

表面力測定より見る固-液界面の分子的描像

(東北大学原子分子材料科学高等研究機構¹, 東北大学多元物質科学研究所²) ○栗原和枝^{1,2}Molecular Pictures of Solid - Liquid Interface
Studied by Surface Forces Measurement(WPI-AIMR, Tohoku Univ.¹, IMRAM, Tohoku Univ.²) ○Kazue Kurihara^{1,2}

1. はじめに

固-液界面の液体の特性の理解に高い関心が集まっている。材料やデバイスの微細化により界面の特性の解明・制御が重要であること、また界面の分子レベルでの情報を得るための分析法の発展が著しく界面の分子科学と呼べる分野が確立しつつあるためである。

表面力測定は、得られる相互作用ポテンシャル（表面力曲線）に、固-液界面からバルクへの特性変化が反映されるために、固-液界面の特性評価に威力を発揮する。本発表では、表面力測定ならびに我々が開発した共振ずり測定¹など表面力装置（SFA）に基づく新規計測法を用いて固-液界面の現象を分子レベルで明らかにした最近の研究から、いくつかの例を紹介する。

2. 界面水の特性評価

界面の水の特性については多様な報告がされているが、その原因は必ずしもはっきりせず、解明は長年の課題となっている。

(1) 共振ずり測定のシリカ上の水和層の評価²

共振ずり測定¹は、装置上部のずりユニットの機械的な共振応答を利用し、液体の構造化に伴う粘性や摩擦・潤滑などの束縛液体の特性変化を評価する手法である。シリカ表面間の水について、表面のシラノール基密度を変化させ、和周波（SFG）振動分光法で水の状態を評価し、さらに距離 D を狭めながら共振カーブを測定した。SFG スペクトルは、シラノール密度の多い状態で、 3200 cm^{-1} に吸収を持ち、強く水素結合する氷様の水の存在を示す。この界面水は高負荷下で安定であり、潤滑性が高い。一方、シラノール基密度が低い場合には、水素結合が弱い液体様であり、高付加下では不安定なことがわかった。

(2) 水の界面マクロクラスター³

アルコール、カルボン酸など水素結合性分子が非極性溶媒からシリカ表面へ吸着するとき、これらの分子が水素結合を介し 10 nm 以上におよぶ分子組織体（界面分子マクロクラスター）を形成することを見いだしている⁴。これらの研究を水へ展開し、水-シクロヘキサン 2 成分液体中のシリカ表面への吸着水の構造を、表面力測定と SFG 振動分光法により評価した⁴。水吸着層は、飽和濃度 (50 ppm) 以下では氷様構造をとり界面分子マクロクラスターを形成すると考えられ、過飽和条件では、厚みに変化はないが液体様の構造へと変化することがわかった。

3. 新規固-液界面の評価法：分光 SFA と電気化学 SFA

不透明基板を測定できるツインパス型表面力装置⁵を開発した。分光 SFA⁶ではプローブ蛍光分子を用い微細空間の液体の粘度を評価するとともに、界面の pH を評価した。また電気化学 SFA^{7,8}では、電極表面の酸化・還元に伴う電位の変化ならびにイオンの吸着等を評価している。

<文献>(1) Dushkin, Kurihara, *Colloids Surfaces A*, (1997); (2) Mizukami, Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.*, (2008); (3) Mizukami, Kobayashi, Kurihara, *Langmuir*, (2012); (4) Mizukami, Moteki, Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, (2002); (5) Kawai, Sakuma, Mizukami, Abe, Fukao, Tajima, Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.*, (2008); (6) Fukushi, Kasuya, Sakuma, Kurihara, *Chem. Lett.*, (2011); (7) Kamijo, Kasuya, Mizukami, Kurihara, *Chem. Lett.*, (2011); (8) Kasuya, Kurihara, submitted.

