

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

(東北大学多元物質科学研究所, JST-CREST) ○水上雅史・栗原和枝

【はじめに】

2成分液体中の液体の選択吸着現象の重要性は古くから認識され1950年代から国内外のいくつかのグループにより様々な系が研究されていた。しかし、主に吸着等温線測定とそのモデル解析に基づいた研究に限られており、吸着における分子間相互作用の特定、吸着現象の分子構造に基づく理解はなく、吸着層の厚さは数 nm 程度の報告例に限られていた。

我々はこれまでに表面力測定、全反射赤外吸収分光法(ATR-FTIR)を用い、シクロヘキサンなどの非極性溶媒中にアルコール、カルボン酸、アミドなどの水素結合性分子を微量 (約 0.1 mol%) 加えた溶液中のシリカ表面にこれらの分子が選択的に吸着し、水素結合によりつながった数10 nmから100 nm以上におよぶ規則構造を形成することを見いだしている(界面分子マクロクラスター, 図1)¹⁻⁹。また、表面力測定より、分子マクロクラスター吸着層が接触すると、吸着層-バルク界面エネルギーに起因する引力が生じることも分かってきた。これは、従来の吸着等温線測定とその解析を主な手法とした研究とは異なり、液体吸着層の構造を分子レベルで実験的に示し、この現象が分子および表面の構造と化学特性から発現することを示した先駆的な研究である。本発表では種々の分子マクロクラスター形成と、主にその形成機構、物性に関する下記の研究成果について報告する。

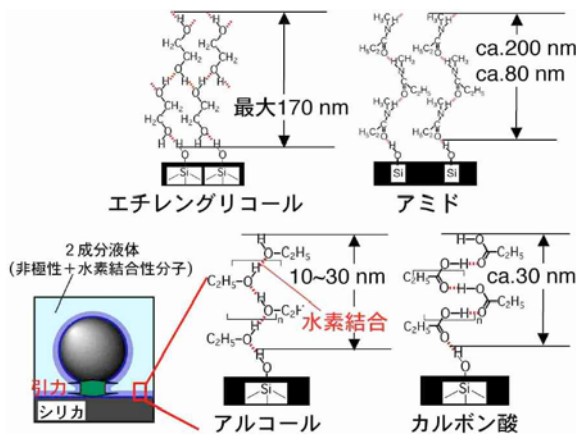


図1 界面分子マクロクラスター

【実験】

原子間力顕微鏡(AFM)のカンチレバー先端に直径10 μm 程度のガラス球を接着し、もう一方のカバーガラス表面との間に働く力の距離依存性を測定し(図2)、界面分子マクロクラスターの形成とその特性を評価した。シリコンプリズムの酸化膜を吸着表面としてATR-FTIRスペクトル測定を行い、2成分液体中での吸着構造を評価した。さらに、より界面近傍の情報のみを選択的に測定するために、シリコンプリズム上の金蒸着膜に水酸基末端をもつアルカンチオール自己組織化膜を調製し¹⁰、その表面に形成される界面分子マクロクラスターを表面増強ATR-FTIRスペクトルにより評価した。吸着量は比表面積0.6 g/m^2 のガラス球を用いた吸着等温線測定より評価した。

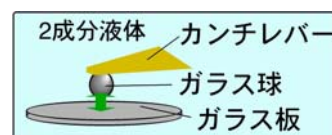


図2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡法の模式図

【結果と考察】

(1) 界面分子マクロクラスター吸着層とバルク溶液の界面エネルギー評価 コロイドプローブ AFM を用いた表面力測定より、分子マクロクラスター層が形成されたガラス表面間には、吸着等温線測定より見積もったクラスター吸着層の厚みの約 2 倍の距離から引力が働くことが見いだされている。この引力は分子マクロクラスター吸着層が接触し、吸着層-バルク溶液界面エネルギー(γ)により生じると考えられる。図 4 左上に示したモデルに基づき引力の

理論式を導出し(図 3 上)、実験値のフィッティングにより界面エネルギーを評価した。メタノール分子マクロクラスター吸着層-バルク溶液界面エネルギーは 7.2 ± 0.3 mN/m と見積もられた。これはバルクのメタノール/シクロヘキサン界面の $\gamma = 0.6$ mN/m より 1 桁大きく、分子マクロクラスターの鎖状構造により分子運動が制限されクラスター末端の free OH 基が界面に高密度で存在するためと考えられる。

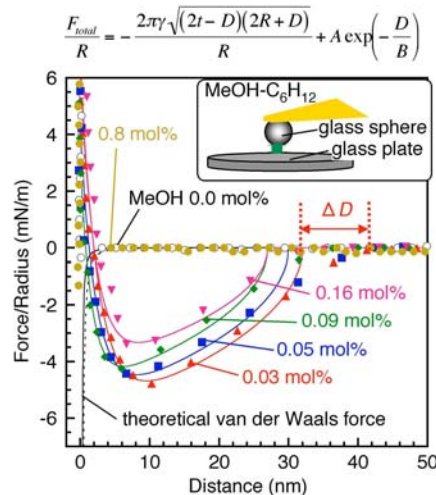


図 3 メタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中のガラス表面間の表面力曲線

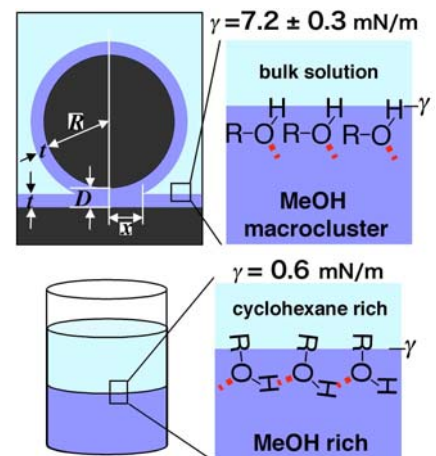


図 4 界面エネルギーによる相互作用モデルと界面エネルギー(上)、バルク界面エネルギー(下)

(2) 表面増強全反射赤外吸収分光法による分子マクロクラスターのダイナミクスの評価

界面分子マクロクラスター吸着層の接触・橋掛けにより生じる引力は、エタノール濃度約 0.5 mol%以上 (メタノール濃度約 0.09 mol%以上)では次第に減少し、エタノール濃度 1.4 mol% (メタノール濃度 0.8 mol%)で消失する。しかしこの濃度範囲では吸着量は全く減少しない。引力の減少の起源は吸着層の厚みではなく、何らかの特性変化を考える必要がある。引力が減少し始める濃度ではバルク中にもクラスター形成が起こり始めることが透過 IR スペクトルより確認されたことから、バルク中にも形成されたクラスターとの分子の交換が起こり、分子運動性が増大し、界面エネルギーが減少するためと考えられる。そこで界面選択性の非常に高い表面増強全反射赤外吸収分光法を用い、エタノールマクロクラスターの評価を行った。エタノール濃度上昇に伴い、OH 伸縮振動のピーク波数は高波数シフトし、バルク中のピーク位置へと近づいた。従って、濃度上昇に伴いクラスターの安定性が減少したと考えられ、濃度上昇に伴う、分子の交換、分子運動性増大、界面エネルギー減少を支持する結果が得られた。

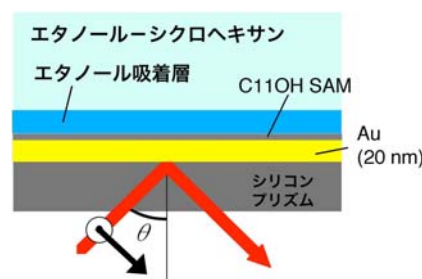


図 5 表面増強 ATR-FTIR 模式図

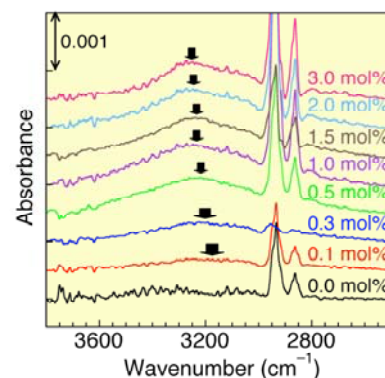


図 6 エタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中の表面増強 ATR-FTIR スペクトル

【参考文献】

- (1) M.Mizukami, K.Kurihara, *Chem.Lett.*, **28**, 1005 (1999).
- (2) M.Mizukami, K.Kurihara, *Chem.Lett.*, **29**, 256 (2000).
- (3) M.Mizukami, M.Moteki, K.Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12889 (2002).
- (4) K.Kurihara, Y.Nakagawa, M.Mizukami, *Chem.Lett.*, **32**, 84 (2003).
- (5) M.Mizukami, K.Kurihara, *Aust. J. Chem.*, **56**, 1071 (2003).
- (6) K.Kurihara, M.Mizukami, *Proc. Japan Acad.*, **77B**, 115 (2001).
- (7) M. Mizukami, Y. Nakagawa and K. Kurihara, *Langmuir*, **21**, 9402-9495 (2005).
- (8) M. Mizukami and K. Kurihara, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **4**, 244-248 (2006).
- (9) N. Yilmaz, M. Mizukami, K. Kurihara, *Langmuir*, **23**, 6070-6075 (2007).
- (10) S. Endo, K. Kurihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45(1B)**, 502-504 (2005).