R. S. Taylor and R. L. Shields, *J. Chem. Phys.*, **119**, (2003) 12569.
 [7] L. Zhang, Q. Wang, and Y. C. Liu, *J. Chem. Phys.*, **125**, (2006) 104502.

3.4.3 シリカガラス固体表面上のエタノール/シクロヘキサン混合溶液中におけるエタノールマクロクラスター構造の解明

本研究では、シリカガラス固体表面上のエタノールの MD シミュレーション (以下エタノール単成分系と呼ぶ) と同様に 3 次元周期境界条件で NVT 一定とし、 $N = 37436$ 、 $V = 41.424 \times 42.373 \times 1200.0 \text{ \AA}^3$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$ の下でシリカガラス固体表面上のエタノール/シクロヘキサン混合溶液のシミュレーションを行った。 $z = 1000$ には気化した分子を跳ね返すための弱いポテンシャル壁を設置した。シリカガラス固体表面モデルはエタノール単成分系で用いた 5 パタ

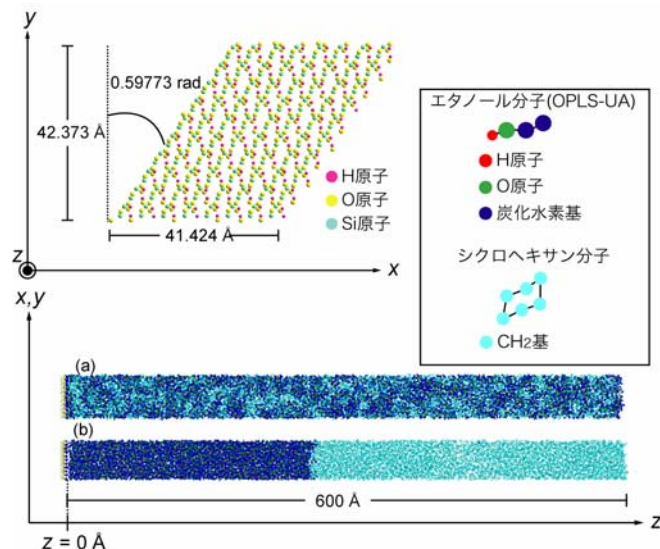


図 1 : エタノール/シクロヘキサン混合系初期座標((a)混合座標系、(b)分離座標系)

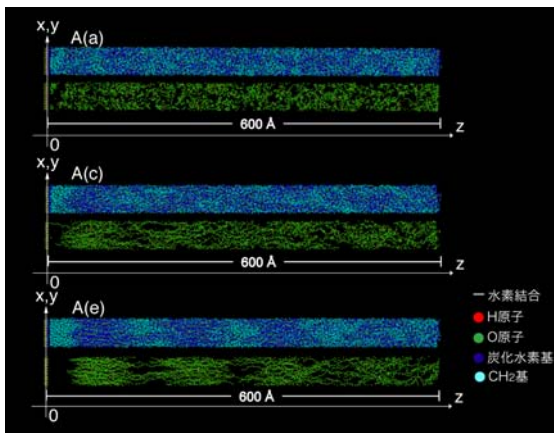


図 2 : 10 ns 時における混合座標系のスナップショット A(a)+0/4Q、A(c)+2/4Q、A(e)+4/4Q

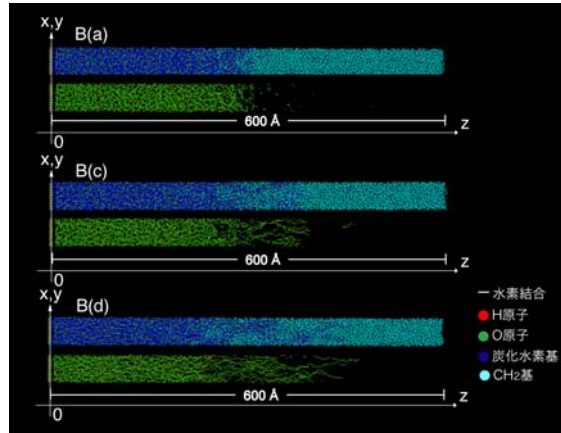


図 3 : 10 ns 時における分離座標系のスナップショット B(a)+0/4Q、B(c)+2/4Q、B(d)+3/4Q

ーン(+0/4Q~+4/4Q)を用い、298.15 K においてエタノール/シクロヘキサン混合溶液中のエタノール分子が形成するマクロクラスターの構造解明を目指した。初期座標として 2 つ用意した。1 つはエタノールとシクロヘキサンを混ぜた状態でシリカガラス固体表面上に設置した(図 1(a))。もう 1 つはシリカガラス固体表面上にエタノールのバルクを設置し、さらにその上方にシクロヘキサンのバルクを設置した(図 1(b))。以後、便宜上、前者を混合座標系、後者を分離座標系と呼ぶ。以下に示す結果は全て 9ns~10ns における結果の平均を取ったものである。その解析結果の図では、+0/4Q を(a)、+1/4Q を(b)、+2/4Q を(c)、+3/4Q を(d)、+4/4Q を(e)とし、混合座標系を A、分離座標系を B とする。混合座標系の(a)(c)(e)および分離座標系の(a)(c)(d)の 10 ns におけるスナップショットを載せた(図 2, 3)。また、水素結合の様子をわかり

やすくするために、各シリカガラス固体表面にエタノール分子の炭化水素基およびシクロヘキサン分子を除いたスナップショットを載せた。

z 軸方向に関するエタノールおよびシクロヘキサンの密度分布を算出した。その結果を図 4 に示す。混合座標系において全てのシリカガラス固体表面で、一層だけ非常に強くエタノール分子が吸着し、 $0 < z < 50 \text{ \AA}$ においてはエタノールよりもシクロヘキサンが多く集まっており、表面電荷が強いほどその傾向は顕著であった。また表面電荷が弱い A(a)、A(b)、A(c)はエタノールとシクロヘキサンが非常によく混ざり合っているのに対し、表面電荷が強い

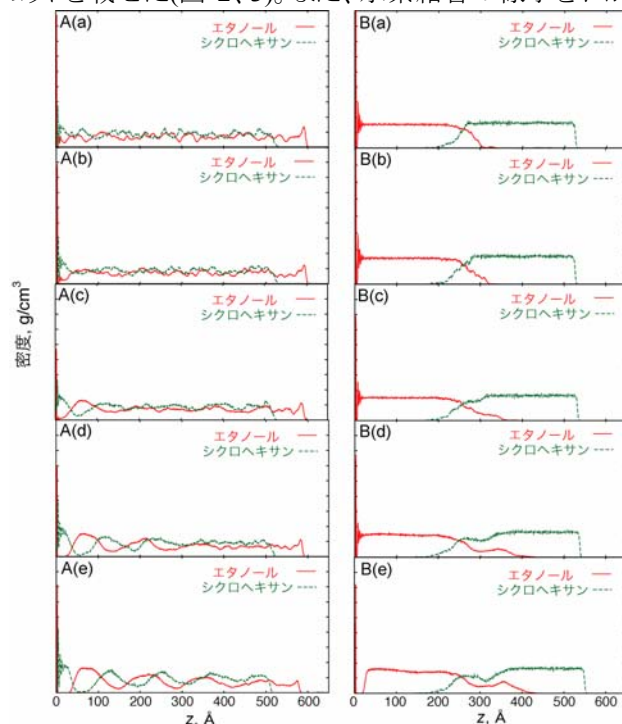


図 4 : エタノール/シクロヘキサン密度分布(A:混合座標系、B:分離座標系) (a)0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

A(d)、A(e)ではエタノール分子が表面電荷の影響により集合し、エタノール密度分布が波形を示した。エタノール、シクロヘキサンが数十 \square ごとにまとまっている。x、y 方向が長い系でシミュレーションすることができれば、このようなまとまりがランダムにあらわれて密度分布は一様になると考える。対して分離座標系では、B(a)、B(b)では緩やかにエタノールとシクロヘキサンが混ざり合ったが、B(c)、B(d)、B(e)では B(a)、B(b)よりも多くのエタノール分子がシクロヘキサン層に溶解込み、シクロヘキサン分子がエタノール層に多く溶解込んだ。また、B(e)のみ、 $0 < z < 20 \square$ において密度が 0 g/cm^3 となり、気泡が生成されたことがわかる。実験により、シリカガラス固体表面から $100\text{--}200 \text{ \AA}$ はエタノールしか存在しない

と報告されているが、全てのシリカガラス固体表面近傍にてシクロヘキサン分子が存在したため、シリカガラス固体表面近傍の状態が再現しきれていない可能性が考えられ、シリカガラス固体表面モデルに関してはまだまだ検討の余地がある。また、B(e)において気泡が生成されたこともその原因が考えられるが、(e)の表面電荷が強すぎるとも考えられる。しかし、どちらの座標系も(d)(e)では $50 < z < 100 \text{ \AA}$ においてエタノール分子によってほぼ占められているため、この領域は非常によく再現できていると考えられる。

エタノール分子平均配向角 γ を算出した。その結果を図 5 に示す。混合座標系では A(a)では 90° を取ったため、全ての分子がランダムな方向を向いたとわかる。A(b)、A(c)では実験で報告されている約 40° とは若干大きくなった。また、表面電荷の強い A(d)、A(e)では実験結果と非常に近い値となった。エタノール単成分系と比較すると、より実験結果に近い値に推移している。また、分離座標系では B(a)は A(a)と同様にランダムな方向を向いているとわかる。B(b)、B(c)、B(d)、B(e)ではグラフが波形にはなっているが、混合座標系のグラフ値から大きい値であり、かつエタノール単成分系のグラフ値より小さい値を推移している。以上より、エタノール分子平均配向角 γ が小さくなったことからシクロヘキサン分子は表面電荷の影響をエタノール分子により敏感にさせる効果があると考えられる。また、エタノール/シクロヘキサン混合系においても(a) 実験で起こっている現象を再現することができず、最もよく再現している固体表面モデルが(d)あるいは(e)であると言える。

z軸方向に関するエタノールクラスター平均サイズ分布を算出した。その結果を図 6 に示す。混合座標系では A(a)、A(b)、A(c)はエタノール単成分系よりも平均サイズが若干小さくなっ

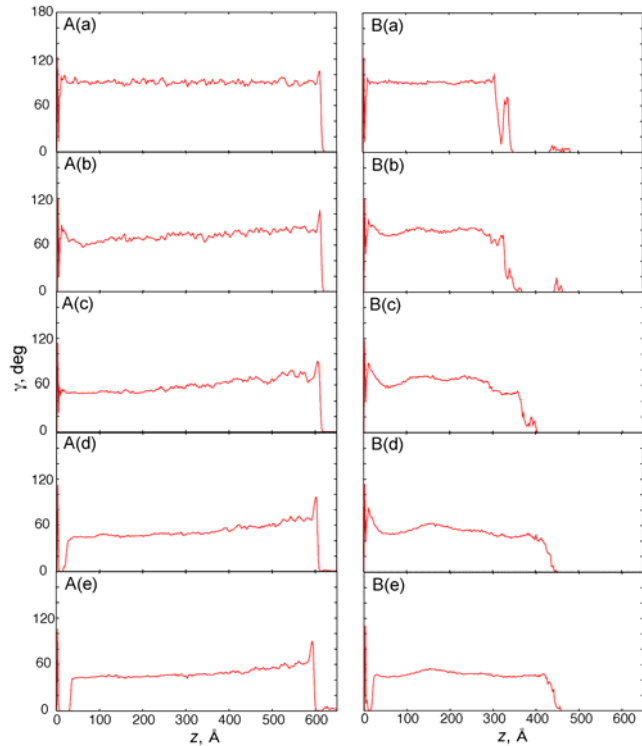


図 5 : エタノール分子平均配向角 γ 分布(A:混合座標系、B:分離座標系) (a)0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

ているが、グラフの挙動はほぼ同じで約6個を推移した。またA(d)A(e)では密度分布と同様に波形を示したが、波の山の部分はエタノール単成分系とほぼ同じ値を示し、シリカガラス固体表面から離れるにつれて小さい値を取った。一方、分離座標系ではどのシリカガラス固体表面でもエタノール単成分系とほぼ同じグラフの挙動となった。混合座標系で平均クラスターサイズが小さくなったのはエタノールモル比が低くなったためと考えられる。また、表面電荷の強いA(d)A(e)で、波の山の部分はエタノール単成分系とほぼ同じ値を示したのはエタノール分子が集合し、モル比はほぼ100%となり、部分的にエタノール単成分系と濃度条件が同じになったためだと考えられる。よって平均クラスターサイズは濃度条件およびシリカガラス固体表面電荷に大きく依存することが明らかになった。また、シクロヘキサン存在下でも、実験で報告されている直鎖状で100~200Åもの長さのクラスターは形成されておらず、直鎖状で比較的大きいクラスターが無数に存在していることを明らかにした。

エタノール単成分系で導入した ΔZ_g のz軸方向に関する分布を算出した。その結果を図7に示す。ただし、nはクラスターを構成する分子数である。混合座標系ではA(a)を除いて全てのシリカガラス固体表面においてz軸方向に長いクラスターは広範囲に及び、かつその値はエタノール単成分系より大きい値を取った。分離座標系ではエタノールモル比の高いシリカガラス固体表面近傍ではエタノール単成分系とほぼ同じ程度の値を取ったが、エタノールとシクロヘキサンとの液液界面ではシリカガラス固体表面近傍よりも大きい値を取った。

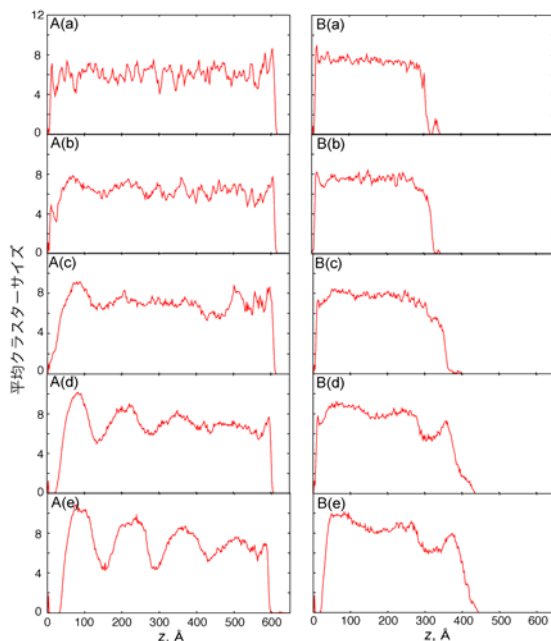


図6：平均クラスターサイズ分布(A:混合座標系、B:分離座標系) (a)0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

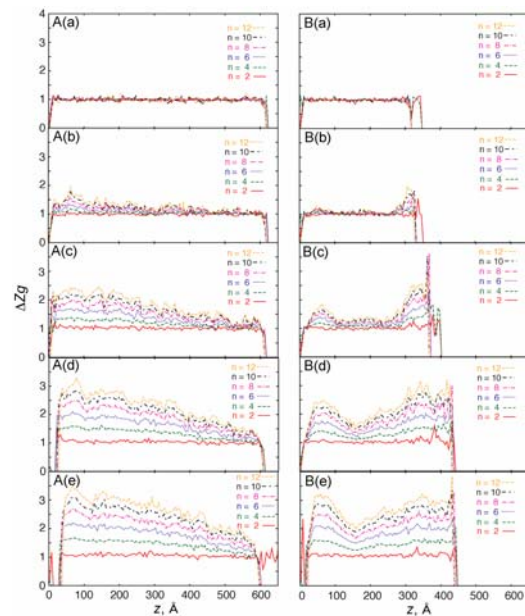


図7： ΔZ_g 分布(A:混合座標系、B:分離座標系) (a)0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

エタノール分子平均配向角度でも議論した様に、これらの結果からもシクロヘキサンには表面電荷の影響をエタノール分子により強くもたらす効果があると考えられる。その結果、z軸方向への結合を促進させることになり、エタノール単成分系よりも ΔZ_g が大きくなった。また、液液界

面ではエタノールモル比が低く、シクロヘキサンの効果がより強く出たためと考えられる。以上より、シクロヘキサンは表面電荷の影響を増大させる効果があることを確認したが、表面電荷がない(a)でエタノールクラスターに異方性を励起させるほどではなかった。次にz軸方向の自己拡散係数 D_z のz軸方向に関する分布を算出した。その結果を図8に示す。

混合座標系では全てのグラフでエタノール単成分系と比較して、非常に不安定なグラフとなったが、表面電荷のないA(a)ではほぼ水平なグラフとなった。また、A(c)A(d)A(e)に加え、エタノール単成分系では水平であったA(b)までもが自己拡散係数に右肩上がりの勾配のあるグラフとなった。一方、分離座標系では液液界面以外はエタノール単成分系とほぼ同じ挙動を示したが、液液界面では自己拡散係数が低下し、エタノール分子のみの領域よりも小さい値をとった。混合座標系のグラフが不安定になる原因は、エタノールモル比にばらつきがあるためと考えられる。エタノール/シクロヘキサン溶液中のエタノール自己拡散係数の溶液モル比依存性の研究結果より、エタノールモル比が0.2~1.0ではモル比が低いほど自己拡散係数も小さくなるため、エタノールモル比にばらつきがある混合座標系ではシリカガラス固体表面からの距離にかかわらず様々な値を取ったのである。また、今回エタノール単成分系と同程度のサンプル数で平均したため、サンプル数不足が原因ではないと考えている。また、分離座標系において液液界面において自己拡散係数が低下したのはエタノールモル比が低下したためである。したがって、エタノールのみの領域にはなかった。

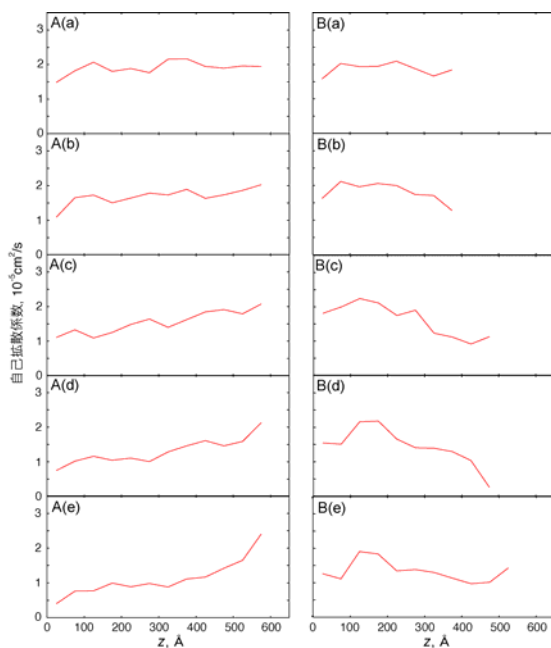


図8：エタノール分子自己拡散係数分布(A:混合座標系、B:分離座標系) (a)0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

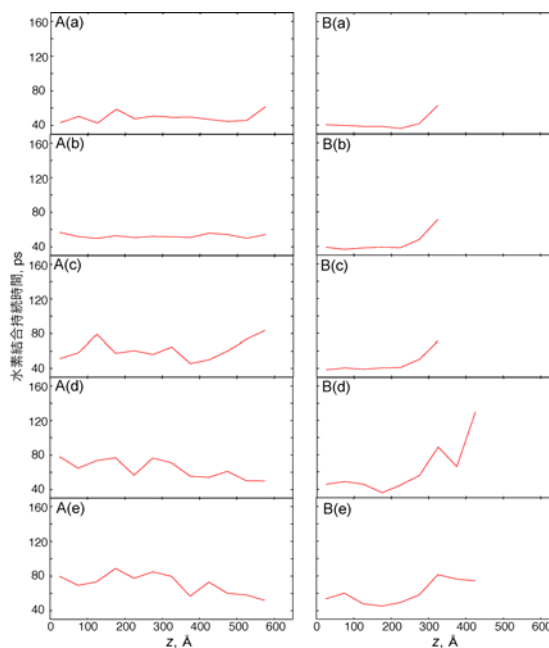


図9：水素結合持続時間分布(A:混合座標系、B:分離座標系) (a)0/4Q、(b)+1/4Q、(c)+2/4Q、(d)+3/4Q、(e)+4/4Q

次にz軸方向に関する水素結合持続時間の分布を算出した。その結果を図9に示す。混合座標系ではエタノール単成分系と比較して、自己拡散係数のグラフと同様に不安定なグラフとなったが、水素結合持続時間はより長くなった。分離座標系では、B(a)B(b)B(c)は共通して

エタノールのみ領域ではシリカガラス固体表面からの距離にかかわらず、40 ps でほぼ水平であり、液液界面では長時間水素結合を形成した。一方、B(d)B(e)はシリカガラス固体表面近傍ではエタノール単成分系とほぼ同じ値を取りながら離れるにつれて短くなるが、液液界面では B(a)B(b)B(c)と同様に水素結合を長時間形成し続けた。混合座標系において、不安定なグラフになったのは自己拡散係数の原因と同様にエタノールモル比のばらつきが原因である。また、分離座標系において、シクロヘキサンは液液界面には水素結合持続時間を長くする効果があるものの、エタノールのみ領域にはほぼその効果はなかった。

以下の結論を得た。

- 分離座標系の+4/4Q ではシリカガラス固体表面近傍にてエタノール分子が気泡を形成したことから+4/4Q では表面電荷がやや強いということを明らかにした。またエタノール平均配向角分布より、実験結果を非常によく再現しているのは+3/4Q および+4/4Q であったことから実際の現象を最も良く再現できた表面電荷は+3/4Q であると考えられる。
- 混合座標系においてシクロヘキサン存在下でも電荷の偏りが無い+0/4Q では実験結果のエタノール平均配向角を再現できなかったことから、シラノール基とエタノール分子とのプロトンの授受という現象を模擬したモデルの導入が必要であることを再確認した。
- 平均クラスターサイズ分布および ΔZ_g 分布より、シクロヘキサン存在下においても実験で報告されている直鎖状で 100 ~ 200 Å もの長さのクラスターは形成されなかった。したがって、我々はマクロクラスターとはシリカガラス固体表面と垂直方向に長く直鎖状で比較的大きいクラスターが無数に集まったものであることを明らかにした。
- エタノール平均配向角分布および ΔZ_g 分布より、シクロヘキサンは表面電荷をエタノール分子に敏感に感じさせる効果がある。よって、結果的にエタノール分子が z 軸方向に結合するのを促進させる効果があり、エタノール単成分中のエタノールクラスターよりも z 軸方向に若干長いクラスターを形成する。
- 自己拡散係数および水素結合持続時間といった物理量は、シリカガラス固体表面の電荷およびエタノールモル比に強く依存し、その二つの相乗効果により特異的な物性を示すことを明らかにした。
- 分離座標系は十分に平衡状態には達しているとは言えないが、表面電荷の強い系では平衡状態においてシクロヘキサン分子がシリカガラス固体表面近傍まで到達し、混合座標系の熱力学的平衡状態とほぼ同じ熱力学平衡状態になると考えられる。しかし、密度分布からわかるように、表面電荷の弱い系では強い系と比べて混ざり合うのに非常に時間がかかる。

3.4.4 研究成果の今後期待される効果

本研究においてエタノールマクロクラスターの特異的な構造および物性を明らかにしたことによって摩擦、潤滑の精密制御を可能にするのに大いに役立つと考えている。また、本研究によって様々な表面電荷をもったシリカガラス固体表面を提案したが、実際にそれを作ることができれば、様々な物理量の制御が可能となり、摩擦、潤滑の精密制御が期待できる。

4 研究参加者

①「評価・制御」グループ(固-液界面の液体のナノ構造形成評価と制御の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
栗原 和枝	東北大学多元物質科学研究所	教授	総括および「固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発など」	平成14年11月～平成20年3月
秋山 公男	東北大多元研	准教授	「固-液界面の分子マクロクラスターのダイナミクス」	平成14年11月～平成20年3月
宮原 隆	東北大多元研	助手	「固-液界面の分子マクロクラスターのその場重合」	平成14年11月～平成16年3月
水上 雅史	東北大多元研	助教	「ナノ」微細空間の液体の新規評価法の開発と応用」	平成14年11月～平成20年3月
Jozsef Feher	東北大多元研	助手	「微細空間の液体の新規評価法の開発」	平成15年4月～平成17年3月
佐久間 博	東北大多元研	助教	「微細空間の液体の特性評価」	平成17年4月～平成20年3月
Guolum Zhong	東北大多元研	COE 博士研究員	「分子マクロクラスターの化学的研究」	平成15年7月～平成16年8月
遠藤 聡	東北大多元研	CREST 研究員	「固-液界面の液体の新規ナノ評価法の開発」	平成15年4月～平成19年3月
Paul Fitzgerald	東北大多元研	CREST 研究員	「固-液界面の分子組織体の機能化の研究」	平成16年4月～平成17年4月
佐久間 博	東北大多元研	CREST 研究員	「微細空間の液体の特性評価」	平成16年4月～平成17年3月
張 莉	東北大多元研	CREST 研究員	「固-液界面の分子マクロクラスターのその場重合」	平成18年1月～平成19年10月
Uddin Md. Hemayet	東北大多元研	CREST 研究員	「微細空間の液体の特性評価」	平成19年6月～平成20年3月
鈴木 伸	東北大多元研	CREST 技術員	「微細空間の液体の特性評価」	平成17年4月～平成20年3月
石島 美弥	東北大多元研	CREST 技術員	「分子マクロクラスターの物性評価」	平成18年11月～平成20年3月
鈴木 武博	東北大多元研	博士課程後期3年	「タンパク質表面の相互作用の研究」	平成14年11月～平成17年3月
George Marinov	東北大多元研	博士課程後期3年	「生体分子間相互作用の研究」	平成14年11月～平成16年9月

Neval Yilmaz	東北大多元研	博士課程 後期3年	「固-液界面の分子マ クロクラスターの研 究」	平成15年10月～ 平成19年3月
中川 泰宏	東北大多元研	博士課程 前期2年	「固-液界面の分子マ クロクラスターの研 究」	平成14年11月～ 平成16年3月
清水 裕一郎	東北大多元研	博士課程 前期2年	「生体分子間相互作用 の研究」	平成14年11月～ 平成16年3月
水野 裕保	東北大多元研	博士課程 前期2年	「微細空間の液体の特 性評価」	平成15年4月～ 平成17年3月
福地 功	東北大多元研	博士課程 前期2年	「分子マクロクラス ターの重合と評価法の開 発」	平成15年4月～ 平成17年3月
阿久津 高志	東北大多元研	博士課程 前期2年	「微細空間の液体の特 性評価」	平成16年4月～ 平成18年3月
細浦 宇敏	東北大多元研	博士課程 前期2年	「分子マクロクラス ターの物性評価」	平成16年4月～ 平成18年3月
山口 隆広	東北大多元研	博士課程 前期2年	「生体分子間相互作用の 研究」	平成16年4月～ 平成18年3月
新澤 達朗	東北大多元研	博士課程 前期2年	「分子マクロクラス ターを利用した材料創 成」	平成17年4月～ 平成19年3月
渡邊 純一	東北大多元研	博士課程 前期2年	「微細空間の液体の特 性評価」	平成17年4月～ 平成19年3月
中田 良樹	東北大多元研	博士課程 前期2年	「生体分子間相互作用 の研究」	平成18年4月～ 平成20年3月
福士 大輔	東北大多元研	博士課程 前期2年	「微細空間の液体の新 規評価法の開発」	平成18年4月～ 平成20年3月
小石川 靖	東北大多元研	博士課程 前期2年	「微細空間の液体の特 性評価」	平成18年4月～ 平成20年3月
小林 篤史	東北大多元研	博士課程 前期1年	「分子マクロクラス ターの物性評価」	平成19年4月～ 平成20年3月
小西 基	東北大多元研	博士課程 前期1年	「生体分子間相互作用 の研究」	平成19年4月～ 平成20年3月
川井 宏支	東北大多元研	研究員	「不透明試料に対する ナノズリ共振測定法の 開発」	平成14年11月～ 平成15年4月
八重嶋早枝子	東北大多元研	研究補助 員		平成15年4月～ 平成15年8月
三浦 明美	東北大多元研	研究補助 員		平成15年8月～ 平成19年3月

②「理論」グループ(界面分子マクロクラスターの生成機構の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
泰岡 顕治	慶應義塾大学	准教授	「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」	平成14年11月～平成20年3月
安藤 嘉倫	慶應義塾大学	博士課程後期3年	「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」	平成14年11月～平成18年8月
古谷 真寿	慶應義塾大学	博士課程前期2年	「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」	平成17年10月～平成20年3月
倉橋 健之	慶應義塾大学	博士課程前期2年	「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」	平成17年10月～平成20年3月

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
張 莉 (中国科学アカデミー、博士研究員)	東北大多元研にて分子組織膜に関するセミナーを行って頂き、研究交流を図る為。	東北大学多元研	平成17年10月9日-11日
Raj Rajagopalan (National University of Singapore, Professor)	International Mini-Symposium on Surface Forces に参加し、当チームの課題研究についての成果の紹介、討論及び研究室見学の為。	東北大多元研、松島センチュリーホテル	平成19年3月1日-6日
Gerald Pollack (Washington University, Professor)			平成19年3月4日-7日
Roger Horn (University of South Australia, Professor)			平成19年3月4日-7日
Ludmila Boinovich (A. F. Frumkin Institute of Physical Chemistry, Professor)			平成19年3月4日-7日
William Ducker (The University of Melbourne, Professor)			平成19年3月4日-7日
古川 一暁 (NTT 物性科学基礎研究所、主任研究員)			平成19年3月5日-6日
出口 茂 (海洋研究開発機構、極限環境生物圏研究センター、グループリーダー)			平成19年3月5日-6日

吉川 研一 (京都大学、教授)			平成19年3月 5日-6日
山田 真爾 (花王(株)構造解析センター)			平成19年3月 5日-6日
Jacob N. Israelachvili (University of California, Santa Barbara, Professor)	Lecture Series on Surface Forces 1で表 面力に関する成果の 紹介、討論及び研究室 見学の為。	東北大多元研	平成19年9月 5日-7日
滝本 淳一 (山形大学、教授)			平成19年9月 5日-7日
Dennis C. Prieve (Carnegie Mellon University, Professor)	Lecture Series on Surface Forces 2で表 面力に関する成果の 紹介、討論及び研究室 見学の為。	東北大多元研	平成19年9月 17日-18日
Scott A. Edwards (The University of Melbourne, Post-doctoral Fellow)			平成19年9月 16日-18日
Derek Y. C. Chan (The University of Melbourne, Professor)			平成19年9月 16日-19日
Thomas W. Healy (The University of Melbourne, Professor)	Lecture Series on Surface Forces 3で表 面力に関する成果の 紹介、討論及び研究室 見学の為。	東北大多元研	平成19年9月 24日-27日
Nobuo Maeda (The University of Melbourne, Research Associate)			平成19年9月 24日-26日

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌1件、国際誌30件)

<<国際誌>>

- 1) K. Kurihara, Y. Nakagawa and M. Mizukami, "Hydrogen-bonded Macrocluster Formation of Ethylene Glycol on Silica Surfaces in Ethylene Glycol-Cyclohexane Binary Liquids", *Chem. Lett.*, **32**, 84-85 (2003).
- 2) M. Mizukami and K. Kurihara, "Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of 1-Propanol and 2-Propanol on Silica Surfaces", *Aust. J. Chem.*, **56**, 1071-1080 (2003).
- 3) K. Kurihara and C. Dushkin, "Nanorheology and Nanotribology of Thin Glycerol Films Investigated by a Resonance Method", *Nanoscience & Nanotechnology*, **3**, 181-183 (2003).
- 4) T. Miyahara and K. Kurihara, "Electroconductive Langmuir-Blodgett Films Containing Carotenoid Amphiphile for Sugar Recognition" *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5684-5685, (2004).
- 5) M. Mizukami and K. Kurihara, "Shear Resonance Measurement on Structuring of Liquids Confined between Mica Surfaces", *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **128**, 105-106 (2004).
- 6) T. Miyahara and K. Kurihara, "Electroconductive Langmuir-Blodgett Films Containing Carotenoid Amphiphile for Sugar Recognition", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(18), 5684-5685 (2004).
- 7) Y. Kobori, T. Yago, K. Akiyama, S. T.-Kubota, H. Sato, F. Hirata, Norris, J. R., Jr., "Superexchange Electron Tunneling Mediated by Solvent Molecules: Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Study on Electronic Coupling in Solvent-Separated Radical Ion Pairs", *J. Phys. Chem. B.*, **108**(29), 10226-10240 (2004).
- 8) S. T.-Kubota, K. Zikihara, T. Yago, Y. Kobori, and K. Akiyama, "Control of the Sign of Exchange Interactions in Solvent-Separated Radical Ion Pairs", *Appl. Magn. Reson.*, **26**

- (1-2), 145-154 (2004).
- 9) T. Suzuki, T.-W. Zhang, T. Koyama, D. Y. Sasaki, K. Kurihara (Tohoku University¹, Sandia National Lab. ²), "Direct Observation of Specific Interaction between Enzyme-substrate Complexes Using Colloidal Probe Atomic Force Microscopy", *Chem. Lett.*, **33**(5), 536-537 (2004).
 - 10) G. Zhong, M. Mizukami, I. Fukuchi, T. Miyahara, K. Kurihara, "Preparation of Nano-films by in situ Polymerization of Hydrogen-bonded Macroclusters of N-isopropylacrylamide on Silica Surfaces", *Chem. Lett.*, **34**(2), 228-229 (2005).
 - 11) K. Akiyama, S. Hashimoto, S. Tojo, T. Ikoma, S. T.-Kubota, and T. Majima, "Study of Anisotropic Interfacial Electron Transfer Across a Semiconductor/Solution Interface by Time-Resolved EPR Spectroscopy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3591-3594 (2005).
 - 12) Y. Nakagawa, S. Endoh, M. Mizukami and K. Kurihara, "Ethanol Macroclusters Adsorbed on Glass Spheres in Ethanol/Cyclohexane Binary Liquids Studied by ¹H-NMR Spectroscopy", *Trans. MRS-J*, **30**(3), 667-670 (2005).
 - 13) M. Mizukami, Y. Nakagawa and K. Kurihara, "Surface Induced Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of Methanol on Silica Surfaces", *Langmuir*, **21**, 9402-9405 (2005).
 - 14) T. Ikoma, K. Akiyama, and S. T.-Kubota, "Carrier Generation in Photoconductive Poly(N-vinylcarbazole) as Revealed by Multifrequency Time-resolved ESR", *Phys. Rev.*, **71**(15), 195206 (2005).
 - 15) F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, S. T.-Kubota, "Spin Dynamic Study on the Electric Field Dependence of Carrier Generation", *J. Phys. Chem. B.*, **109**(15), 7208-7213 (2005)
 - 16) F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, and S. T.-Kubota, "Carrier Generation Process on Photoconductive Polymer Films as Studied by Magnetic Field Effects on the Charge-Transfer Fluorescence and Photocurrent", *J. Phys. Chem. B*, **109**(18), 707-8717 (2005).
 - 17) T. Ogiwara, T. Ikoma, K. Akiyama, S. T.-Kubota, "Spin Dynamics of Carrier Generation in a Photoconductive C₆₀-Doped Poly(N-vinylcarbazole) Film", *Chem. Phys. Lett.*, **411**(4-6), 378-383 (2005).
 - 18) Y. Andoh and K. Yasuoka, "Two-Dimensional Supercritical Behavior of an Ethanol Monolayer: A Molecular Dynamics Study", *Langmuir*, **21** (23), 10885 (2005).
 - 19) S. Endoh, K. Kurihara, "Ethanol Macrocluster Formation on Gold Substrate Modified with Mercapto Alcohol", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, **1B** : 502-504 (2006).
 - 20) H. Sakuma, Kenshiro Otsuki, and K. Kurihara, "Viscosity and lubricity of aqueous NaCl solution confined between mica surfaces studied by shear resonance measurement", *Phy. Rev. Lett.*, **96**, 046104 (2006).
 - 21) M. Mizukami and K. Kurihara, "Macrocluster Formation of Alcohol on Silica Surface in Cyclohexane: Analysis of Interfacial Energy between Adsorption Layer and Bulk Solution", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **4**, 244-248 (2006).
 - 22) T. Suzuki, T.-W. Zhang, T. Koyama, D. Y. Sasaki and K. Kurihara, "Direct Observation of Substrate-Enzyme Complexation By Surface Force Measurement", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15209-15214, (2006).
 - 23) Y. Andoh, K. Yasuoka, "Hydrogen-bonded clusters on the vapor/ethanol-aqueous-solution", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23264 (2006).
 - 24) N. Yilmaz, M. Mizukami and K. Kurihara, "Molecular Macrocluster Formation on Silica Surface in Phenol-Cyclohexane Mixture", *Langmuir*, **23**, 6070-6075 (2007).
 - 25) Y. Kayano, H. Sakuma and K. Kurihara, "Effect of Water on Nano-rheology of Dioctylphthalate Confined between Surfaces Coated with Long Alkyl Chains", *Trans. MRS-J*, **32**(2), 367-370(2007).
 - 26) K. Kurihara and M. Mizukami, "Hydrogen Bonded Molecular Macrocluster Formation on Silica Surfaces in Non-Polar Solvents", *Rep. Inst. Fluid Science*, **19**, 103-106 (2007).
 - 27) Y. Kayano, H. Sakuma and K. Kurihara, "Nano-rheology of Dioctylphthalate Confined between Surfaces Coated with Long Alkyl Chains", *Langmuir*, **23**, 8365-8370 (2007).
 - 28) Y. Andoh, K. Yasuoka, "Molecular Understanding of Dynamical Properties of the Vapor/Ethanol-Aqueous-Solution Interface", *Molec. Simul.*, **33**, 139 (2007).
 - 29) Y. Andoh, K. Kurahashi, H. Sakuma, K. Yasuoka and K. Kurihara, "Anisotropic Molecular

Clustering in Liquid Ethanol Induced by a Charged Fully Hydroxylated Silicon Dioxide (SiO₂) Surface”, *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 253–257 (2007).

- 30) T. Suzuki, T. Koyama and K. Kurihara, “Selectivity in Substrate-Enzyme Complexation Studied by Surface Forces Measurement”, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 107-112 (2008).

<<国内誌>>

- 1) 黒澤進、水上雅史、佐藤久夫、野澤純、辻本恵一、栗原和枝、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡による NaCl 水溶液中のモンモリロナイト粒子の相互作用力の測定」日本原子力学会和文論文誌、第 5 巻、3 号、251-256、(2006)

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

- 1) 宮原隆、栗原和枝、”表面の化学 第 6 章 表面力直接測定による表面キャラクターゼーション”、「解析・改質」、日本接着学会、日刊工業新聞社事業出版部 (2003)
- 2) 栗原和枝、“第 3 部応用編 5.11 表面力(固-液界面のナノ構造と相互作用)”、「ナノテクノロジー大事典」、株式会社工業調査会 (2003)
- 3) 栗原和枝、「放射光科学入門」、東北大学出版会 (2004)
- 4) 栗原和枝、「化学便覧 基礎編 改訂 5 版」8.1.2 表面力 II-87~89、丸善 (2004)
- 5) 栗原和枝、“1. 4 ナノ組織界面に作用する力”、「超分子科学」、株式会社化学同人 (2004)
- 6) 栗原和枝、先端化学シリーズVI「8 章 固-液界面の液体の挙動を分子レベルで見る」、丸善 (2004)
- 7) 栗原和枝、“散歩道：分子の間に働く力をバネばかりで測る”「学術月報」(独立行政法人 日本学術振興会) **57(2)** 通巻第 711 号 (2004)
- 8) 鈴木武博、栗原和枝、“第 I 編 基礎編 / 第 10 章 固液界面の基礎 / 第 2 節コロイド / 1.分子間力, 粒子間力, 凝集”、「新訂版・表面科学の基礎と応用」、エヌ・ティー・エス、pp.311-316 (2004)
- 9) 栗原和枝、“第 I 編 基礎編 / 第 10 章 固液界面の基礎 / 第 2 節コロイド / 2. 表面力”、「新訂版・表面科学の基礎と応用」、エヌ・ティー・エス、pp.317-320 (2004)
- 10) 栗原和枝、「高分子薄膜の表面力測定」高分子 53 巻 7 月号、(高分子学会) pp.478-481 (2004)
- 11) 栗原和枝、“表面力測定装置”、「化学」**59(11)**、pp.52-53 (2004)
- 12) 遠藤聡、栗原和枝、“界面・表面解析”、「ナノコンポジットマテリアル」、フロンティア出版刊、pp.298-303 (2005)
- 13) 栗原和枝、水上雅史、“表面力”、「ナノマテリアルハンドブック」、エヌ・ティ・エス、pp.75-81 (2005)
- 14) 栗原和枝、“界面・油化学”、「第 2 版標準化学用語事典」、丸善株式会社 (2005)
- 15) 栗原和枝、“固-液界面の分子膜”、「化学と工業」、**58(10)**、pp.1177-1180 (2005)
- 16) 栗原和枝、栗原研究室、“液体薄膜に作用する力と安定性の測定”、「応用界面・コロイド化学ハンドブック」、エヌ・ティ・エス、pp.948-966 (2006)
- 17) 栗原和枝、“表面力測定”、「ナノパーティクルテクノロジーハンドブック」、日刊工業新聞社、pp.137-139 (2006)
- 18) 栗原和枝、“表面張力, 接触角, 表面力測定”、第 5 版 実験化学講座 24“表面・界面”、丸善株式会社、pp.327-340 (2007)
- 19) 栗原和枝、“集団的ナノ構築”、「ナノテクのための化学・材料入門」ナノテクノロジー入門シリーズ II、共立出版、pp.129-142 (2007)
- 20) 栗原和枝、“素描 躍進するバイオ高分子”、「高分子」**56(4)**、177 (2007)
- 21) 栗原和枝、“表面力測定の最近の展開：固-液界面の液体”、「高分子」**57(2)**、pp.91-95 (2008)

(3)学会発表 (国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 39 件、国際会議 34 件)

<<国際会議>>

1. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Nanostructuring of Liquids at the Solid-Liquid Interfaces", Australian Colloid and Interface Symposium (ACIS2003), Sydney, Australia, 2003/2/16-19.
2. K. Kurihara, M. Mizukami and Y. Nakagawa (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Synchronization in Structuring of Liquids at the Solid-Liquid Interfaces", The 2nd International Symposium on Molecular Synchronization for Design of Materials System, Tolyo, Japan, 2003/7/18-19.
3. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Nanostructuring of Liquids on the Solid Surfaces and in the Confined Space", The 11th International Symposium on Advanced Materials (ISAM 2004), Tokyo, Japan, 2004/3/8
4. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Hydrogen Bonded Macrocluster Formation and In-Situ Polymerization at the Solid-Liquid Interface", International Symposium on Polymer Physics, PP2004, Dali, China, 2004/6/4.
5. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Direct Demonstration of Specific Interactions in Biological Systems: DNA-Protein Interactions and Enzyme Reactions", OUMS'04: Osaka University Macromolecular Symposium on Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions, Osaka, Japan, 2004/7/14.
6. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Structuring of liquids confined in nano-space", The 5th France-Japan Workshop on Nanomaterials, Bordeaux, France, 2004/10/12.
7. M. Mizukami (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Hydrogen bonded molecular macroclusters formed on silica surfaces in non-polar solvents" The 5th France-Japan Workshop on Nanomaterials, Bordeaux, France, 2004/10/13.
8. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Hydrogen Bonded Macrocluster Formation at the Solid-Liquid Interface", 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Clarkson University and Center for Advanced Materials, U.S.A, 2005/6/14.
9. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Resonance Shear Measurement for Studying Confined Liquids between Solid Surfaces", LB11 The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, 2005/6/30.
10. K. Kurihara, M. Mizukami, S. Endo (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Structuring of Liquids Confined in Nano-Space", Interuniversity Consortium, Chemistry for Environment, University Ca' Foscari, Italy, 2005/8/26.
11. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Structuring Liquids at the Solid-Liquid Interfaces", International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama, Japan, 2005/11/14.
12. M. Mizukami (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Surface Induced Organization of Liquids: Hydrogen-Bonded Molecular Macroclusters" BINDEC2005, Osaka, Japan, 2005/11/14-17.
13. H. Sakuma, M. Mizukami and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Shear Resonance Measurement on Liquids Confined between Non-transparent Substrates", 8th Japan-Australia Colloid and Interface Science Gakkai, Sydney, Australia, 2005/11/28.
14. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Structuring of Liquids Confined at the Solid-Liquid Interface", PACIFICHEM 2005, Hawaii, U.S.A., 2005/12/17.
15. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Direct Demonstration of Specific Interactions in Biological Systems: DNA-protein interactions and enzyme reaction", PACIFICHEM 2005, Hawaii, U.S.A., 2005/12/20.

16. S. Endoh and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Ethanol Macrocluster Formation on Gold Surfaces Modified with Hydrogen-Bonding Functional Groups”, The Sixth France-Japan Workshop on Nanomaterials, Sapporo, Japan, 2006/3/8.
17. K. Kurihara, T. Suzuki, T.-W. Zhang and T. Koyama (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Direct Observation of Substrate-Enzyme Complexation by Surface Forces Measurement”, The Sixth France-Japan Workshop on Nanomaterials, Sapporo, Japan, 2006/3/8.
18. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Resonance shear measurement of confined liquids”, International Symposium on Polymer Physics, Suzhou (China), 2006/6/1-5.
19. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Resonance shear measurement Study of Confined Liquids between Solid Surfaces”, XIIIth Surface Forces International Conference, Moscow, Russia, 2006/6/28-7/4.
20. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Enzyme Reaction Studied by Surface Forces Measurement”, 20th Conference of the European Colloid and Interface Society and 18th European Chemistry at Interfaces Conference, Budapest, Hungary, 2006/9/17-22.
21. M. Furuya¹, Y. Andoh¹, K. Yasuoka^{1,3} and K. Kurihara^{2,3} (Keio Univ.¹, Tohoku Univ. IMRAM², CREST-JST³), “Variation for Microscopic Structure of Ethanol/Cyclohexane Binary Liquid With Mole Fraction and Molecular Description of Self-Diffusion Coefficient of Ethanol”, International Workshop MSSMBS'06 "Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences", Dubna, Russia, 2006/9.
22. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Direct Demonstration of Specific Interactions in Biological Systems by Colloidal Probe Atomic Force Microscopy”, 12th International Conference on Surface and Colloid Science, Beijing, China, 2006/10/15-20.
23. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Direct Demonstration of Specific Interactions in Biological Systems”, Fourth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE4), Tokyo, Japan, 2007/3/14-16.
24. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Hydrogen Bonded Molecular Macroclusters at the Solid-Liquid Interface”, 11th National Symposium on Colloid and Interface Chemistry, Fuzhou, China, 2007/7/23-28.
25. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Nanorheology and Nanotribology of Liquids Confined between Solid” ICYS-ICMR Summer School on Nanomaterials 2007, Tsukuba, Japan, 2007/7/23-28.
26. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Hydrogen Bonded Macrocluster Formation at the Solid-Liquid Interfaces”, 12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes, Fukuoka, Japan, 2007/8/27-31.
27. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Aqueous Electrolytes Confined between Mica Surfaces Studied by Resonance Shear Measurement”, International Conference on Science of Friction, Irigo, Japan, 2007/9/9-13.
28. M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Resonance Shear Study on Liquid Crystal (6CB) Confined between Mica Surface”, International Conference on Science of Friction, Irigo, Japan, 2007/9/9-13.
29. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Structures and Properties of Liquid Nano-Films Confined between Solid Surfaces”, 7th France-Japan Workshop on Nanosciences and Nanomaterials, Strasbourg, France, 2007/10/24-26.
30. H. Sakuma, S. Suzuki, S. Watanabe, and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Resonance Shear Measurements of Hydrated Li⁺, Na⁺, Cs⁺ Ions Confined between Mica Surfaces”, 7th France-Japan Workshop on Nanosciences and Nanomaterials, Strasbourg, France, 2007/10/24-26.
31. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Nano- and Macro-Rheology of

Particles Modified with Long Alkyl Chains in DOP”, 16th Seminar and 3rd General Meeting of JSPS-CTS, Kyoto, Japan, 2008/1/28-29.

32. A. Kobayashi, M. Mizukammi, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Adsorption of Water on Silica Surface in Cyclohexane Studied by Colloidal Probe Atomic Force Microscopy and Sum Frequency Generation Spectroscopy”, 26th Australian Colloid and Surface Chemistry Student Conference, Warrnambool, Australia, 2008/2/4-8.
33. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Nanorheology and Nanotribology of Liquids Confined between Solid Surfaces”, NU-UM Joint Symposium on Supramacromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century, Nagoya, Japan, 2008/3/10-11.
34. K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), “Nanorheology and Nanotribology of Liquids Confined between Solid Surfaces”, IMCE Kyushu University-UK-IMRAM Tohoku University 2nd Joint Workshop, Sendai, Japan, 2008/3/10-11.

<<国内会議>>

- 1) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面の液体のナノ構造を表面力測定から見る (招待講演)」、第 19 回化学反応討論会、仙台 (宮城)、2003/6/11-13
- 2) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「表面力測定はナノテクを先導する (招待講演)」、第 50 回高分子夏季大学、松島 (宮城)、2003/7/16-18
- 3) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「微細空間の液体の構造化の直接測定 (招待講演)」、日本分析化学会第 52 年会、宮城教育大学 (宮城)、2003/9/24
- 4) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「タンパク質の係る分子認識の直接測定 (招待講演)」、第 3 回バイオナノ研究会、仙台 (宮城)、2003/10/27
- 5) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面付近での液晶分子の配向構造化のナノ評価 (招待講演)」、2003 年液晶物理・物性フォーラム研究会、大阪工業大学 (大阪)、2003/11/18
- 6) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「Nanostructuring of Liquids at the Solid-Liquid Interface (招待講演)」、北大電子研セミナー、北海道大学 (北海道)、2003/11/28
- 7) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面の液体のナノ構造の直接評価 (招待講演)」、多元ナノ材料研究センターシンポジウム、東北大学 (宮城)、2004/1/13
- 8) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「微細ナノ空間中での液体の構造化 (招待講演)」、第 12 回有機結晶シンポジウム、関西学院大学 (兵庫)、2004/3/28
- 9) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定による液体薄膜のナノレオロジー・ナノトライボロジー評価 (招待講演)」、第 42 回高分子材料自由討論会、東京、2004/7/6
- 10) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面における水素結合による分子マクロクラスタの生成 (招待講演)」、平成 16 年度日本分光学会秋季講演会・シンポジウム、仙台 (宮城)、2004/11/5
- 11) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面の液体のナノ構造形成」、ナノ学会第 3 回大会、仙台 (宮城)、2005/5/10
- 12) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面間に働く力と構造・機能」、日本化学会「第 21 回現代コロイド・界面化学基礎講座」、東京、2005/5/11
- 13) 水上雅史 (東北大多元研, CREST-JST)「固-液界面に形成される新規分子組織体—水素結合分子マクロクラスター—」第 112 回東海高分子研究会講演会、名古屋工業大学 (名古屋)、2005/6/25
- 14) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面において水素結合により形成する分子マクロクラスター」、分子研研究会「多様な水素結合系と量子効果」、岡崎 (愛知)、2005/7/8
- 15) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固体表面の液体マクロクラスターの形成とナノコーティング」、第 45 回電気化学セミナー「ナノ材料と電気化学—ナノ空間構築による反応制御を目指して—」、大阪、2005/7/22

- 16) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定 —表面間に挟まれた液体の粘性・摩擦・潤滑特性の測定—」、JST ナノ計測ワークショップ、静岡、2005/8/11
- 17) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面に誘起される分子の組織化構造：水素結合マクロクラスター」、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会、宇都宮、2005/9/8
- 18) Paul A. Fitzgerald、栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「対イオンモノマーをもつ界面活性剤が固-液界面において形成するナノ構造とその重合安定化」、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会、宇都宮、2005/9/9
- 19) 秋山公男 (東北大多元研, CREST-JST)、「DNA 二重鎖を介した電荷輸送」、平成 17 年度化学系学協会東北大会、仙台、2005/9/24
- 20) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面の液体の構造形成」、平成 17 年度化学系学協会東北大会、仙台、2005/9/25
- 21) 水上雅史 (東北大多元研, CREST-JST)、「水素結合により固-液界面に形成される分子マクロクラスター」、第二回東北地区活性化若手セミナー、宮城、2006/3/18
- 22) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「生体分子の相互作用の直接測定：生体機能の素過程を見る」、2006 年(平成 18 年)春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会、東京、2006/3/25
- 23) 秋山公男 (東北大多元研, CREST-JST)、「DNA 電荷輸送過程のスピンドYNAMIX」、日本化学会第 86 回春季年会、船橋、2006/3/27
- 24) 栗原和枝、高原淳* (東北大多元研, CREST-JST、九大先導研*)、「界面の機能・物性・評価法・理論 -Introductory Remarks-」、第 54 回高分子討論会、山形大学、2005/9/25
- 25) 栗原和枝 (東北大多元研)、「生体分子の相互作用の直接測定：生体機能の素過程を見る」、第 53 回応用物理学関係連合講演会、武蔵工業大学、2006/3/22-26
- 26) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「共振ずり測定により見る微細空間の液体ナノレオロジー及びナノトライボロジー特性」、「ナノトライボロジー」ミーティング、青山学院大学、2006/4/25
- 27) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面に働く力と構造・機能」、第 22 回現代コロイド・界面化学基礎講座、日本化学会、2006/5/17
- 28) 水上雅史 (東北大多元研, CREST-JST)、「共振ずり測定によるナノ空間に閉じ込められた液体の特性評価」第二回摩擦、トライボロジー、ダイナミックス若手夏の学校 (電気通信大学) 2006/9/8
- 29) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「共振ずり測定によるナノレオロジー・ナノトライボロジーと材料評価への応用」、高分子学会東北支部会員増強講演会、東北大、2006/12/14
- 30) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「束縛液体の摩擦の素過程と制御」、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島)、2007/3/18-21
- 31) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面の分子膜」、日本化学会第 87 春季年会 (2007)、関西大学 (大阪)、2007/3/25
- 32) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面現象のナノ計測から生まれる材料設計の新しい指針」、ナノ粒子研究会 第 39 回講演会、航空会館 (東京)、2007/5/11
- 33) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面に働く力と構造・機能」、第 23 回現代コロイド・界面化学基礎講座、化学会館 (東京)、2007/5/17
- 34) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「微細空間における液体の構造とナノレオロジー・ナノトライボロジー特性評価」、女性研究者が手がける有機・高分子材料科学、Spring-8 普及棟中講堂 (兵庫)、2007/6/1
- 35) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「固-液界面の液体のナノ構造とダイナミクス」、平成 19 年度飯綱・サイエンスサマー道場「ソフトマテリアルとナノ科学」、飯綱高原 (長野)、2007/8/18
- 36) 栗原和枝 (東北大多元研, CREST-JST)、「界面現象のナノ計測から生まれる材料設計」第 2 回「連携ラボ」公開シンポジウム、つくば、2007/8/21
- 37) 栗原和枝 (東北大多元研)、「微細空間の液体のナノレオロジー、ナノトライボロジ

- 一)、日本接着学会東北支部講演会 2007、山形大学、2007/11/2
- 38) 栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「固—液界面の液体のナノ構造形成評価」、グローバル COE セミナー、名古屋大学、2007/11/30
- 39) 栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「共振ずり測定による機能材料のナノレオロジー/トライボロジー評価」理研シンポジウム第 11 回生体分子の化学、理化学研究所、2008/1/25

② 口頭発表 (国内会議 85 件、国際会議 22 件)

<<国際会議>>

- 1) K. Kurihara, K. Mori, T. Haraszti and M. Mizukami (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Resonance Shear Measurement of Liquids and Liquid Crystals Confined between Mica Surfaces”, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Foz do Iguacu, Brazil, 2003/9/15-19.
- 2) M. Mizukami, M. Moteki and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of Alcohol on Silica Surface in Cyclohexane”, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Foz do Iguacu, Brazil, 2003/9/15-19.
- 3) K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Nanostructuring of Liquids at the Solid-Liquid Interfaces”, International Symposium on the Novel Nanomaterials, Osaka, Japan, 2004/1/21.
- 4) G. Zhong, M. Mizukami, T. Miyahara, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Hydrogen-Bonded Macrocluster *N*-isopropylacrylamide on Silica Surface and its Photopolymerization”, International Symposium on Polymer Physics, PP2004, Dali, China, 2004/6/2.
- 5) K. Kurihara^{1,3}, S. Hayashi¹, T. Abe¹, N. Higashi², M. Niwa² (Tohoku Univ., IMRAM¹, Doshisha Univ.², CREST-JST³) “Structures and Interactions of Polyelectrolyte Brushes Studied by Surface Forces Measurement”, OUMS’04: Osaka University Macromolecular Symposium on Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions, Osaka, Japan, 2004/7/13.
- 6) Y. Andoh and K. Yasuoka (Keio Univ., CREST-JST) “Dependency of Adsorption and Desorption Probabilities on Two-Dimensional States of Adsorbed Monolayer” 14th International Conference on the Properties of Water and Steam (14th ICPWS), Kyoto, Japan, 2004/8/30.
- 7) K. Kurihara, M. Mizukami, J. Feher, H. Sakuma, H. Mizuno (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Resonance Shear Measurement for Studying Confined Liquids”, 日本化学会 コロイドおよび界面化学部会: The 2004 Japan-Australia International Symposium, Yamaguchi, Japan, 2004/9/9.
- 8) P. FitzGerald, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM) “In-Situ Polymerization of Surfactant Structures at Solid Interfaces”, 日本化学会 コロイドおよび界面化学部会: The 2004 Japan-Australia International Symposium, Yamaguchi, Japan, 2004/9/11.
- 9) J. Feher, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Resonance Shear Study of Traction Oil-Model Compounds”, 日本化学会 コロイドおよび界面化学部会: The 2004 Japan-Australia International Symposium, Yamaguchi, Japan, 2004/9/11
- 10) K. Akiyama^{1,2}, T. Ikoma¹, and S. T.-Kubota¹ (Tohoku Univ. IMRAM¹, CREST-JST²) “Spin Correlated Radical Pair in the Synthetic Hairpin DNA”, 10th Sendai Symposium on Advanced EPR, 2004/10/8.
- 11) Y. Kobori¹, S. Yamaguchi², K. Akiyama^{2,5}, S. T.-Kubota², H. Imahori³, S. Fukuzumi⁴ and J. R. Norris Jr.¹ (Univ. of Chicago¹, Tohoku University², Kyoto Univ.³, Osaka Univ.⁴, CREST-JST⁵) “Characterizing Primary Charge-Recombination in an Artificial Photosynthetic Reaction Center” 10th Sendai Symposium on Advanced EPR, Sendai, Japan, 2004/10/9.
- 12) K. Akiyama^{1,3}, K. Kawai², T. Takada², T. Ikoma¹, S. T.-Kubota¹, T. Majima² (Tohoku Univ.

- IMRAM¹, Osaka Univ.², CREST-JST³) “Spin Correlated Radical Pair in the Synthetic Hairpin DNA” 2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Korea, 2004/11/20.
- 13) P. Fitzgerald, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Photo-Polymerisation of Surfactant Structures at Solid Interfaces” Australian Colloid and Interface Symposium, Sydney, 2005/2/16.
 - 14) Y. Andoh, K. Yasuoka (Keio Univ., CREST-JST) “Molecular dynamics study of ethanol monolayer: 2D percolation transition and its influence on macroscopic properties”, 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Netherlands, 2005/7/4.
 - 15) Y. Andoh, S. Enomoto, K. Yasuoka (Keio Univ., CREST-JST) “Microscopic Structural Transition in Ethanol/Cyclohexane Binary Liquid with Molar Fraction and its Influence on Macroscopic Properties”, Eighth U.S. National Congress on Computational Mechanics(USNCCM8), U.S.A, 2005/7/25.
 - 16) M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Long Range Attraction between Hydrogen-Bonded Molecular Macroclusters Formed on Silica Surfaces”, 8th Japan-Australia Colloid and Interface Science Gakkai, Sydney, Australia, 2005/11/28.
 - 17) S. Endo and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Ethanol Macrocluster formation on Gold Surfaces Modified with Hydrogen-Bonding Functional Groups”, The Sixth France-Japan workshop on Nanomaterials, Sapporo, Japan, 2006/3/6-8.
 - 18) Y. Andoh¹, K. Kurahashi¹, H. Sakuma^{2,3}, K. Yasuoka^{1,3} and K. Kurihara^{2,3} (Keio Univ.¹, Tohoku Univ. IMRAM², CREST-JST³) “Molecular Dynamics Investigation of Ethanol Macrocluster on H-terminated SiO₂ Surface”, 80th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Boulder, Colorado, USA, 2006/6.
 - 19) Y. Kayano, H. Sakuma, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Nano-Rheology of Dioctylphthalate Confined between Surfaces Coated with Long Alkyl Chains”, 12th International Conference on Surface and Colloid Science, Beijing, China, 2006/10/15-20.
 - 20) M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Liquid Structuring induced by Solid Surface: Hydrogen-Bonded Surface Molecular Macrocluster”, ACIS(Australian Colloid and Interface Symposium) 2007, Sydney, Australia, 2007/2/4-8.
 - 21) Y. Kayano, H. Sakuma, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Nanorheology of Dioctylphthalate Confined between Surfaces Modified with Long Hydrocarbon Chains” 2nd Japan-Australia Symposium, Shinshu University, Matsumoto, Japan, 2007/9/19-23.
 - 22) Y. Kayano, H. Sakuma, and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Nanorheology of Dioctyl Phthalate Confined between Surfaces Coated with Long Hydrocarbon Chains”, The 10th Pacific Polymer Conference (PPC10), Kobe, Japan, 2007/12/4-7.

<<国内会議>>

- 1) 中川泰宏、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ベンゼン中でのガラス表面におけるアミドの水素結合性分子マクロクラスター形成評価」、日本化学会第 83 回春季年会、早稲田大（東京）、2003/3/20
- 2) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「液晶ナノ薄膜トライボロジー特性の表面配向依存性」、日本化学会第 83 回春季年会、早稲田大（東京）、2003/3/20
- 3) 鈴木武博、張元偉、古山種俊、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「酵素基質複合体における相互作用力と酵素活性」、日本化学会第 83 回春季年会、早稲田大（東京）、2003/3/18
- 4) 安藤嘉倫、泰岡顕治（慶応大理工、CREST-JST）、「分子動力学シミュレーションによる非平衡吸着現象混合速度モデルの評価」、第 40 回日本伝熱シンポジウム、広島、2003/5/28
- 5) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「液晶ナノ薄膜の配向構造化、トライボロジー特性評価」、第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（愛知）、2003/5/28-30

- 6) 宮原隆、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「二次元分子鋳型法と電気伝導性単分子膜を利用した糖化学センサーの設計」、第 13 回バイオ・高分子シンポジウム東京（上智大学）2003/7/31-8/1
- 7) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ナノ共振ずり測定法によるナノ薄膜の摩擦、粘弾性評価」、第 56 回コロイドおよび界面化学討論会、徳島、2003/9/8-10
- 8) 中川泰宏、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ベンゼン中でのシリカ表面におけるアミドの分子マクロクラスターの形成評価」、第 56 回コロイドおよび界面化学討論会、徳島、2003/9/8-10
- 9) George Marinov, 栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「Effect of the Electrolyte Concentration on the Surface Forces Acting between Layers with Immobilized DNA Oligomers」、繊維学会 2003 秋季研究発表会、東北大学（宮城）、2003/9/29
- 10) 安藤嘉倫、泰岡顕治（慶応大理工、CREST-JST）、「分子動力学シミュレーションによる速度支配型吸着モデルの評価」、第 24 回日本熱物性シンポジウム、岡山、2003/10/8
- 11) George Marinov, 栗原和枝、丹羽政三*、東信行*（東北大多元研、同志社大*、CREST-JST）「Surface Forces Measurement of LB-Deposited Poly(L-glutamic acid) Dense Brush Layers」、高分子学会東北支部発表会、山形、2003/11/21
- 12) 安藤嘉倫、泰岡顕治（慶応大理工、CREST-JST）、「分子動力学計算による気液界面近傍での吸着分子ダイナミクスの解明」、日本機械学会第 16 回計算力学講演会、神戸、2003/11/22
- 13) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「共振刷り測定法による液晶ナノ薄膜の摩擦評価」、第 23 回表面科学講演大会、早稲田大学総合学術情報センター（東京）、2003/11/27
- 14) 水野裕保、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「共振ずり測定を用いた色素／液晶系ナノ薄膜の構造化と安定性」、日本化学会第 84 春季年会関西学院大学（兵庫）、2004/3/28
- 15) 中川泰宏、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ベンゼン中でのシリカ表面におけるアミドの分子マクロクラスターの形成評価」、第 52 回高分子討論会、山口、2003/9/24
- 16) 鈴木武博、張元偉、古山種俊、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「酵素反応中間体における相互作用力の直接評価法」、第 52 回高分子討論会、山口、2003/9/25
- 17) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「表面間に閉じ込められた液晶ナノ薄膜の物性とトライボロジー特性評価」、第 52 回高分子討論会、山口、2003/9/26
- 18) 安藤嘉倫、泰岡顕治（慶応大理工、CREST-JST）、「単分子吸着膜の二次元的状態相と吸着ダイナミクスとの関係」、第 41 回日本伝熱シンポジウム、富山、2004/5.
- 19) 清水裕一郎¹、鈴木武博¹、藤田昌也²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、国立遺伝研²、CREST-JST³）「転写因子タンパク質による DNA 塩基配列認識の直接評価」、第 14 回バイオ・高分子シンポジウム、東京、2004/7/27
- 20) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研）「表面力測定および全反射分光法による表面分子マクロクラスターの研究」、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会、山口、2004/9/9
- 21) 佐久間博^{1,3}、大槻憲四郎²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、東北大理²、CREST-JST³）「マイカ表面に挟まれた NaCl 水溶液のずり共振測定」、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会、山口、2004/9/9
- 22) 中川泰宏、遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）「二成分液体エタノールシクロヘキサン中におけるガラス表面のエタノール吸着層の¹H-NMR」、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会、山口、2004/9/9
- 23) 小堀 康博¹、矢後 友暁²、秋山 公男^{2,5}、手老 省三²、佐藤 啓文³、平田 文男⁴、James R. Norris Jr.¹（シカゴ大化¹・東北大多元研²・京大院工³・分子研⁴、CREST-JST⁵）、「溶媒を介した長距離電子移動」分子構造総合討論会、広島、2004/9/27
- 24) 安藤嘉倫、泰岡顕治（慶応大理工、CREST-JST）、「気液界面に形成されるエタノール単分子吸着膜の二次元的状態相の特定」、第 25 回日本熱物性シンポジウム、長野、2004/10/22

- 25) 中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、手老省三¹、真嶋哲朗²
(東北大多元研¹・大阪大産研²、CREST-JST³)、「二重鎖 DNA 中におけるラジカル対の時間分解 EPR による観測」、光化学討論会、茨城、2004/11/2
- 26) 池田浩¹、野村剛志¹、大島光博¹、秋山公男^{2,4}、Heinz D. Roth³、手老省三²、上田 実¹、宮仕勉 (東北大院理¹・東北大多元研²・Rutgers 大化学³、CREST-JST⁴)、「溶液中の光誘起電子移動およびゼオライトへの吸着に伴うメチレンシクロプロパンの分岐反応：Distal 対 Proximal 結合開裂」、光化学討論会、茨城、2004/11/2
- 27) 秋山公男 (東北大多元研、CREST-JST) 「レーザー電子スピン共鳴法による光反応初期過程の研究」(光化学協会賞受賞講演) 光化学討論会、茨城、2004/11/2
- 28) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定法による液晶薄膜の構造化に与える配向・せん断の効果の研究」、第 24 回表面科学講演大会、東京、2004/11/10
- 29) 中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、手老省三¹、真嶋哲朗²
(東北大多元研¹・大阪大産研²、CREST-JST³)、「二重鎖 DNA 内で生成するラジカル対の時間分解 EPR(II)」電子スピンサイエンス学会、東京、2004/11/12
- 30) 安藤嘉倫、泰岡顕治 (慶応大理工、CREST-JST)、「クラスタ解析法によるエタノール単分子吸着膜の二次元的状態相の特定」熱工学コンファレンス 2004、仙台、2004/11/13
- 31) 安藤嘉倫、泰岡顕治 (慶応大理工、CREST-JST)、「エタノール単分子吸着膜の二次元超臨界挙動と吸着ダイナミクスとの関係」、第 18 回分子シミュレーション討論会、京都、2004/12/16
- 32) 鈴木武範、張元偉、古山種俊、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡による酵素反応分子機構の研究」日本化学会第 85 春季年会(2005)、神奈川、2005/3/2 日
- 33) 佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「シリカ表面におけるエタノール分子の吸着構造：第一原理電子状態計算による検討」、日本化学会第 85 春季年会(2005)、神奈川、2005/3/28
- 34) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「表面分子マクロクラスター間の長距離引力の界面エネルギーに基づく解析」、日本化学会第 85 春季年会、神奈川、2005/3/28
- 35) 細浦宇敏、遠藤聡、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「シクロヘキサン中のシリカ表面プロパノールマクロクラスターの¹H NMR によるダイナミクス評価：1-プロパノールと 2-プロパノール」、日本化学会第 85 春季年会、神奈川、2005/3/28
- 36) 中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、手老省三¹、真嶋哲朗²
(東北大多元研¹・大阪大産研²、CREST-JST³)、「DNA 中に生成するラジカルイオン対の時間分解 EPR による観測」、日本化学会第 85 春季年会、神奈川、2005/3/28
- 37) 安藤嘉倫、榎本正悟、泰岡顕治 (慶応大理工、CREST-JST) 「エタノール/シクロヘキサン二成分溶液構造の分子動力的研究」、第 42 回日本伝熱シンポジウム、仙台、2005/6/7
- 38) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「表面力曲線の解析による分子マクロクラスター吸着層とバルク溶液間の界面エネルギー評価」、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会、宇都宮、2005/9/9
- 39) 遠藤聡、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「金基板上の OH 基を有するチオール化合物の表面に形成されたエタノールマクロクラスター」、第 54 回高分子討論会、山形、2005/9/20
- 40) 細浦宇敏、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「¹H NMR によるシクロヘキサン中のシリカ表面に形成するプロパノールマクロクラスターのダイナミクス」、第 54 回高分子討論会、山形、2005/9/20
- 41) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「水素結合分子マクロクラスター吸着層形成により発現するバルク溶液との界面エネルギー評価」、第 54 回高分子討論会、山形、2005/9/20
- 42) 遠藤聡、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「水素結合性官能基を末端に有す

- るチオール化合物を修飾した金基板上へのエタノールマクロクラスター形成」、平成17年度化学系学協会東北大会、仙台、2005/9/25
- 43) 荻原俊成¹、生駒忠昭¹、秋山公男^{1,2}、手老省三¹ (東北大多元研¹、CREST-JST²)、「光導電性高分子薄膜における励起三重項經由キャリア生成に対する磁場効果」、2005年光化学討論会、福岡、2005/9/12-14
 - 44) 中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、手老省三¹、真嶋哲朗² (東北大多元研¹、阪大産研²、CREST-JST³)、「修飾二重鎖DNAの光誘起電子移動過程で生成するラジカル対の相互作用」、2005年光化学討論会、福岡、2005/9/12-14
 - 45) 生駒忠昭¹、荻原俊成¹、高橋裕¹、秋山公男^{1,2}、手老省三¹、野尻浩之¹ (東北大多元研¹、CREST-JST²)、「カルバゾール高分子薄膜における光伝導に関する強磁場実験」、2005年光化学討論会、福岡、2005/9/12-14
 - 46) 荻原俊成¹、生駒忠昭¹、高橋裕¹、秋山公男^{1,2}、手老省三¹ (東北大多元研¹、CREST-JST²)、「励起三重項を経由したポリビニルカルバゾール薄膜の光導電性に対する磁場効果」、第44回電子スピンスイエンズ学会年会、仙台、2005/10/24-26
 - 47) 中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、手老省三²、真嶋哲朗² (東北大多元研、阪大産研、CREST-JST)、「二重鎖DNA中に生成するスピン相関ラジカル対の相互作用」第44回電子スピンスイエンズ学会年会、仙台、2005/10/24-26
 - 48) 安藤嘉倫¹、古谷真寿¹、泰岡顕治^{1,3}、栗原和枝^{2,3} (慶応大理工¹、東北大²、CREST-JST³)、「エタノール/シクロヘキサン混合溶液構造の溶液モル比依存性およびエタノール拡散係数変化の分子論的解釈」、熱工学コンファレンス 2005、岐阜、2005/11/5
 - 49) 安藤嘉倫¹、古谷真寿¹、泰岡顕治^{1,3}、栗原和枝^{2,3} (慶応大理工¹、東北大²、CREST-JST³)、「エタノール/シクロヘキサン混合溶液系でのエタノール拡散係数モル比依存性の分子論的解釈」、第26回日本熱物性シンポジウム、つくば、2005/11/9
 - 50) 渡邊純一、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定法による潤滑油のトライボロジー評価」、2005 高分子学会東北支部研究発表会、岩手、2005/11/17
 - 51) 安藤嘉倫¹、倉橋健之¹、佐久間博^{2,3}、泰岡顕治^{1,3}、栗原和枝^{2,3} (慶応大理工¹、東北大²、CREST-JST³)、「エタノール/シクロヘキサン溶液とシリカガラス界面におけるエタノールマクロクラスター形成機構の解明」、第18回計算力学講演会、つくば、2005/11/19
 - 52) 安藤嘉倫¹、倉橋健之¹、佐久間博^{2,3}、泰岡顕治^{1,3}、栗原和枝^{2,3} (慶応大理工¹、東北大²、CREST-JST³)、「固液界面に形成されるエタノールマクロクラスターの構造および安定性の評価」、第19回分子シミュレーション討論会、岡崎、2005/12/1
 - 53) Neval Yilmaz、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「全反射赤外吸収分光法および表面力測定によるシクロヘキサン中のシリカ表面に形成されるフェノールマクロクラスターの研究」、日本化学会第86回春季年会、船橋、2006/3/28
 - 54) 阿久津高志、佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「限定ナノ空間における色素/液晶薄膜の構造化と組成変化:共振ずり測定と FEKO 分光法による評価」、日本化学会第86回春季年会、船橋、2006/3/28
 - 55) 佐久間博、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「不透明基板に挟まれた液体に対するナノ共振ずり測定法の開発」、日本化学会第86回春季年会、船橋、2006/3/28
 - 56) 松島充¹、中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、真嶋哲郎²、手老省三¹ (東北大多元研¹、阪大産研²、CREST-JST³)、「二重鎖DNA-電子受容体間の光誘起電子移動過程における磁場効果」、日本化学会第86回春季年会、船橋、2006/3/29
 - 57) 中島悟¹、秋山公男^{1,3}、川井清彦²、高田忠雄²、生駒忠昭¹、真嶋哲郎²、手老省三¹ (東北大多元研¹、阪大産研²、CREST-JST³)、「DNA中に生成するラジカルイオン対の時間分解EPRによる観測(2)」、日本化学会第86回春季年会、船橋、2006/3/29
 - 58) 中田良樹¹、清水裕一郎¹、鈴木武博¹、藤田昌也²、栗原和枝^{1,3} (東北大多元研¹、国立遺伝研²、CREST-JST³)、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡を用いた転写因子

- タンパク質-DNA 間相互作用における表面密度依存性の直接評価」、第 55 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2006/5/24-26
- 59) 佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「グラファイト基板に挟まれた液晶のナノ共振ずり測定」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道大学、2006/9/13-15
 - 60) 萱野義貞、佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「長鎖アルキル基処理表面に閉じこめられた Dioctylphthalate のナノレオロジー」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道大学、2006/9/13-15
 - 61) 遠藤聡、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「界面分子マクロクラスター形成における表面の水素結合性官能基の密度依存」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道大学、2006/9/13-15
 - 62) 中田良樹¹、山口隆広¹、清水裕一郎¹、鈴木武博¹、森川一也²、藤田昌也³、栗原和枝^{1,4} (東北大多元研¹、筑波大基礎医²、国立遺伝研³、CREST-JST⁴)、「アフィニティタグを用いたたんぱく質の固体基板上への固定化と相互作用測定」、第 55 回高分子討論会、富山大学、2006/9/20-22
 - 63) 遠藤聡、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「Formation of Surface Molecular Macroclusters and Fabrication of Polymer Nano-Film: Dependence on Surface Density of Hydrogen-Bonded Functional Groups」、第 55 回高分子討論会、富山大学、2006/9/20-22
 - 64) Neval Yilmaz¹、Paul Fitzgerald¹、水上雅史^{1,3}、Greg Warr²、栗原和枝^{1,3} (東北大多元研¹、The Univ. of Sydney²、CREST-JST³)、「Preparation and Lubrication Properties of Nano-Structured Polymer Films」、2006 高分子学会東北支部研究発表会、東北大学、2006/11/9-10
 - 65) 倉橋健之¹、安藤嘉倫¹、佐久間博^{1,3}、泰岡顕治¹、栗原和枝^{1,3} (慶応大理工¹、東北大²、CREST-JST³)、「シリカガラス表面上におけるプロパノールの分子クラスター構造形成に関する分子動学的研究」、熱工学シンポジウム 2006、横浜、2006/11
 - 66) 萱野義貞、佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「長鎖アルキル基表面間に挟まれた Dioctylphthalate のナノレオロジー」、The 17th Symposium of The Materials Research Society of Japan、東京、2006/12/8-10
 - 67) 栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「表面力測定による酵素反応の研究」、大分子複雑系未踏化学シンポジウム、仙台、2007/3/16
 - 68) 萱野善貞、佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「長鎖アルキル修飾表面間に挟まれた Dioctylphthalate のナノレオロジー」、日本化学会第 87 春季年会、関西大学 (大阪)、2007/3/27
 - 69) 鈴木伸、渡邊志緒美、佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定による雲母表面に挟まれた水和カチオンの摩擦・潤滑特性評価」、日本化学会第 87 春季年会、関西大学 (大阪)、2007/3/27
 - 70) 佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定によるグラファイト表面に挟まれた液晶のレオロジー評価」、日本化学会第 87 春季年会、関西大学 (大阪)、2007/3/27
 - 71) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「表面増強 ATR-FTIR による界面分子マクロクラスターのダイナミクス評価」、第 56 回高分子学会年次大会、京都国際会館、2007/5/31
 - 72) 栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「微細空間に束縛された液体の構造と特性」、非平衡ソフトマター物理学の創成 第二回領域研究会、伝国の杜 (山形)、2007/6/23
 - 73) 中田良樹¹、山口隆広¹、鈴木武博¹、森川一也²、栗原和枝^{1,3} (東北大多元研¹、筑波大基礎医²、CREST-JST³)、「アフィニティタグにより固定化したタンパク質間の相互作用測定」、第 17 回バイオ・高分子シンポジウム、上智大学、2007/7/30
 - 74) 中田良樹¹、山口隆広¹、鈴木武博¹、森川一也²、栗原和枝^{1,3} (東北大多元研¹、筑波大基礎医²、CREST-JST³)、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡を用いた転写タンパク質間相互作用の直接評価」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
 - 75) 張莉、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「Multilayer Films Prepared by In Situ Polymerization of Hydrogen-Bonded Macroclusters on Silicon Surface」、第 56

- 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-9/21
- 76) 水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「固-液界面に誘起される分子組織構造水素結合界面分子マクロクラスターの特性評価」、第1回分子科学討論会2007、東北大学、2007/9/17-9/20
 - 77) 栗原和枝^{1,4}、安部隆²、林修二郎¹、東信行³ (東北大多元研¹、東北大工²、同志社大³、CREST-JST⁴)、「高分子電解質ブラシの表面力測定による特性評価」、「Polyelectrolyte Brushes Studied by Surface Forces Measurement」、第56回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19
 - 78) 水上雅史、鐘国倫、福地功、張莉、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「界面NIPAAmマクロクラスターを利用した新規高分子ナノ薄膜調製：溶媒交換法」、第60回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学、2007/9/20-22
 - 79) 佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「HOPG表面間に挟まれたシアノビフェニル系液晶のナノ共振ずり測定」、第60回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学、2007/9/20-22
 - 80) 石島美弥、遠藤聡、中川康宏、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「シリカ表面におけるエタノールマクロクラスターの形成とそのバルクへの影響-¹H NMRによる解析」、第60回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学、2007/9/20-22
 - 81) 栗原和枝^{1,3}、鈴木武博¹、中西猛²、津本浩平²、熊谷泉² (東北大多元研¹、東北大院工²、CREST-JST³)、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡による抗原-抗体間の相互作用直接測定」、第22回生体機能関連化学シンポジウム、東北大学、2007/9/28-29
 - 82) 小林篤史、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「シクロヘキサン中における水のシリカ表面への吸着-界面分子マクロクラスター形成との比較」、日本化学会第88春季年会、立教大学、2008/3/26-30
 - 83) 石島美弥、遠藤聡、中川康宏、細浦宇敏、水上雅史、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「¹H NMRによるシリカ表面に形成したエタノールマクロクラスターのダイナミクス評価」、日本化学会第88春季年会、立教大学、2008/3/26-30
 - 84) 佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「ナノ共振ずり測定によるHOPG表面間の液晶の配向・構造化特性評価」、日本化学会第88春季年会、立教大学、2008/3/26-30
 - 85) 富士大輔、佐久間博、栗原和枝 (東北大多元研、CREST-JST)、「雲母間の液体ナノ薄膜中の色素の蛍光寿命測定」、日本化学会第88春季年会、立教大学、2008/3/26-30

③ ポスター発表 (国内会議 83 件、国際会議 25 件)

<<国際会議>>

- 1) K.Akiyama (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Transient Radical Pair in the Photoinduced Electron Transfer Mediated by the Double Strand DNA”, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara, Japan, 2003/7/31.
- 2) Y. Nakagawa, M. Mizukami and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of Ethylene Glycol on Silica Surface in Cyclohexane”, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Foz do Iguacu (Brazil), 2003/9/15-19.
- 3) T. Miyahara and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Chemical Sensors Fabricated by Two-Dimensional Molecular Imprinting of Electroconducting Langmuir-Blodgett Films”, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, 2003/10/8-13.
- 4) K.Ando, K.Yasuoka (Keio Univ., CREST-JST) “Relation between the Gaseous-Liquid Phase Transition at the Air/Water Interface and Adsorption/Desorption Dynamics” Joint meeting "International Conference on Molecular Simulation" and "Computational Science Workshop 2004" Tsukuba, 2004/1/15.
- 5) T. Suzuki, T.-W. Zhang, T. Koyama and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Direct Observation of Substrate-Enzyme Complexation by Surface Forces Measurement”

- The 2nd International COE Symposium for "Giant Molecules and Complex Systems, Sendai, 2004/11/2.
- 6) P. FitzGerald and K. Kurihara, (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Photo-Polymerisation of Nanometer Scale Surfactant Structures at Solid/Liquid Interfaces" 第8回産研国際シンポジウム・第3回産業科学ナノテクノロジーセンター国際シンポジウム、大阪、2004/12/6.
 - 7) S. Endo, Y. Nakagawa, M. Mizukami and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "¹H-NMR Study of Macroclusters Adsorbed on Glass Spheres in Ethanol/Cyclohexane Binary Liquids", Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics M&BE3, Tokyo, Japan, 2005/3/4.
 - 8) M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Liquid Crystal Nano-Films under Shear Studied by Shear Resonance Method" International Conference on Organic Photonics and Electronics2005 (ICOPE2005) & The 8th International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'8), Miyagi, Japan, 2005/3/8.
 - 9) H. Sakuma (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "First-Principles Studies of Ethanol Adsorption onto a Silica Surface", LB11 The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films, Sapporo, Japan, 2005/6/28.
 - 10) H. Mizuno, M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Shear Resonance Study of Liquid Crystal Films Oriented by Using Azo Dye Derivatives", The 8th SPSJ International Polymer Conference, Fukuoka, Japan, 2005/7/28.
 - 11) I. Fukuchi, M. Mizukami, G. Zhong, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST), "Preparation of Polyacrylamide Nano-Film by Photo-Polymerization of Acrylamide Adsorbed on Silica Surface," The 8th SPSJ International Polymer Conference, Fukuoka, Japan, 2005/7/28.
 - 12) Y. Andoh, K. Yasuoka (Keio Univ., CREST-JST) "Molecular Dynamics Study of Ethanol Monolayer: 2D Percolation Transition and its Influence on Macroscopic Properties", 6th Liquid Matter Conference, Utrecht, the Netherlands, 2005/7.
 - 13) K. Kurihara, M. Mizukami, S. Endo (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Hydrogen-Bonded Structure of Alcohols Adsorbed on Silica Surface in Cyclohexane" XX Congress of the International Union of Crystallography, Florence, Italy, 2005/8/29.
 - 14) M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Macrocluster Formation of Alcohol on Silica Surface in Cyclohexane: Analysis of Interfacial Energy between Adsorption Layer and Bulk Solution", International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Saitama, Japan, 2005/11/14-17.
 - 15) S. Endo, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Ethanol Macrocluster Formation on Au Substrate Modified with Self-Assembled Monolayers Bearing Hydrogen-Bonded Functional Groups", PACIFICHEM 2005, Hawaii, U.S.A., 2005/12/17.
 - 16) T. Hosoura, S. Endo, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Investigation of the Dynamic Behavior of Propanol Macroclusters on the Silica Surface in Cyclohexane by ¹H NMR: 1-Propanol and 2-propanol", PACIFICHEM 2005, Hawaii, U.S.A., 2005/12/17.
 - 17) G. Zhong, I. Fukuchi, M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) "Poly(N-isopropylacrylamide) Nano-Films Prepared by in-situ Photo-Polymerization of Surface Molecular Macroclusters", XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto, Japan, 2006/4/2-7.
 - 18) Y. Andoh, K. Yasuoka (Keio Univ., CREST-JST) "Molecular Dynamics Study of Ethanol Monolayer: 2D Percolation Transition and its Influence on Macroscopic Properties", 6th Liquid Matter Conference, Utrecht, the Netherlands, 2005/7.
 - 19) Y. Andoh¹, M. Furuya¹, K. Yasuoka^{1,3} and K. Kurihara^{2,3} (Keio Univ.¹, Tohoku Univ. IMRAM², CREST-JST³) "Variation for Microscopic Structure of Ethanol/Cyclohexane Binary Liquid with Molar Fraction and Molecular Description of Diffusion Coefficient of Ethanol", Symposium on Progress and Future Prospects in Molecular Dynamics Simulation

- In Memory of Professor Shuichi Nose-, Yokohama, Japan, 2006/6.
- 20) Y. Andoh¹, K. Kurahashi¹, H. Sakuma^{2,3}, K. Yasuoka^{1,3} and K. Kurihara^{2,3} (Keio Univ.¹, Tohoku Univ. IMRAM², CREST-JST³) “Molecular Dynamics Simulation of Ethanol Macrocluster on H-terminated SiO₂ Surface”, Symposium on Progress and Future Prospects in Molecular Dynamics Simulation -In Memory of Professor Shuichi Nose-, Yokohama, Japan, 2006/6.
 - 21) N. Yilmaz, M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Macroclusters of Phenol Adsorbed at Solid/Liquid Interface via Hydrogen Bonding” 12th International Conference on Surface and Colloid Science, Beijing, China, 2006/10/15-20.
 - 22) H. Sakuma, S. Suzuki, S. Watanabe, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Viscosity and Lubricity of Aqueous Electrolyte Solutions Confined in Nanospace” 12th International Conference on Surface and Colloid Science, Beijing, China, 2006/10/15-20.
 - 23) F. Pichierri, M. Mizukami, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “An Analysis of the Different Behavior Displayed by OMCTS and 6CB Molecules Confined between Mica Surfaces”, AsCA’06/CrSJ, Tsukuba, Japan, 2006/11/20-23.
 - 24) M. Mizukami, G. Zhong, I. Fukuchi, Zhang Li, K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “In situ Polymerization of NIPAAm Macrocluster Formed on Silica Surfaces for Preparing Polymer Nano-films”, 12th Asian Chemical Congress, Kuala Lumpur, Malaysia, 2007/8/23.
 - 25) M. Mizukami, G. Zhong, I. Fukuchi, Zhang Li, and K. Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST) “Molecularly Flat and Thickness Regulated Poly(NIPAAm) Nano-Films by In-Situ Polymerization of NIPAAm Macrocluster on Silica Surfaces” The 10th Pacific Polymer Conference, Kobe, Japan, 2007/12/4-7.

<<国内学会>>

- 1) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ナノ共振ずり測定による液晶ナノ薄膜のトライボロジー特性評価」、日本表面科学会東北支部講演会、米沢（山形）、2003/3/6-7
- 2) 宮原隆、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「二次元分子を鋳型法を用いて調製した単分子膜の糖認識能のボルタンメトリー法による評価」、日本化学会第 83 回春季年会、早稲田大（東京）、2003/3/18
- 3) 河田暁¹、中井康裕¹、栗原和枝^{1,3}、浜地格²、清中茂樹²、新海征治²（東北大多元研¹、九大院工²、CREST-JST³）、「表面力測定による糖脂質間の特異的相互作用の研究」、日本化学会第 83 回春季年会、早稲田大、2003/3/18
- 4) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「液晶ナノ薄膜の配向構造化、トライボロジー特性評価」、第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（愛知）、2003/5/28-30
- 5) 清水裕一郎¹、鈴木武博¹、小板橋龍二¹、栗原和枝^{1,3}、藤田昌也²（東北大多元研¹、国立遺伝学研²、CREST-JST³）、「転写因子を用いた DNA 塩基配列認識の直接測定」、第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（愛知）、2003/5/28-30
- 6) 水野裕保、Tamas Haraszti、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「微細空間における色素／液晶系の光吸収・レオロジー特性の評価」、第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（愛知）、2003/5/28-30
- 7) 鈴木武博・張元偉・古山種俊・栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「酵素-基質複合体における特異的相互作用の直接評価」、第 19 回化学反応討論会、仙台、2003/6/11-13
- 8) 中川泰宏、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ベンゼン中のシリカ表面におけるアミドの水素結合性分子マクロクラスターの形成評価」、第 19 回化学反応討論会、仙台、2003/6/11-13
- 9) 清水裕一郎¹、鈴木武博¹、小板橋龍二¹、栗原和枝^{1,3}、藤田昌也²（東北大多元研¹、国立遺伝学研²、CREST-JST³）、「転写因子タンパク質 Spo0A の DNA 塩基配列認識の

- 直接評価」、第 19 回化学反応討論会、仙台、2003/6/11-13
- 10) 水野裕保、Tamas Haraszti、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「色素／液晶系ナノ薄膜の光吸収・レオロジー同時測定」、第 56 回コロイドおよび界面化学討論会、徳島、2003/9/8-10
 - 11) 鈴木武博、張元偉、古山種俊、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「表面力測定による酵素反応中間体の結合力における基質及び金属イオンの影響」、第 56 回コロイドおよび界面化学討論会、徳島、2003/9/8-10
 - 12) 清水裕一郎¹、鈴木武博¹、小板橋龍二¹、藤田昌也²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、国立遺伝研²、CREST-JST³）、「転写因子タンパク質と DNA 間相互作用における特異性の直接評価」、日本生物物理学会第 41 回年会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター（新潟）、2003/9/24-26
 - 13) 福地功、松永佳明、宮原隆、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「アクリルアミドの界面マクロクラスターを利用したナノ薄膜調製」、平成 15 年度化学系 9 学協会連合東北地方大会、福島、2003/10/12
 - 14) Jozsef Feher, 栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「Resonance Shear Study of Molecularly Confined Liquids: Traction Oil-Model Compounds」、第 11 回有機結晶部会シンポジウム、仙台、2003/11/18
 - 15) 中川泰宏、遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ガラス存在下のエタノール-重シクロヘキサン 2 成分液体中での ¹H-NMR:エタノールクラスター形成のダイナミクスと表面効果」、日本表面科学会・東北支部講演会、東北大学、2004/3/5
 - 16) 佐久間博^{1,3}、大槻憲四郎²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、東北大理²、CREST-JST³）、「ずり共振測定による雲母表面間に挟まれた NaCl 水溶液の挙動」、日本表面科学会・東北支部講演会、東北大学、2004/3/5
 - 17) 鐘国倫、宮原隆、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「Preparation of Nanofilms by in-situ Surface Polymerization of Hydrogen-bonded Macroclusters of *N*-isopropylacrylamide」、日本化学会第 8 4 春季年会、関西学院大学（兵庫）、2004/3/27
 - 18) 中川泰宏、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ベンゼン中でのシリカ表面におけるアミドの水素結合性分子マクロクラスター形成」、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学（兵庫）、2004/3/27
 - 19) 鈴木武博、張元偉、古山種俊（東北大多元研、CREST-JST）、「界面間に働く力と構造・機能」第 1 回東北大学バイオサイエンスシンポジウム、仙台、2004/5/14
 - 20) Jozsef Feher, Kazue Kurihara (Tohoku Univ. IMRAM, CREST-JST)、「Resonance Shear Study of Molecularly Confined Liquids: Traction Oil-Model Compounds」第 53 回日本高分子学会年次大会、兵庫、2004/5/26
 - 21) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ナノ共振ずり測定による閉じ込め空間における液体のトライボロジー特性評価」、第 53 回日本高分子学会年次大会、兵庫、2004/5/26
 - 22) 福地功、宮原隆、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「界面マクロクラスターのその場重合によるアクリルアミド薄膜の調製と in situ ATR-FTIR 観察」、第 53 回日本高分子学会年次大会、兵庫、2004/5/26
 - 23) 清水裕一郎¹、鈴木武博¹、藤田昌也²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、国立遺伝研²、CREST-JST³）（東北大多元研、国立遺伝学研、CREST-JST）、「転写因子タンパク質を用いた DNA 塩基配列認識の直接評価」第 53 回日本高分子学会年次大会、兵庫、2004/5/26
 - 24) 水野裕保、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「Evaluation of the Dye/Liquid Crystal Nano Films by Shear Resonance Measurement and FECCO Spectroscopy」、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会、山口、2004/9/11
 - 25) 中川泰宏、遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ガラス存在下でのエタノール-シクロヘキサン混合溶液中でのガラス表面のエタノール吸着層とバルクエタノール間の交換機能の ¹H-NMR による研究」、第 53 回高分子討論会、北海道、2004/9/16

- 26) 佐久間博^{1,3}、大槻憲四郎²、栗原和枝^{1,3}(東北大多元研¹、東北大理²、CREST-JST³)、
「ずり共振法による NaCl 水溶液の粘弾性測定」、第 53 回高分子討論会、北海道、
2004/9/16
- 27) George Marinov、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「Demonstration of
Complementarity of Opposing DNA Layers by Surface Forces Measurement: Distance
Dependence of Specific and Non-Specific Interactions」、第 53 回高分子討論会、北海道、
2004/9/16
- 26) 秋山公男^{1,3}、高田忠雄²、川井清彦²、生駒忠昭¹、手老省三¹、真嶋哲朗²(東北大多元研¹・大
阪大産研²、CREST-JST³)、「DNA 二重鎖内の光誘起電子移動過程で生成するラジカル
対」、平成 16 年度化学系学協会東北大会、盛岡、2004/9/18
- 28) Neval Yilmaz、水上雅史、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「Molecular
Macrocluster Formation on Silica Surface by Adsorption of Phenol from Cyclohexane」、平
成 16 年度化学系学協会東北大会、盛岡、2004/9/19
- 29) 水野裕保、Tamas Haraszti、水上雅史、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)「FECO
分光法を用いた限定空間における溶液中の色素挙動の評価」、平成 16 年度日本分光
学会秋季講演会・シンポジウム、仙台、2004/11/4
- 30) 鈴木武博、張元偉、古山種俊、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「基質鎖
長による酵素基質複合体の相互作用力変化」、日本生物物理学会第 42 回年会、京都、
2004/12/13
- 31) 栗原和枝^{1,3}、清水裕一郎¹、鈴木武博¹、藤田昌也²(東北大多元研¹、国立遺伝研²、CREST-JST³)、
「転写因子タンパク質を用いた DNA の相互作用のコロイドプローブ AFM による評
価：塩基配列依存性」(ポスターセッション発表)、日本生物物理学会第 42 回年会、
京都、2004/12/13
- 32) 安藤嘉倫、榎本正悟、泰岡顕治(慶応大理工、CREST-JST)、「シリカガラス表面上での
エタノールクラスター形成過程の分子動力学シミュレーション」、第 18 回分子シミュレー
ション討論会、京都、2004/12/15
- 33) 遠藤聡、中川泰宏、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「ガラス表面上のエ
タノールマクロクラスターの 1H-NMR によるダイナミクスの評価/ Investigation of
Dynamics of Ethanol Macrocluster Adsorbed on Glass Spheres by 1H-NMR Spectroscopy」、
第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム、東京、2004/12/23
- 34) 水野裕保、水上雅史、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「新規液晶配向材を
用いたナノ空間における 6CB 液晶の構造化現象の研究」、日本表面科学会東北支部
講演会、福島、2005/3/11
- 35) 鈴木武範、張元偉、古山種俊、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「コロイド
プローブ原子間力顕微鏡による酵素反応分子機構の研究」、日本化学会第 85 春季年会
(2005)、神奈川、2005/3/27
- 36) 福地功、水上雅史、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「固-液界面における
アクリルアミドの自己集合を用いた高分子ナノ薄膜の調製」、第 54 回高分子学会、
横浜、2005/5/25
- 37) 鈴木武博、水上雅史、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「抗原-抗体間相互
作用におけるアミノ酸配列認識の表面力測定による直接評価」、第 54 回高分子学会、
横浜、2005/5/25
- 38) 遠藤聡、水上雅史、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「金基板上の自己組織
化膜(SAM)表面におけるシクロヘキサン溶液からのエタノールマクロクラスター形
成」、第 54 回高分子学会、横浜、2005/5/25
- 39) 阿久津高志、佐久間博、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「ナノ空間におけ
る色素/液晶二成分系の共振ずり測定」、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会、宇
都宮、2005/9/10
- 40) 佐久間博、栗原和枝(東北大多元研、CREST-JST)、「電子状態計算によるシリカ表
面におけるエタノールマクロクラスターの構造の検討」、第 58 回コロイドおよび界
面化学討論会、宇都宮、2005/9/10

- 41) イルマツツ ネバル、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「シクロヘキサン中のシリカ表面における水素結合によるフェノールマクロクラスター形成」、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会、宇都宮、2005/9/10
- 42) 荻原俊成¹、生駒忠昭¹、秋山公男^{1,2}、手老省三¹（東北大多元研¹、CREST-JST²）、「フラーレンをドーピングしたポリビニルカルバゾール薄膜の光キャリア生成スピンドダイナミクス」、2005 年光化学討論会、福岡、2005/9/12-14
- 43) 遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「水素結合性官能基を末端に有するチオール化合物を修飾した金基板上へのエタノールマクロクラスター形成」、日本化学会東北支部平成 17 年度化学系学協会東北大会、仙台、2005/9/25
- 44) 生駒忠昭¹、伊藤冬樹¹、荻原俊成¹、秋山公男^{1,2}、手老省三¹（東北大多元研¹、CREST-JST²）、「擬次元光伝導体ポリビニルカルバゾールの磁気伝導効果の励起波長依存性」、第 44 回電子スピンスイエンズ学会年会、仙台、2005/10/24-26
- 45) 中田良樹、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「転写因子タンパク質および DNA 間の特異的相互作用の直接測定」、生物物理学会第 42 回年会、札幌、2005/11/24
- 46) 山口隆弘¹、鈴木武博¹、森川一也²、豊島嘉則³、正田晋一郎⁴、栗原和枝^{1,5}（東北大多元研¹、筑波大基礎医²、関西学院大理工³、東北大院工⁴、CREST-JST⁵）、「フュージョンタグを用いたシリカ基板上へのタンパク質固定化と相互作用測定」、生物物理学会第 42 回年会、札幌、2005/11/24
- 47) 富士大輔、佐久間博、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「糖脂質単分子膜間の表面力直接測定」、日本表面科学会東北支部講演会、仙台、2006/3/10
- 48) 渡邊志緒美、佐久間博、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「雲母表面間における電解質水溶液のナノトライボロジー特性」、日本表面科学会東北支部講演会、仙台、2006/3/10
- 49) Neval Yilmaz¹、Paul Fitzgerald¹、水上雅史^{1,3}、Greg Warr²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、The Univ. of Sydney²、CREST-JST³）、「Adsorption and Polymerization of Methacrylate Surfactants on Mica Surface」、日本表面科学会東北支部講演会、仙台、2006/3/10
- 50) 山口隆広¹、鈴木武博¹、森川一也²、豊島喜則³、栗原和枝^{1,4}（東北大多元研¹、筑波大基礎医²、関西学院大理工³、CREST-JST⁴）、「アフィニティタグを用いたシリカ基板上へのタンパク質固定化と相互作用測定」、日本化学会第 86 回春季年会、船橋、2006/3/27
- 51) 遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「金表面の新規ナノ構造体：水素結合による分子マクロクラスター形成」、ナノ学会第 4 回大会、京都大学、2006/5/19
- 52) 渡邊純一¹、水上雅史^{1,3}、中前勝彦²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、MORESCO²、CREST-JST³）、「共振ずり測定法による潤滑油ナノ薄膜のトライボロジー評価」、第 55 回高分子学会年次大会、名古屋、2006/5/24-26
- 53) 遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「金基板上に自己組織化膜を用いて修飾した水素結合性官能基からのエタノールマクロクラスター形成」、第 55 回高分子学会年次大会、名古屋、2006/5/24-26
- 54) 佐久間博^{1,3}、栗原和枝^{1,3}、大槻憲四郎²（東北大多元研¹、東北大理²、CREST-JST³）、「ナノ共振ずり測定による Na 水和層の粘性・潤滑性の評価」、ナノ物質の科学と技術のシンポジウム 2006、東北大、2006/6/9
- 55) 渡邊純一¹、水上雅史^{1,3}、中前勝彦²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、MORESCO²、CREST-JST³）、「共振ずり測定法による潤滑油ナノ薄膜のトライボロジー評価」、ナノ物質の科学と技術のシンポジウム 2006、東北大、2006/6/9
- 56) 富士大輔、佐久間博、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「糖脂質単分子膜の表面力測定および膜観察」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道大学、2006/9/13-15
- 57) 渡邊純一¹、水上雅史^{1,3}、中前勝彦²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、MORESCO²、CREST-JST³）、「ナノ共振ずり測定法で観察した潤滑油の分子挙動」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道大学、2006/9/13-15
- 58) 新澤達朗、遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「界面分子マクロク

- ラスターを用いて作成した金ナノ粒子の新規ナノ構造体」、第 55 回高分子討論会、富山大学、2006/9/20-22
- 59) Neval Yilmaz¹、Paul Fitzgerald¹、水上雅史^{1,3}、Greg Warr²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、The Univ. of Sydney²、CREST-JST³）、「Formation of Stable Nano-Films on Mica Surface Using Methacrylate Surfactants」、第 55 回高分子討論会、富山大学、2006/9/20-22
- 60) Li Zhang、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「Preparation of Polymer Film by in-situ Polymerization of Interfacial Hydrogen Bonded Macrocluster」、化学系学協会東北大会、秋田大学、2006/9/22-24
- 61) 中田良樹¹、山口隆広¹、鈴木武博¹、森川一也²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、筑波大基礎医²、CREST-JST³）、「Direct Measurement of Interactions between SigB and RsbW Proteins」、第 44 回生物物理学会年会及び第 5 回東アジア生物物理学シンポジウム、那覇、2006/11/12-16
- 62) 福士大輔、佐久間博、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「Surface Force Measurements of Interactions between Glycolipids Monolayers」、第 44 回生物物理学会年会及び第 5 回東アジア生物物理学シンポジウム、那覇、2006/11/12-16
- 63) 倉橋健之¹、安藤嘉倫¹、佐久間博^{2,3}、泰岡顕治^{1,3}、栗原和枝^{2,3}（慶応大¹、東北大多元研²、CREST-JST³）「アルコール液体とシリカガラス固体界面におけるクラスター構造」、分子シミュレーション討論会、仙台、2006/11
- 64) 渡邊純一¹、水上雅史^{1,3}、中前勝彦²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、MORESCO²、CREST-JST³）、「共振ずり測定法による潤滑油ナノ薄膜の分子挙動評価」、平成 18 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会、盛岡、2007/3/14
- 65) 小林篤史、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「和周波発生振動分光法を用いた界面におけるプロピオン酸マクロクラスタの評価」、平成 18 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会、盛岡、2007/3/14
- 66) 新澤達朗、遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「界面分子マクロクラスタによる金ナノ粒子の集積体」、平成 18 年度日表面科学会東北・北海道支部講演会、盛岡、2007/3/14
- 67) Fabio Pichierri、水上雅史、佐久間博、日下部健一、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「マイカ表面に挟まれた OMCTS と 6CB のナノスケールでの構造化」、日本化学会第 87 春季年会、関西大学（大阪）、2007/3/25
- 68) 水上雅史、鐘国倫、福地功、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「界面分子マクロクラスタのその場重合による Poly(NIPAAm)ナノ薄膜調製における溶媒効果」、日本化学会第 87 春季年会、関西大学（大阪）、2007/3/25
- 69) 鈴木伸、佐久間博、渡邊志緒美、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ナノ共振ずり測定による雲母表面間に挟まれた水和 Li+Na+Cs+イオンの摩擦・潤滑特性評価」、ナノ学会第 5 回大会、つくば国際会議場、2007/5/21
- 70) 渡邊純一¹、水上雅史^{1,3}、中前勝彦²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、MORESCO²、CREST-JST³）、「共振ずり測定法を用いた限定ナノ空間における潤滑油の分子挙動評価」、ナノ学会第 5 回大会、つくば国際会議場、2007/5/21
- 71) 遠藤聡、石島美弥、中川泰宏、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「シリカ表面に形成したエタノールマクロクラスタの動的振舞いの 1H-NMR による評価」、第 56 回高分子学会年次大会、京都国際会館、2007/5/29
- 72) 張莉、水上雅史、鐘国倫、福地功、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「In-situ Polymerization of Hydrogen Bonded *N*-isopropylacrylamide Macroclusters on Silica Surface」、第 56 回高分子学会年次大会、京都国際会館、2007/5/29
- 73) 新澤達朗、遠藤聡、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「界面分子マクロクラスタを用いる基板上へのナノ粒子の集積」、第 56 回高分子学会年次大会、京都国際会館、2007/5/29
- 74) 張莉、水上雅史、鐘国倫、福地功、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「In-Situ Polymerization of Hydrogen Bonded *N*-isopropylacrylamide Macroclusters on Silica Surface」、ハイブリッドナノマテリアル・シンポジウム、東北大学多元研、2007/6/15

- 75) 水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「固-液界面に誘起される分子の組織化構造水素結合界面分子マクロクラスター」、第二回領域研究会、伝国の杜(山形)、2007/6/22
- 76) 鈴木伸、佐久間博、渡邊志緒美、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ナノ共振ずり測定法による雲母表面間に挟まれた水和 Li^+ , Na^+ , Cs^+ イオンの摩擦・潤滑特性評価」、第二回領域研究会、伝国の杜(山形)、2007/6/22
- 77) 鈴木伸、佐久間博、渡邊志緒美、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「ナノ共振ずり測定法を用いた雲母表面間における水和イオンの摩擦・潤滑特性評価」、第1回分子科学討論会 2007、東北大学、2007/9/17-20
- 78) 富士大輔、佐久間博、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「微細ナノ空間中の Rhodamine B 水溶液の蛍光挙動」、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学理学部、2007/9/20-22
- 79) 小林篤史、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）、「和周波発生振動分光法による界面分子マクロクラスターの評価」、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学理学部、2007/9/20-22
- 80) 中田良樹¹、山口隆広¹、鈴木武博¹、森川一也²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、筑波大基礎医²、CREST-JST³）、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡を用いた転写タンパク質間相互作用の直接評価」、第 22 回生体機能関連化学シンポジウム、東北大、2007/9/28-29
- 81) 中田良樹¹、山口隆広¹、鈴木武博¹、森川一也²、栗原和枝^{1,3}（東北大多元研¹、筑波大基礎医²、CREST-JST³）、「コロイドプローブ原子間力顕微鏡を用いた転写タンパク質間相互作用の直接測定」日本生物物理学会第 45 回年会、パシフィコ横浜、2007/12/21-23
- 82) 梶原剛史、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）「界面分子マクロクラスターを利用した金ナノ粒子集積体の構築」、日本表面科学会東北支部講演会、東北大、2008/3/14-15
- 83) 中野真也、水上雅史、栗原和枝（東北大多元研、CREST-JST）「電場により配向制御した液晶薄膜のナノ共振ずり測定」、日本表面科学会東北支部講演会、東北大、2008/3/14-15

(4)特許出願

① 国内出願（6 件）

1. “分子マクロクラスターの形成方法と高分子薄膜の製造方法”
栗原和枝・遠藤聡、独立行政法人科学技術振興機構、平成 17 年 5 月 9 日、特許願 2005-136533
2. “高分子薄膜の調製方法”
栗原和枝・水上雅史・鐘国倫、独立行政法人科学技術振興機構、平成 17 年 5 月 9 日、特許願 2005-136532
3. “ツインパス型ずり応力測定方法及びその装置”
栗原和枝・佐久間博・水上雅史、独立行政法人科学技術振興機構、平成 17 年 9 月 28 日、特許願 2005-282768
4. “共振ずり測定方法”
栗原和枝・佐久間博、独立行政法人科学技術振興機構、平成 17 年 9 月 28 日、特許願 2005-282769
5. “ナノ粒子集積体の製造方法およびナノ粒子集積体”
栗原和枝・遠藤聡・新澤達朗、独立行政法人科学技術振興機構、平成 19 年 3 月 5 日、特許願 2007-054876
6. “揺変性付与剤及びペーストゾルの粘度調整法”
萱野善貞・佐久間博・栗原和枝
平成 19 年、特許願 2007-047210

② 海外出願 (1 件)

1. “ずり測定方法”、
栗原和枝・佐久間博・水上雅史、独立行政法人科学技術振興機構、
平成 18 年 9 月 28 日、PCT 国特許願 第 PCT/JP2006/319103 号

(5) 受賞等

① 受賞

1. 宮原 隆 (助手)、2003.10.12 “The Materials Research Society of Japan Young Scientist Awards”
“Chemical Sensors Fabricated by Two-Dimensional Molecular Imprinting of Electroconducting Langmuir-Blodgett Films”
「二次元分子鑄型法と電気伝導性ラングミュア・プロジェクト膜を用いた化学センサーの作製」
2. 水上雅史 (助手)、2004.5.26、平成 15 年度高分子研究奨励賞
「表面力測定を用いた固-液界面に形成される新規な液体組織化構造の研究」
“Surface Forces Study on the Liquid Structuring at the Solid-Liquid Interface”
3. 佐久間博 (助手)、2005.11.28、8th Japan-Australia Colloid and Interface Science Gakkai
“Early Career Researcher Keynote Presentation”
“Shear Resonance Measurement on Liquids Confined between Non-transparent Substrates”
4. 水上雅史 (助手) International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, ISSS-4 Travel Award, 2005.11
“Macrocluster Formation of Alcohol on Silica Surface in Cyclohexane: Analysis of Interfacial Energy between Adsorption Layer and Bulk Solution”
5. 水野裕保 (学生)、2004.9.22、第 57 回コロイドおよび界面化学討論会 ポスター賞
「FECO 分光法と共振ずり測定法による色素/液晶系ナノ薄膜の評価」
6. 渡邊純一 (学生)、2006.9.14、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会 ポスター賞「ナノ共振ずり測定応で観察した潤滑油の分子挙動」

② 新聞報道

1. 日刊工業新聞、“接着剤中の増粘剤の働き 幅 50 ナノメートルで粘性急増”、
2007 年 7 月 24 日 (31 面)
2. 日刊工業新聞、“肌の「さっぱり感」と「しっとり感」 界面活性剤で違い計測”、
2007 年 9 月 20 日 (28 面)

接着剤中の増粘剤の働き

幅50ナノで粘性急増

東北大 微細域の液体物性計測

東北大学多相物性科学研究所の藤原和枝氏(右)と、同研究所の藤原和枝氏(左)が、接着剤中の増粘剤の働きについて、微細域の液体物性を計測する装置を開発し、その働きを明らかにした。この装置は、接着剤中の増粘剤の働きを、ナノメートルのオーダーで計測できる。これにより、接着剤の粘性を制御する上で重要な役割を果たすことが期待されている。

藤原和枝氏は、この装置を用いて、接着剤中の増粘剤の働きを、ナノメートルのオーダーで計測した。その結果、増粘剤の働きは、接着剤の粘性を急激に増加させることが明らかになった。これは、増粘剤が接着剤中の液体分子と相互作用し、液体分子の動きを制限することで起こる。この結果は、接着剤の性能向上に大きく貢献する。藤原氏は、この研究成果を、国際学術誌『Langmuir』に掲載した。

③その他

1. サイエンスチャンネル 科学技術振興機構、2006年作成、Message from Scientists
2. 表面力測定のみかすものー界面現象のナノ計測から生まれる材料設計の新しい指針ーJapan Nanonet Bulletin、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター、5、6-8 (2006)
3. 表面力測定のみかすものー界面現象のナノ計測から生まれる材料設計の新しい指針ー文部科学省ナノネットインタビュー、2006年10月、<http://www.nanonet.go.jp/japanese/mailmag/2006/121a.html>
4. 材料設計に必須 物質の相互作用測定に挑む！先端に人、工業材料、54(10) 1-5 (2006)



サイエンスチャンネル

肌の「もちもち感」と「つやびき感」

界面活性剤で違い計測

東北大と資生堂

東北大学多相物性科学研究所の藤原和枝氏(右)と、資生堂の藤原和枝氏(左)が、界面活性剤の働きについて、微細域の液体物性を計測する装置を開発し、その働きを明らかにした。この装置は、界面活性剤の働きを、ナノメートルのオーダーで計測できる。これにより、界面活性剤の性能向上に大きく貢献する。藤原氏は、この研究成果を、国際学術誌『Langmuir』に掲載した。

藤原和枝氏は、この装置を用いて、界面活性剤の働きを、ナノメートルのオーダーで計測した。その結果、界面活性剤の働きは、肌の「もちもち感」と「つやびき感」を向上させることが明らかになった。これは、界面活性剤が肌の表面に形成する膜の厚さを制御することで起こる。この結果は、化粧品の性能向上に大きく貢献する。藤原氏は、この研究成果を、国際学術誌『Langmuir』に掲載した。

H19. 9. 20
日刊工業新聞 28面



表面力測定のみかすもの ー界面現象のナノ計測から生まれる材料設計の新しい指針ー

東北大学多相物性科学研究所 教授
藤原 和枝 氏

表面力は様々な相互作用が働いている。これまで行われてきた表面力の測定は、1960年代に現在の形での研究が始まった。当初は粒子の表面電荷に由来する力を測ることを目的としていた。だが、最近ではその用途が広がってきた。表面力から界面の分子論に迫る研究が行われている。

表面力測定を始めた藤原氏は、その最初の定数で未知の現象を発見した。水中に存在する疎水表面に働く長距離引力だ。引力は300nmまで及ぶ。「長時間にわたって待つことで、アモンダール効果は実現できる」と藤原氏は報告された。その後も、液体の構造化とか、疎水表面上で安定に存在できない水が基底に集まって層を形成する「ゼオトロピー」の謎が明らかになった。また、液体の表面に存在する水分子の構造化も明らかになった。これは、液体の表面に存在する水分子の構造化が、液体の表面に存在する水分子の構造化と関係しているのではないかと考えた。藤原氏は、この研究成果を、国際学術誌『Langmuir』に掲載した。

藤原氏は、この装置を用いて、表面力測定を行いながら、表面力測定は、液体の表面に存在する水分子の構造化と関係しているのではないかと考えた。藤原氏は、この研究成果を、国際学術誌『Langmuir』に掲載した。

ナノネットインタビュー (2006年9月13日)

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2003/3/14	第3回表面力セミナー	東北大学 多元物質科学 研究所	41人	グループ外の招待講演者も含め、最近の研究表面力測定、および分子集合系、バイオ、ソフトマテリアルに関する講演と討論
2003/5/6	チームミーティング	東北大学 多元物質科学 研究所	19人	研究の概要と進行状況に関する打合せ
2003/10/22	チームミーティング	東北大学 多元物質科学 研究所	19人	研究の概要と進行状況に関する打合せ
2004/3/1	第4回表面力セミナー	東北大学 多元物質科学 研究所	31人	グループ外の招待講演者も含め、界面の現象や相互作用の研究に関する講演及び討論
2005/2/25	第5回表面力セミナー	東北大学 多元物質科学 研究所	40人	グループ外の招待講演者も含め、分子組織体の基礎と材料設計の研究に関する講演及び討論
2005/4/5	チームミーティング	東北大学 多元物質科学 研究所	5人	分子マクロクラスターの理論計算についての進捗確認と研究討論
2005/10/31	チームミーティング	東北大学 多元物質科学 研究所	6人	分子マクロクラスターの理論計算についての進捗確認と研究討論
2006/3/11	第6回表面力セミナー	東北大学 多元物質科学 研究所	44人	グループ外の招待講演者も含め、分子組織体の基礎と材料設計の研究に関する講演及び技術討論
2006/6/20	チームミーティング	東北大学 多元物質科学 研究所	19人	研究の概要と進行状況に関する打合せ
2007/3/5-6	第7回表面力セミナー International Mini-Symposium on Surface Forces	松島センチュ リーホテル	41人	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
2007/9/6	Lecture Series on Surface Force 1	東北大学 多元物質科学 研究所	62人	現代的な表面力研究の確立に大きく貢献した J. Israelachvili 教授を迎え、国内外からの参加者による表面力研究、および界面のシミュレーションの研究の講演と討論

2007/9/18	Lecture Series on Surface Force 2	東北大学 多元物質科学 研究所	35 人	D. Prieve 教授などを含む国内外からの参加者による表面力測定、ならびに関連研究の講演と討論
2007/9/25	Lecture Series on Surface Force 3	東北大学 多元物質科学 研究所	21 人	T. Healy 教授などを含む国内外からの参加者による表面力測定、ならびに関連研究の講演と討論



第7回表面力セミナー International Mini-Symposium on Surface Forces
(於 松島センチュリーホテル)



Lecture Series on Surface Force 1
(於 東北大学)

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

研究期間中は CREST の研究に集中すべきと考え、新たな研究申請を行わなかった。終了にあたり、本年度、次の特定研究で微細空間の液体の特性の研究の一部を展開する。

文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 平成 18 年度～22 年度
非平衡ソフトマター物理学の創成：メソスコピック系の構造とダイナミクス
課題名「微細空間における 2 成分液体の構造安定性」

(2)実用化に向けた展開

ナノ共振ずり測定の実用化に向けて、次の研究を行い、実用試料についても本法が有効であることを示した。現在、装置製作の企業化の形を検討中である。

- ・白石工業との共同研究により、合成炭酸カルシウムの増粘機構を明らかにした。
- ・資生堂との共同研究により、界面活性剤水溶液の与える感触が、ミセル一個の固さと関係があることを示す結果を得た。
- ・松村石油 (MORESCO) との共同研究により、種々の実用潤滑油の測定を行い、分子構造とナノ空間における配向構造化挙動、潤滑特性の相関を評価することができた。

その他金属基板を用いる研究についての企業との共同研究に着手している。これは本研究課題で開発した不透明試料に適用可能なツインパス型ナノ共振ずり測定法により可能となった研究である。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

領域内での若手研究者の交流会において、異なる専門の研究者間の交流、意見交換、議論が促進され、研究に対する視野が広がり、自分自身の研究の位置づけを改めて考えさせられることがあった。一部では領域内ですでに共同研究が始まっており、新たな研究課題が立ちあがるなどの効果が現れている。将来的にもこのような異分野の研究者のネットワークができたことはお互いの研究の発展に有効に機能することが期待される。

(2)領域横断的活動とその効果

全体発表会での討論を通じ、「医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製」領域で研究を行っている東京女子医科大学大学院医学研究科再生医工学分野の岡野光夫教授のグループとの共同研究を行った。岡野グループで細胞シートの作製に用いているポリ NIPAm 膜表面における水の物性をナノ共振ずり測定法により評価を行った。従来より、岡野教授のグループではポリ NIPAm 表面は温度に応答して親水-疎水の可逆的な変化を示すことを利用して、培養細胞の接着-剥離を制御に成功している。この細胞の接着・剥離の制御機能の発現には、ポリ NIPAm 表面での水和構造が大きく関与していると考察していた。そこで、この水和構造の温度依存性をナノ共振ずり測定法により評価することとなった。

ナノ共振ずり測定で水和構造を評価するために、まず直径数 $10\ \mu\text{m}$ の範囲で nm レベルの平滑性をもつポリ NIPAm 膜を雲母基板上に調製する必要が生じた。この課題は、ポリ NIPAm を表面にグラフトする方法にかわり、表面に固定した重合開始剤から重合する ATRP (Atom transfer radical polymerization) 法による調製を行うことではほぼ解決された。この表面を用いてナノ共振ずり測定を行ったところ、ポリ NIPAm 表面間の水は室温 (親水性, LCST 以下) において 35°C (疎水性, LCST 以上) と比べて数 10nm 遠距離から粘度上昇を示した。これは、ポリ NIPAm 膜表面は細胞を剥離する室温条件において、より長距離に及ぶ水の構造化を発現させていることを示唆する結果である。

10 研究成果の今後の貢献について

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

- ・本研究で開発したナノ共振ずり測定は、ナノレオロジーならびにナノトライボロジーをはじめとして微細空間ならびに固-液界面を研究する新しい手法として広範な領域で用いられ、新しい科学技術、特に固-液界面の分子論的研究を大きく進める手段となると考えている。本研究では、汎用法としての確立を目指して、不透明基板用や液浸型の装置を開発し、またフーリエ変換による迅速測定にも成功した。
- ・ナノ共振ずり測定により、実用試料の測定にも成功し、今後界面の係わる技術プロセスの評価法としての可能性の高さを示すことが出来た。
- ・固-液界面の分子マクロクラスター形成に関する成果も、固-液界面の分子論的研究を大きく進めるのに寄与すると考えている。とくに、多くの化合物で同様な現象を見出したことは、一般的な現象の理解と、材料への応用を進めるのに有効である。また、吸着層とバルク相との水素結合性分子(吸着種)の交換ダイナミクスは、バルク液体中のクラスター形成と界面における現象をつなぐものであり、今後の液体の研究に意義深い成果である。また、非平衡や時空間材料の研究にもつながるものでもある。
- ・ナノ共振ずり測定の展開としては、他に蛍光寿命との同時測定装置の開発も行った。今後の微細空間の科学に寄与できる。
- ・代表者は、表面力に基づく物性研究領域を確立したいと考えて研究を行ってきているが、今回その一部の具体的な形を提示できた。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

- ・ナノ共振ずり測定は、今後、先端材料分野で固-液界面、トライボロジー、レオロジー、表面修飾の評価などに多く用いられ、社会・経済の発展に寄与できると考えている。実際に我々が初期に考えていた以上に早く、実用材料の研究との接点が広がりつつある。これは、現在の先端材料がナノ科学と表裏一体にあることを明確に示しており、プロセスや材料設計への影響まで、当研究成果のインパクトは大きいと考える。

11 結び

本 CREST に採択いただいて、我々の独自の成果である **(1) 界面分子マクロクラスターの発見**、ならびに **(2) 共振ずり測定法の開発の研究を大きく展開でき、感謝しています**。研究開始時の目標はほとんど達成し、さらに予想以上にずり測定法の先端材料研究への応用が進みました。また、装置開発に関してもずり応答と蛍光寿命同時測定システムの製作など、次の研究ステップにも重要な展開をいくつか出すことが出来ました。とくに、色々な研究背景を持つ博士研究員の雇用により、幅広い研究の展開がスムーズに出来たと思います。

界面分子マクロクラスターについては、一般化とともに、そのダイナミクスの計測に成功し、計算シミュレーションが出来たことは、固-液界面の液体の分子論的な研究のさきがけとしての意義はもちろんですが、界面だけでなく溶液の特性の理解にもつながる成果です。計算シミュレーションではアルコールの配向がなかなか実験結果と合わずに苦労しましたが、固体基板の酸性の見積もりにより結果が変わることがわかり、このような複雑系での計算と実験の共同作業の大事さも再確認しました。

ナノ共振ずり測定については、その優位さが明らかになり、何とか実用化したいと考えています。本年 9 月に、表面力測定の権威者である Israelachvili 教授をはじめ何人かの代表的な研究者を交えて講演会を行いました。そこでも、世界最高のデータとのコメントをいただくことができ、ご支援に感謝しています。何とか、この成果をさらに発展させられるよう、展開の機会を探していきたいと思っております。



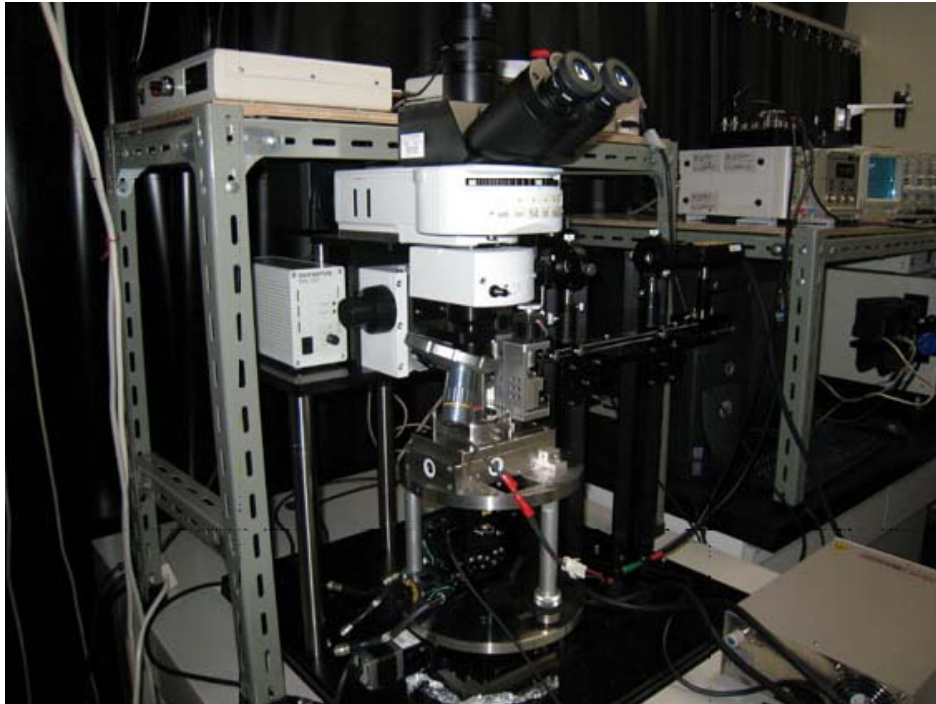
主要装置設置実験室



表面力測定装置チャンパー
(分解してエタノール中に保存)



ツインパス型ナノ共振ずり測定装置



ナノ共振ずり測定 - 蛍光寿命同時測定システムの主要部分



評価・制御グループ 東北大学 多元物質科学研究所 栗原和枝 研究室 (2007 年度)