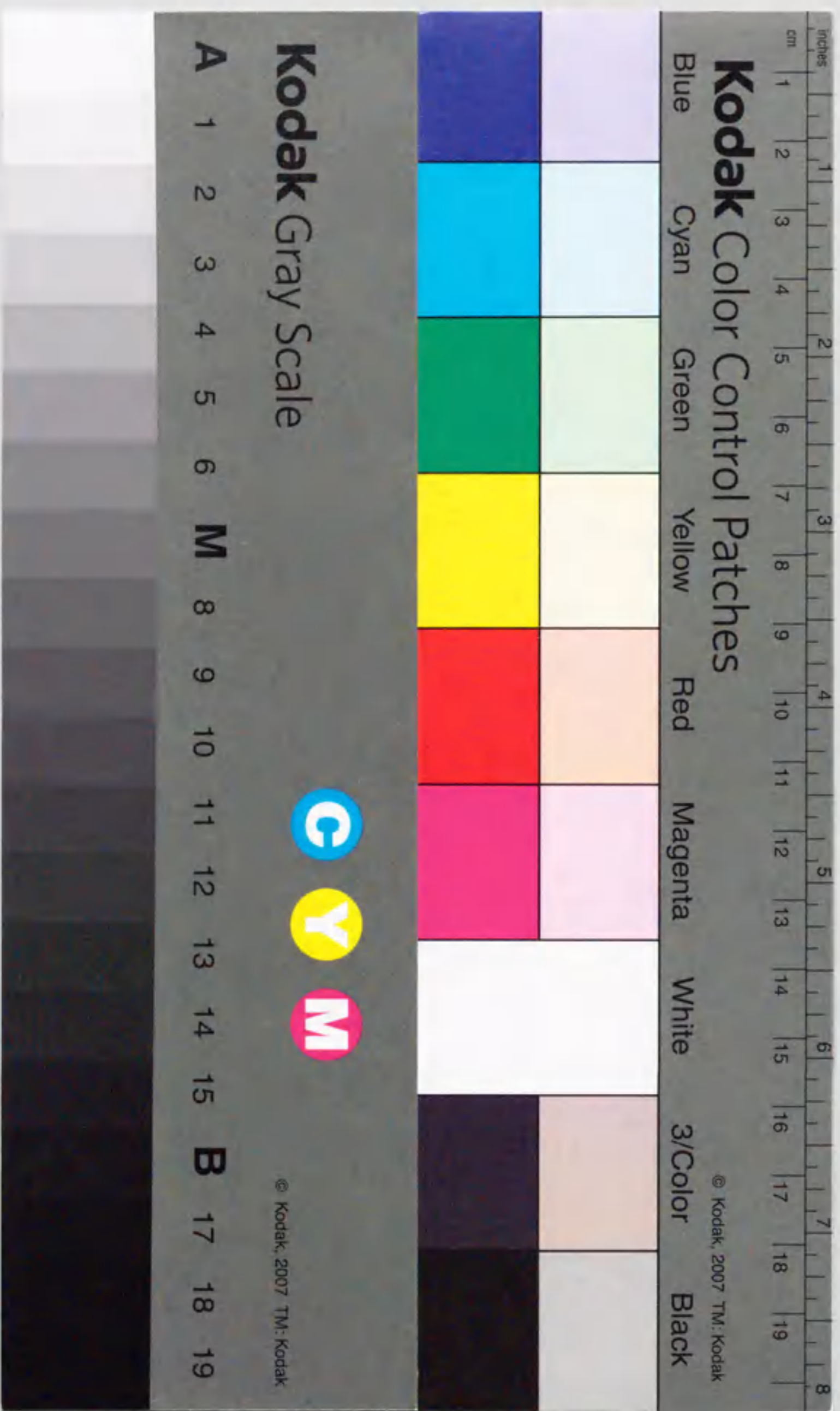


報告番号 甲第 4276 号

コロイドプローブ原子間力顕微鏡法による 液体中の微粒子間長距離引力の研究

水上雅史



コロイドプローブ原子間力顕微鏡法による
液体中の微粒子間長距離引力の研究

水上雅史

名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程

1999年

目次

第1章 序章	
1.1 緒言	1
1.2 疎水表面間に働く長距離引力	3
1.3 2成分液体中の固液界面吸着と相互作用	8
1.3.1 2成分液体中の固液界面吸着現象	8
1.3.2 水溶液中の疎水表面間相互作用との比較	11
1.3.3 固液界面吸着現象と相互作用	11
1.4 材料プロセスへの応用	13
1.5 本研究の目的	14
参考文献	15
第2章 表面力測定	17
2.1 緒言	17
2.2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡法	17
2.2.1 原子間力顕微鏡 (AFM)	17
2.2.2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡法	20
2.2.3 コロイドプローブの作製	21
2.2.4 カンチレバーのバネ定数評価	22
2.2.5 フォースカーブの測定および解析	24
2.3 表面力測定装置 (SFA) との比較	27
2.4 水溶液中の帯電表面間に働く力	29
2.4.1 DLVO理論	29
2.4.2 van der Waals力	29
2.4.3 電気二重層力	29
2.5 力の測定	30
参考文献	32

第3章 水溶液中の電気的中性表面間に働く 長距離引力の研究	34	4.2.3 溶媒の脱水及び精製	67
3.1 緒言	34	4.2.4 吸着等温線測定	67
3.2 実験	35	4.2.5 吸着等温線測定から「仮想的な吸着層厚さ」の見積もり	69
3.2.1 超純水、試薬表	35	4.2.6 2成分液体の赤外吸収スペクトル測定	71
3.2.2 表面力測定	35	4.3 結果及び考察	72
3.2.3 ガラス表面の水蒸気プラズマ処理	36	4.3.1 シクロヘキサン-メタノール, エタノール2成分液体	72
3.2.4 ガラス表面のアミン修飾	37	4.3.1.1 表面力測定結果	72
3.2.5 ガラス表面の疎水化	38	4.3.1.2 表面力測定結果の考察	73
3.2.6 接触角測定	39	4.3.1.3 吸着等温線測定結果	74
3.3 結果及び考察	40	4.3.1.4 「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」の比較と 吸着層状態の評価	74
3.3.1 ガラス表面間の相互作用測定		4.3.1.5 シクロヘキサン-メタノール・エタノール2成分液体の 赤外吸収スペクトル測定結果	75
3.3.1.1 塩濃度依存性	40	4.3.1.6 吸着層構造の検討	77
3.3.1.2 pH依存性	40	4.3.2 シクロヘキサン-1-プロパノール, 2-プロパノール2成分液体	96
3.3.2 アミン修飾表面間相互作用測定	43	4.3.2.1 表面力測定結果	96
3.3.2.1 pH依存性(等電点の決定)	43	4.3.2.2 表面力測定結果の考察	97
3.3.2.2 等電点における長距離引力の塩濃度依存性	44	4.3.2.3 吸着等温線測定結果	98
3.3.2.3 等電点における長距離引力の温度依存性	45	4.3.2.4 「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」の比較と 吸着層状態の評価	99
3.3.2.4 長距離引力の起源の検討	45	4.3.2.5 シクロヘキサン-1-プロパノール・2-プロパノール2成分 液体の赤外吸収スペクトル測定の結果	99
3.3.3 疎水修飾表面間相互作用測定	56	4.3.2.6 吸着層構造の検討	101
3.3.3.1 結果	56	4.4 過去の吸着測定との比較	120
3.3.3.2 長距離引力の起源の検討	57	4.5 本章のまとめ	121
3.4 本章のまとめ	64	参考文献	122
参考文献	65	5章 モノマー選択吸着層のその場重合による高分子 ナノ薄膜の作製	123
4章 シクロヘキサン-アルコール2成分溶液からのガラス 表面間への吸着と相互作用の研究	66	5.1 緒言	123
4.1 緒言	66	5.2 実験	125
4.2 実験	67		
4.2.1 表面力測定	67		
4.2.2 ガラス表面の水蒸気プラズマ処理	67		

5.2.1 溶媒、モノマーの精製	125
5.2.2 重合膜調製方法	125
5.2.3 重合条件の設定	125
5.2.4 重合表面の評価法	127
5.3 結果及び考察	127
5.3.1 アクリル酸0.1 mol%中でのその場重合表面のAFM観察	127
5.3.2 アクリル酸1.0 mol%中でのその場重合表面のAFM観察	127
5.3.3 アクリル酸2.0 mol%中でのその場重合表面のAFM観察	128
5.3.4 吸着層モデルとの対応の検討	128
5.4 本章のまとめ	136
参考文献	136
第6章 本研究の総括	137
謝辞	140

第1章

序章

1.1 緒言

微粒子分散系（コロイド分散系）は工業生産プロセス、日常生活において様々に利用されている。ここでは微粒子の分散安定性を制御することが重要な課題である。この微粒子分散系の安定性は微粒子間に働く相互作用によって決まる。例えば微粒子表面が帯電していれば静電的な斥力により分散系は安定なまま存在できる。斥力が働かなければ、分散系は安定に存在できずに凝集が起こることになる。この分散安定性は水溶液中では塩濃度やpHをかえることにより静電相互作用を制御したり、また様々な溶液中で表面への高分子の吸着による立体安定化などによる制御が行われている。水溶液中の微粒子分散系の挙動を定量的によく記述する理論として1940年代にDerjaguin, Landau, Verwey, Overbeekにより提出されたDLVO理論があり、これは現在でも広く用いられている¹。この理論は帯電表面近傍に形成される対イオンの電荷雲（拡散電気二重層）の重なりにより生じる電気二重層斥力とvan der Waals力の和で相互作用ポテンシャルを記述する理論である（詳しくは2章を参照）。この理論が提出されて、相互作用を距離の関数として定量的に測定しようという欲求が高まり、これを実現する装置の開発が試みられ様々な工夫が蓄積されていった²。1970年代末にはばねばかりの原理で精度よく力の距離依存性を測定できる表面力測定装置（Surface Forces Apparatus, SFA）が³TaborならびにIsraelachviliらによりほぼ現在に近い形に開発された（距離分解能0.1nm、力の分解能10 nN）³。表面力測定装置により様々な表面間に働く力が測定され、比較的遠距離（およそDebye長以上）の相互作用は表面電位と電解質濃度が低すぎないという条件下でDLVO理論でよく記述されることが明らかとなった。（最近では原子間力顕微鏡のカンチレバー先端にコロイド球をつけてSFAと等価な力を測定する方法も行われている。）また高分子吸着層間に働く相互作用の研究が活発に行われ、分子レベルでの理解が深まってきた^{4,5}。

一方で表面力測定によりDLVO理論で説明出来ない力の存在も明らかとなってきた。それらは溶媒和力、水溶液中の疎水表面間に働く長距離引力である。溶媒和力は表面間距離が分子サイズの数倍程度という連続体近似の成立しなくなる条件下で生じる力で、例えば原子レベルで平滑な表面間に不活性な球形分子が挟まれた場合では、分子

サイズで振動するフォースプロファイルを示す⁶⁷。この力の完全な定式化はなされていないが、その起源が分子の構造にあることは明らかで、分子構造や表面特性による力の法則の違いも調べられている。

最も理解の遅れているのは、水溶液中の疎水表面間に働く長距離引力である。これはvan der Waals力よりはるかに強く、100 nm以上の長距離に及ぶ場合もある。この距離は水分子のサイズの何百倍にもなり、水溶液中の疎水性分子間の凝集の駆動力となっている疎水相互作用からは考えられないほど長距離性の相互作用である。この長距離引力の研究は様々な疎水修飾表面を用いて研究されてきたが、その起源の統一的理解には至っていない。

本研究ではコロイドプローブ原子間力顕微鏡を用いた相互作用直接測定を行い、界面現象と相互作用のメカニズムの解明を目指した。

第一は、水溶液中の電気的中性表面間に働く長距離引力距離の研究である。前述した疎水表面間に働く長距離引力は、必ずしも表面の疎水性と引力の到達距離は相関がない場合があり、修飾表面により多様な結果を示している。これは引力には疎水性と直接関係のない起源によるものが含まれているためと考えられる。これを実証し、また疎水性と直接関係のない引力を抽出するために、疎水性の低い電気的中性表面を用いて研究を行った。

第二は、本研究において新たに見出した2成分液体中での1成分の固-液界面吸着により生じる長距離引力の研究である。吸着は界面現象として非常に一般的によく知られており、多成分液体中での微粒子分散系の安定性は工業的にもその応用は幅広く非常に重要である。

第三は、相互作用測定より2成分液体中の固体表面への吸着挙動について新たに得られた知見を基にした、選択吸着層のその場重合による高分子ナノ薄膜作製法の開発である。

次節から液体中の微粒子間及び表面間相互作用の研究のこれまでの歴史的背景、現状で確立しているもの、そして未解決のものについて説明し、本研究の意義を説明する。

1.2 疎水表面間に働く長距離引力

ここでは3章で示す電気的中性表面間の長距離引力の研究の背景と意義について説明する。炭化水素などの非極性分子の水への溶解度は低く、凝集を起こしやすい。この駆動力となっている力が疎水性相互作用と呼ばれており、分子集合体形成、例えば両親媒性分子のミセル・ベシクル・2分子膜などの集合体形成、たんぱく質の折り畳み、また様々な分子認識において重要な役割を果たしている。疎水性相互作用がどの程度の距離に及ぶのかは非常に興味をもたれている。また鉱物の分離に用いられている浮遊選鉱においても疎水性相互作用は重要な役割を果たしていると考えられている。このような興味から表面力測定装置を用いて疎水修飾表面間の相互作用測定が1980年代前半より行われ始めた。表1.2に報告例をまとめた。

初期に行われた水溶性の界面活性剤の吸着表面間では、10~15 nm程度の距離範囲内で指数関数に従い ($F/R = -A \exp(-D/D_0)$, A :定数, D_0 :減衰長1.4, 1.0 nm)、van der Waals力の10倍から100倍も強い引力が観測された^{8,9}。それ以降、より疎水度が高く、安定な表面を疎水修飾表面を調製して測定が行われ、引力は非常に長距離(最大300 nm)から観測されている^{10,16}。これは水分子のサイズの何百倍にも及び、通常疎水性相互作用からは考えられないほどの距離である。ただしこれら長距離引力は指数関数に従う点では初期の結果と同じだが、近距離成分(約20 nm以下)と遠距離成分(約20 nm以上)の異なる二つの減衰長を持つことが分かってきた ($F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$, A, B :定数, D_1, D_2 :減衰長)。近距離成分は常に疎水性表面間においては非常に強く観測される。しかし遠距離成分は修飾法などにより現れ型に非常にばらつきがあり、必ずしも疎水性と相関がない場合もあり、様々な引力の起源が提案されている。

遠距離成分の起源として疎水性と相関があるのはキャビテーションと呼ばれる気相が疎水表面間をブリッジングし、ラプラス圧により生じる引力である。理論計算によりキャビテーションが生じるには非常に疎水性の高い表面(後退接触角90°以上)をほぼ接触させる必要があると予想されている^{17, 18}。実際に非常に高い疎水性の表面を接触させた後、引き離す過程でキャビテーションが生じるのは観測されている^{9,19}。しかし接近時に働く引力はこれでは説明できないため、気相形成のメカニズムとして疎水表面近傍の水の不安定さだけでなく、溶存している気体の吸着なども考えられている²⁰。また完全な気相形成ではなく疎水表面近傍での水の密度変化、勾配が引力の起源とする説もある。

遠距離成分と疎水性の相関が見られない例として、Tsaoらは界面活性剤を吸着させて疎水化した表面と未修飾雲母表面の間に疎水表面間よりも長距離性の引力が働くの

を観測している¹⁴。またHatoによる2本鎖界面活性剤の一方の炭化水素鎖末端に水酸基を導入した分子とアラキジン酸の混合LB膜を用いた研究では、混合比により疎水性を調節して（水の接触角82~98°）測定が行われている。その結果、表面間距離が約10 nm以下では疎水性の高い表面間でより強い引力が観測されているが、表面間距離20 nm以上で疎水性の低い表面間でより強い引力が観測されている²¹。他にも水の接触角が100°を越える疎水表面間において遠距離成分が全く観測されない場合も報告されている^{22,23}。

これらの結果より長距離引力の遠距離成分は、単に疎水性相互作用だけでは説明できない。明らかに疎水性に起因する力と、それ以外に起因する力が存在すると考えられる。よって“疎水表面間に働く長距離引力”と一言でいわれている現象にはいくつかの相互作用が内包されていると考えられる。それではこれらの引力の起源を研究するにはどうしたら良いか？疎水性の高い表面を用いている限り、様々な寄与を含んだ相互作用を観測している可能性を避けることが出来ない。そこで本研究で行ったのが疎水性の低い電気的中性表面を用いた相互作用測定である。具体的には基板としてガラスを用い、ガラス表面のシラノール基と3-アミノプロピルトリエトキシシランをシランカップリング反応させて、シラノール基とアミノ基が混在する表面を調製した。この表面上の水の接触角は32±7°と低い値を示し、水溶液のpHを調節することにより、アミノ基の正電荷とシラノール基の負電荷のバランスで電気的中性表面を実現できる。この表面を用いて疎水性の直接関与しない長距離引力の存在の直接的な証明を行った。またこの表面を用いることにより疎水性の関与しない引力のみを抽出して研究出来ることにもなる。

またアミノ基で修飾した電気的中性表面を用いた結果を疎水表面を用いた結果と比較検討を行った。従来の疎水面を用いた報告例は系によりばらつきがあるため、ガラス表面を同様にシランカップリング反応で修飾した疎水表面（水の接触角99±3°）を調整して相互作用測定を行い得られた結果を比較に用いた。

ここで用いた修飾表面はどちらもガラス表面をシランカップリング反応により修飾しており、共有結合により官能基が導入されている。よって塩濃度増加、温度上昇に対して安定であり、様々な条件下での相互作用の検討が可能である。

表 1.2 疎水表面間の相互作用の報告例。van der Waals 力は標準的な測定条件において SFA では 10 nm, AFM (探針) では 1~2 nm, コロイドプローブ AFM では 5 nm 以下から観測される。フィッティング関数はフィッティング範囲が表面間距離 20 nm 以下は A, D₁、20 nm 以上は B, D₂ で示す。

著者	試料	引力の観測された距離範囲 (nm)	引力のフィッティング関数	フィッティングパラメーター				
				条件	A (mN/m)	D ₁ (nm)	B (mN/m)	D ₂ (nm)
J. N. Israelachvili et al. (1984)	CTAB 吸着膜	10	$F/R = -A \exp(-D/D_1)$	KBr 1mM	110	1.0		
R. M. Pashley et al. (1985)	DHDA 吸着膜	15	$F/R = -A \exp(-D/D_1)$	純水	350	1.4		
P. M. Claesson et al. (1986)	DDOA の LB 膜	30	$F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$	KBr 0.03 mM	360	1.2	6.6	5.5
				KBr 10 mM	360	1.2	6.3	4.5
H. K. Christenson et al. (1988)	DDOA の LB 膜	80	$F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$	純水	~数 100	3	約 2	13
	フッ素化界面活性剤の LB 膜	90	$B \exp(-D/D_2)$	純水	~数 100	2~3	2.2	16
H. K. Christenson (1989)	フッ素化界面活性剤の LB 膜	電気二重層斥力も働いており不明確	$F/R = -A \exp(-D/D_1)$ or $F/R = -B \exp(-D/D_2)$ (フィッティング範囲不明瞭)	Pe ₂ NBr 0.04 mM			2.5	14
				Pe ₂ NBr 0.1 mM			2	12
				Pe ₂ NBr 1 mM	8	6		
				Pe ₂ NBr 10 mM	60	1.5		
H. K. Christenson (1990)	DDOA の LB 膜	80 nm	$F/R = -B \exp(-D/D_2)$	純水			明記なし	12.3
				MgSO ₄ 10 mM			明記なし	9
				MgSO ₄ 100 mM			明記なし	13
K. Kurihara et al. (1992)	高分子化した界面活性剤の LB 膜	300 nm	$F/R = -B \exp(-D/D_2)$	純水			170±50	62±4 (72)
				NaBr 1mM			40±14	63±17 (57)
				NaBr 10 mM			25	42±22 (61)
				純水			27	20
D. F. Evans et al. (1991)	DHDA の LB 膜		$F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$	純水(25℃)	104	20.7	5.3	250
				純水(40℃)	53	17.5	1.5	150

				純水(50°C)	42	14.0	0.8	100
	DODA の LB 膜			純水(25°C)	3310	20.7	12.5	250
				純水(40°C)	1750	17.5	7.5	150
				純水(50°C)	42	14.0	2.5	100
	DEDA の LB 膜			純水(25°C)	3310	20.7	12.5	250
				純水(50°C)	1440	18.0	12	200
D. F. Evans et al. (1993)	DODA の LB 膜		$F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$	NaCl 0.1 mM	1000	20	6.8	170
				NaCl 0.2 mM	270	18	2.3	150
				NaCl 0.5 mM	96	16	1.3	130
				NaOH 0.05 mM	1800	18	6.8	150
				NaOH 0.1 mM	1200	15	5.0	120
				MgSO ₄ 0.01 mM	2000	20	17.3	115
				MgSO ₄ 0.1 mM	360	18	14	70
				MgSO ₄ 1 mM	90	18	12	60
	DODA の LB 膜と雲母表面間			純水	5600	28	27	300
				KCl 0.1 mM	3960	22	16.8	280
				KCl 1 mM	1680	21	9.5	270
D. F. Evans et al. (1993), AFM による測定	DODA, DEDA, DHDA の吸着膜		$F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$	純水	0.87 (nN)	2.1	0.04 (nN)	25
J. L. Parker et al. (1994), MASIF による測定	HMDSO のプラズマポリマー膜	10 nm 以下	水の接触角、前進 109°, 後退 98° にも関わらず長距離引力観測されず。					
J. L. Parker et al. (1994), MASIF による測定	FSCl ₁ , FSCl ₂ , FSCl ₃ 修飾したガラス表面間	300 nm	水の接触角、前進 110°, 後退 90° の疎水表面間、塩濃度依存性ほぼなし。温度上昇により引力増大。ガス/蒸気が付着しその橋かけによる引力のメカニズムを提案。					
R.-H. Yoon et al. (1994), AFM による測定	ODTCS, TMCS 修飾したシリカ表面間	~120 nm	$F/R = -A \exp(-D/D_1) - B \exp(-D/D_2)$	純水中、接触角 88°	24.2	2.4	1.42	16.4
				95°			4.10	20.5
				105°			98.4	16.6
				115°			255	18.8
Ravi. Sharma et al. (1995)	OTE 修飾表面、DDOA の LB 膜		DDOA の LB 膜 (前進接触角 95°, 後退接触角 56°) では 100 nm より引力が観測されたが、OTE 修飾表面 (前進接触角 111°, 後退接触角 91°) では引力は 20 nm 以下でしか観測されず。					

M. Hato (1996)	HADMOA と AA の混合 LB 膜	100 nm	表面間距離 20 nm 以上では引力は疎水性の低い表面間 (前進接触角 82°) でより強く、表面間距離約 10 nm 以下では疎水性の高い表面間 (前進接触角 98° でより強く観測されている。					
K. Kurihara et al. (1996)	核酸塩基誘導体界面活性剤の LB 膜	200 nm	$F/R = -B \exp(-D/D_2)$	チミン間			1100	50
			ただし 20 nm 以上の遠距離成分のみをフィッティング	アデニン間			200	50
M. Mizukami, K. Kurihara (1997)	AMPS 修飾ガラス表面間	40 nm	アミノ基で修飾したガラス表面間 (前進接触角 32±7°) で最大 40 nm から引力を観測。塩濃度増加、温度上昇により減衰長は減少。					

CTAB: hexadecyltrimethylammonium bromide

DHDAA: dihexadecyldimethylammonium acetate

DDOA: dimethyldioctadecylammonium bromide

DODA: dioctadecyldimethylammonium bromide

DEDA: dieicosyldimethylammonium bromide

HMDSO: hexamethyldisiloxane

FSCl₁: (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydroctyl)dimethylchlorosilane

FSCl₂: (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydroctyl)methylchlorosilane

FSCl₃: (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydroctyl)trichlorosilane

ODTCS: octadecyltrichlorosilane

TMCS: trimethylchlorosilane

OTE: octadecyltriethoxysilane

HADMOA: ω-(hydroxyalkyl)dimethyloctadecylammomium bromide

AA: arachidic acid

AMPS: aminopropyltriethoxysilane

1.3 2成分混合液体中の固液界面吸着と相互作用

ここでは4章で示すシクロヘキサン-アルコール2成分液体中でのガラス表面への吸着現象と相互作用の研究の背景と意義を示す。

1.3.1 2成分液体中の固液界面吸着現象

固-液界面吸着現象は基礎科学から、工業までの非常に多様な分野においての重要である^{24,27}。例えば活性炭による浄水、液体クロマトグラフィーによる分離もこの現象を利用している。界面活性剤、チオール化合物などの界面と非常に強く相互作用する部位をもつ分子の希薄溶液から界面に吸着させる場合には基本的には吸着は単分子吸着でLangmuirの吸着等温式に従い、分子の配向もある程度揃っている。2成分液体の場合では、溶質と溶媒の区別がつかないような溶質濃度が高い条件では吸着様式は多様となる。このような系では、液体の種類、またその組み合わせ、吸着媒の表面特性、温度により吸着等温線は異なった形を示す。常温で全組成範囲で相分離しない2成分液体系の吸着等温線はSchayとNagyらにより系統的に調べられ五つの型に分類されている²⁶。五つの吸着等温線の型を図1.3.1に、それぞれの型に分類されている2成分液体と吸着媒の例を表1.3.1に示す^{26, 28-36}。我々はこれらの吸着等温線の五つの型のうちで、型IIの吸着等温線に着目した（特に成分1の低濃度領域での急激な吸着過剰量の増大）。例えばアルコール（メタノール・エタノール）-シクロヘキサン2成分液体中の親水性の高いシリカやガラス表面の場合に吸着等温線はII型となることが知られている。これはアルコールの微量濃度条件においてシリカ・ガラス表面にはアルコールが高濃度に濃縮することを示している。これはバルクの液体組成と吸着層内（固液界面近傍）の液体組成が著しく異なることを示している。これは疎水表面近傍の水の状態が異なる（例えばキャビティ）ことと非常に類似の状況と考えられる。そこで微量の極性溶媒を添加した条件下で固体表面間の相互作用測定を行うことにより、キャビテーションと類似の現象を別の系で実現出来るのではないかと考えた。具体的にはシクロヘキサン-アルコール2成分液体中のガラス表面への吸着と相互作用の研究を行った。

2成分液体中での微粒子間相互作用を理解することは、塗料などの多成分液体中での微粒子分散系の安定性への応用からも重要である。また微粒子間相互作用から吸着層の厚さ・構造・組成など吸着等温線測定からは得られない知見を得ることが期待できる。

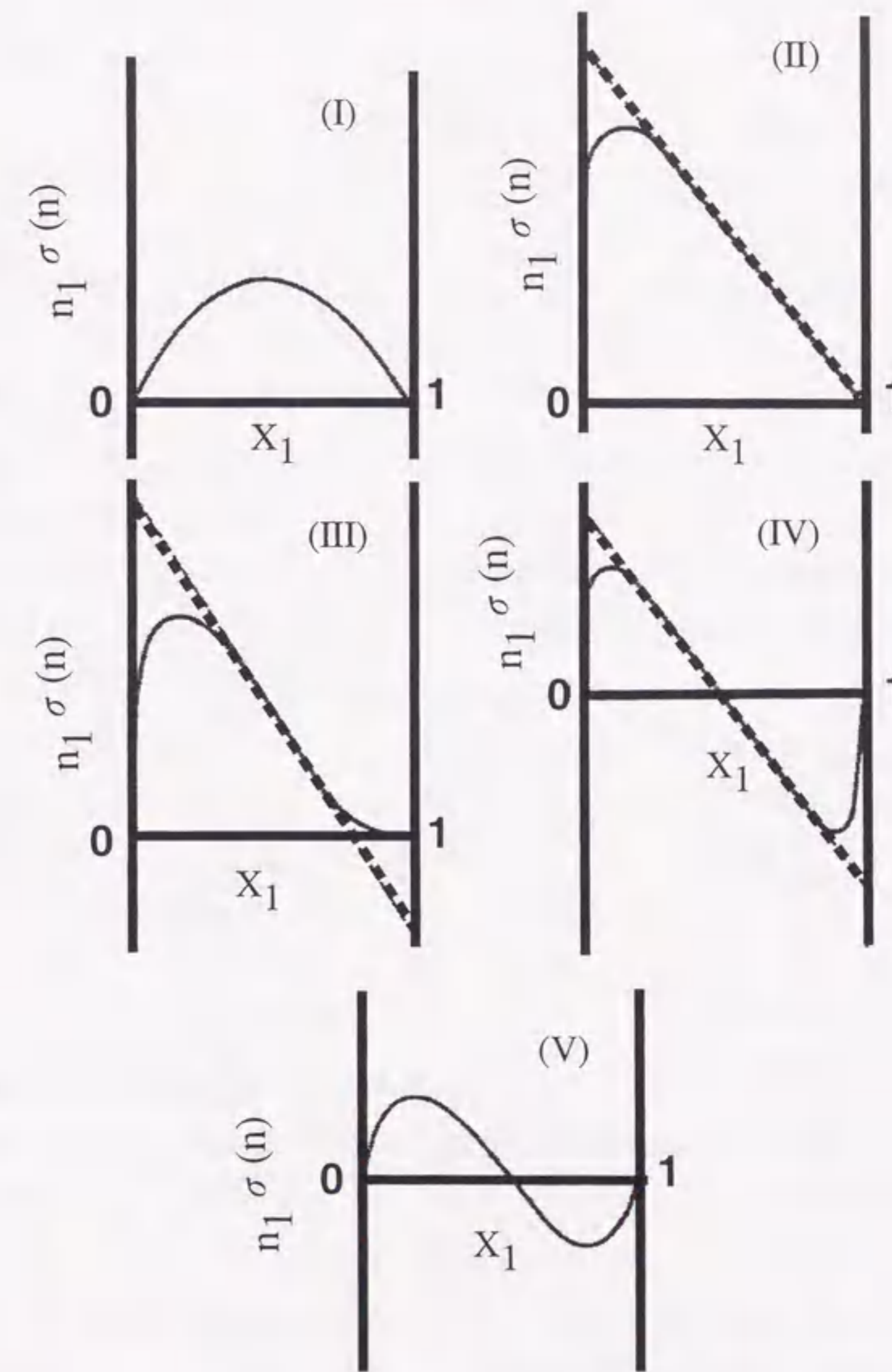


図1.3.1 SchayとNagyによる2成分液体中の吸着等温線の5つの型
 $n_1\sigma(n)$ は成分1の吸着過剰量、 X_1 は成分1のモル分率

表 1.3.1 種々の2成分液体、吸着媒で観測される吸着等温線の型の分類

型	成分1	成分2	吸着媒	温度(°C)
I	ベンゼン	n-ヘプタン	グラフオン	70
	ベンゼン	n-ヘプタン	モンモリロナイト	25
	ニトロメタン	ジオキサン	アルミナ	30
	1,2-ジクロロエタン	ベンゼン	シリカゲル	30
II	メタノール	シクロヘキサン	モンモリロナイト	25
	メタノール	ベンゼン	モンモリロナイト	25
	メタノール	ベンゼン	アルミナ	25
	メタノール	ベンゼン	ガリゴスカイト	25
	エタノール	シクロヘキサン	モンモリロナイト	25
	エタノール	シクロヘキサン	シリカ	25
	エタノール	ベンゼン	モンモリロナイト	25
	n-プロパノール	ベンゼン	モンモリロナイト	25
	n-ブタノール	ベンゼン	モンモリロナイト	25
	ベンゼン	酢酸エチル	活性炭	30
	ベンゼン	シクロヘキサン	シリカゲル	30
	ベンゼン	n-ヘプタン	シリカゲル	25
	III	エタノール	シクロヘキサン	シリカ
n-ブタノール		ベンゼン	シリカゲル	25
ベンゼン		シクロヘキサン	シリカゲル	25
ベンゼン		シクロヘキサン	活性炭	25
酢酸		水	活性炭	20
IV	エタノール	ベンゼン	アルミナ	25
	エタノール	ベンゼン	活性炭	
	1-プロパノール	ベンゼン	活性炭	
	エタノール	ベンゼン	シリカゲル	25
	ベンゼン	エタノール	活性炭	25
	エチルアセテート	シクロヘキサン	活性炭	25
V	ジオキサン	ニトロメタン	シリカゲル	30
	1,2-ジクロロエタン	ベンゼン	活性炭	20
	シクロヘキサン	エタノール	活性炭	25
	シクロヘキサン	ニトロベンゼン	アルミナ	30

1.3.2 水溶液中の疎水表面間相互作用との比較

前節で2成分液体中での1成分の固体表面への高濃度の濃縮は、疎水表面にキャビティが形成されるのと類似の状況を実現することを述べた。ここでは水溶液中での疎水表面を用いた長距離引力の研究と比較して、2成分液体中での1成分の吸着現象を用いる利点を以下に示す。

(i) 疎水表面近傍の水の状態がバルクとは異なることは受け入れられているが、具体的にどの程度の量、範囲に及ぶのかを定量するのは困難である。それに対して、2成分液体中での固液界面吸着では吸着等温線測定より、どれだけの量が固液界面近傍に束縛されているかを知ることが出来る。これは現象を解釈する上で有力な情報となり得る。

(ii) 用いる溶媒の組み合わせにより、吸着させる分子種、固液界面への吸着量を容易に変えることが出来る。本研究ではアルコールとしてメタノール・エタノール・1-プロパノール・2-プロパノールの4種類を用いた。これにより吸着分子の極性及び分子構造の違いによる影響を検討することが出来、吸着と相互作用のより詳細な描像が得られることが期待できる。

(iii) ガラス表面を用いることにより、疎水修飾表面のように界面活性剤・アルキルシランなどの分子を導入する必要がない。修飾表面による相互作用のばらつき、付加的な相互作用¹⁴を避けることが出来る。

(iv) 系中に電荷が存在しない。用いる溶媒の脱水、精製を十分に行うことにより表面の帯電を避けることも出来る。これにより何らかのかたちの電荷の揺らぎにより生じる相互作用(巨視的な分散力)^{37,38}の可能性を避けることが出来る。

(iii) と (iv) は吸着以外の相互作用への寄与を避けることが出来ることを意味している。

1.3.3 固液界面吸着現象と相互作用

過去に報告されている2成分液体中での固液界面吸着現象と相互作用に関連した研究状況をしめす。

(1) 2成分系でのキャピラリーフォース測定

OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane) 中またはトリオレイン中での雲母表面間への水の毛管凝縮によるキャピラリーフォース表面力測定装置により観測されている例がある^{39,40}。この研究では装置内の水蒸気圧を調節することにより、液中の水分量を制御している。水の蒸気圧の上昇に伴い、OMCTS中では6~8 nm, トリオレイン中では約10 nmより引力が働くのが観測されている。これらの系では水は極わずかしか溶解せずに

相分離する液体の組み合わせであり、液-液の界面張力によるキャピラリーフォースで相互作用はよく説明されている。

(2) wetting transitionによる相分離

この現象はある組成で相分離する2成分液体がその臨界点近傍で、一方の成分により界面（固液、気液）が完全に覆われる（濡れる）という現象である⁴¹。具体的な例として水とルチジン（2, 6-dimethylpyridine）の2成分液体中のシリカコロイド粒子分散系を用いた実験が行われており、相分離の臨界点付近でシリカ表面に8 nm近いルチジンの層が形成されて急速に凝集が起こるという現象が観測されている^{42,43}。急速凝集の原因はブラウン運動によりルチジン層が重なり、キャピラリーフォースと同様の引力が生じていることによると説明されている⁴⁴。

(3) 2成分液体中での分散安定性

一方で常温で完全に混合可能な2成分液体中の吸着と相互作用を議論している報告例もある^{45,46}。これらの研究では吸着等温線測定から吸着層の厚さを見積もり、種々の液体組成における微粒子間のvan der Waals力をVincentらの理論^{7,48}に基づき計算している。得られた微粒子間相互作用ポテンシャルの液体組成依存性と、微粒子分散系の安定性を比較検討が行われている。ただしここで議論しているのは吸着層が形成によるHamaker定数の変化によりvan der Waals力の強度変化であり、吸着層の重なりによりどのような力が生じるかは議論されていない。

(1) と (2) で述べた過去の報告例は2成分液体の相分離の臨界点の極近傍における現象で、固液界面に相分離した層が形成された後の相互作用を議論している。これはキャピラリーフォースと同様の現象であり、吸着現象そのものは研究されていない。

(3) では2成分液体中での吸着と相互作用を議論しているが、吸着層が重なった時に働く相互作用は議論されていない。以上述べてきたように、本論文で行われた2成分液体中での吸着現象を相互作用直接測定により研究している例は報告されていない。

特に吸着層が重なった状況での相互作用を直接測定することにより、吸着層内の組成や構造の固液界面からの距離依存性の情報が得られることが期待される。それらの情報に基づき吸着層と相互作用の分子レベルでの議論が可能となると考えられる。

1.4 材料プロセスへの応用

ここでは5章で示すモノマー選択吸着層のその場重合による高分子ナノ薄膜の意義について説明する。過去に有機分子の組織体をうまく利用したCd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺などが局所的に存在する場（Langmuir膜の親水部、逆ミセル内、ベシクル内、2分子膜間、など）を用いたナノサイズのCdS, ZnS, PbSなどの半導体合成の研究が数多く行われている^{49,50}。これらの研究では構造の制御された無機物質の合成が行われている。1.3.1節で示したようにシクロヘキサン-アルコール2成分液体中の親水性ガラス（シリカ）表面への吸着等温線は型IIに属し、アルコール微量濃度において、ガラス表面にはアルコールが高濃度に濃縮することが知られている。Fendlerらはシクロヘキサン-アルコール2成分液体中のシリカ微粒子表面に形成されるアルコール吸着層にCd²⁺, Zn²⁺を濃縮させて、これを局所的な反応場として利用してCdS, ZnSの半導体ナノ微粒子を調製している³⁶。このような局所的な反応場を利用したナノ構造体の調製は注目されている。

本研究の4章に示すように、相互作用直接測定及び吸着等温線測定に基づき、シクロヘキサン-アルコール2成分液体中のガラス表面への吸着層のより詳細な描像が得られた。その結果に基づき2成分液体中の固液界面吸着層をナノ材料設計へと応用した。

その方法としてアルコールのかわりに同等の分子サイズ、極性、水素結合性を持つ重合性の分子、アクリル酸を吸着分子として用いた。このアクリル酸を4章で得られたアルコールの選択吸着層形成濃度を同様に濃縮させ、その場で重合を行うという新しい高分子ナノ薄膜作製法の開発を試みた（選択吸着層のその場重合法）。

1.5 本研究の目的

本研究の目的はコロイドプローブ原子間力顕微鏡法を用いた相互作用直接測定による長距離引力のメカニズムの解明(3,4章)、相互作用測定からの固液界面吸着現象の理解(4章)、固液界面吸着現象を利用した新規な薄膜調整法の開発である(5章)。

2章では本研究で行った相互作用直接測定法であるコロイドプローブ原子間力顕微鏡法について説明する。また現在、表面間に働く相互作用を最も高い精度で測定可能な表面力測定装置(SFA)との比較を行う。また帯電粒子間の相互作用ポテンシャルを定量的によく記述出来るDLVO理論について説明する。

3章ではシランカップリング反応によりガラス表面をアミノ基で修飾した疎水性の低い電気的中性表面間(水の接触角 $32 \pm 7^\circ$)、同じくシランカップリング反応によりガラス表面を炭化水素鎖で修飾した疎水性高い電気的中性表面間(水の接触角 $99 \pm 3^\circ$)の相互作用測定を行った。それぞれの表面間で観測された長距離引力の起源を検討した。

4章ではシクロヘキサン-アルコール2成分液体中でのガラス表面間相互作用測定、シクロヘキサン-アルコール2成分液体中でのガラス表面への吸着等温線測定、シクロヘキサン-アルコール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定を行った。得られた結果よりガラス表面へのアルコールの吸着により生じる長距離相互作用のメカニズムと吸着層構造の分子レベルので検討を行った。

5章では4章で用いたアルコールの代わりに同等の分子サイズ、極性で、水素結合性を持つアクリル酸モノマーをガラス表面に吸着させて、その場で重合する新しい高分子ナノ薄膜調整法の開発を行った(モノマー選択吸着層のその場重合による高分子ナノ薄膜作製)。ここで吸着・重合条件は4章で得られた吸着層構造及びその状態変化の詳細な知見に基づいて設定した。

6章では本研究の総括を行った。

参考文献

- (1) Hunter, R. J. *Foundation of Colloid Science*; Clarendon Press, Oxford: 1987.
- (2) Craig, V. S. J. *Colloids and Surfaces A* **1997**, 129-130, 75-94.
- (3) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, 74, 975-1001.
- (4) Patel, S. S.; Tirrel, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, 40, 597-635.
- (5) 安部隆; 栗原和枝 *応用物理、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 会誌 "Molecular Electronics and Bioelectronics"* **1995**, 6, 163-174.
- (6) Horn, R. G.; Israelachvili, J. N. *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1400-1411.
- (7) Campbell, S. E.; Luengo, G.; Srdanov, V. I.; Wudl, F.; Israelachvili, J. N. *Nature* **1996**, 382, 520-522.
- (8) Israelachvili, J. N.; Pashley, R. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 98, 500-514.
- (9) Pashley, R. M.; McGuiggan, P. M.; Ninham, B. W.; Evans, D. F. *Science* **1985**, 229, 1088-1089.
- (10) Claesson, P. M.; Blom, C. E.; Herder, P. C.; Ninham, B. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 114, 234-242.
- (11) Claesson, P. M.; Christenson, H. K. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1650-1655.
- (12) Christenson, H. K.; Fang, J.; Ninham, B. W.; Parker, J. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8004-8006.
- (13) Tsao, Y.-H.; Yang, S. X.; Evans, D. F.; H. Wenneström, H. *Langmuir* **1991**, 7, 3154-3159.
- (14) Tsao, Y.-H.; Evans, D. F.; H. Wenneström, H. *Langmuir* **1993**, 9, 779-785.
- (15) Kurihara, K.; Kato, S.; Kunitake, T. *Chem. Lett.* **1990**, 1555-1558.
- (16) Kurihara, K.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10927-10933.
- (17) Yushchenko, V. S.; Yaminsky, V. V.; Shchukin, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 96, 307-314.
- (18) Yaminsky, V. V.; Yushchenko, V. S.; Amelina, E. A.; Shchukin, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 96, 301-306.
- (19) Christenson, H. K.; Claesson, P. M. *Science* **1988**, 239, 390-392.
- (20) Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Attard, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8468-8480.
- (21) Hato, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18530-18538.
- (22) Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Wang, J.-H.; Yasuda, H. K. *Langmuir* **1994**, 12, 2766-2773.
- (23) Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1995**, 11, 4797-4802.
- (24) Parfitt, G. D.; Rochester, C. H. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*;

- Academic Press Inc.: New York, 1983.
- (25) 竹内節 吸着の化学, 産業図書: 東京, 1995.
- (26) 近藤精一; 石川達雄; 安部郁夫 吸着の科学, 丸善: 東京, 1991.
- (27) Everett, D. H. コロイド科学の基礎, 化学同人: 京都, 1992.
- (28) Schay, G.; Nagy, L. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*, 302-311.
- (29) Dékány, I.; Szántó, F.; Nagy, L. G.; Fóti, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*, 265-271.
- (30) Dékány, I.; Szántó, F.; Nagy, L. G. *Colloid & Polymer Sci.* **1978**, *256*, 150-160.
- (31) Dékány, I.; Nagy, L. G.; Schay, G. *J. Colloid interface Sci.* **1978**, *66*, 197-199.
- (32) Dékány, I.; Szántó, F.; Nagy, L. G. *Prog. Colloid & Polymer Sci.* **1978**, *65*, 125-132.
- (33) Dékány, I.; Szántó, F.; Nagy, L. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *103*, 321-331.
- (34) Dékány, I.; Szántó, F.; Nagy, L. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *109*, 376-384.
- (35) Dékány, I. In *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents Studies in Surface Science and Catalysis*; A. Dabrowski and V. A. Tertykh, Eds. **1996**; Vol. 99; pp 879-897.
- (36) Dékány, I.; Nagy, L.; Túri, L.; Király, Z.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1996**, *12*, 3709-3715.
- (37) Attard, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6441-6444.
- (38) Podgornik, R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5840-5849.
- (39) Christenson, H. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *104*, 234-249.
- (40) Claesson, P. M.; Dedinaite, A.; Bergenstahl, B.; Campbell, B.; Christenson, H. *Langmuir* **1997**, *13*, 1682-1688.
- (41) Cahn, J. W. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3667-3672.
- (42) Beysens, D.; Estéve, D. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2123-2126.
- (43) Gurfein, V.; Beysens, D.; Perrot, F. *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 2543-2546.
- (44) Gennes, P.-G. d. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1981**, *292*, 701-704.
- (45) Machula, G.; Dékány, I.; Nagy, L. G. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1993**, *71*, 241-254.
- (46) Király, Z.; Turi, L.; Dékány, I.; Bean, K.; Vincent, B. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, *274*, 779-787.
- (47) Osmond, D. W.; Vincent, B.; Waite, F. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *42*, 262-269.
- (48) Vincent, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *42*, 270-285.
- (49) Moriguchi, I. Ph. D Thesis, 長崎大学, 1995.
- (50) Meyer, M.; Wallberg, C.; Kurihara, K.; Fendler, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 90.

第2章

表面力測定

2.1 緒言

本章では本研究の最も主要な測定であるコロイドプローブ原子間力顕微鏡法を説明し、表面力装置による方法との比較を行う。DLVO理論についても簡単に説明する。

2.2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡法

2.2.1 原子間力顕微鏡 (AFM)

1983年にG. BinnigとH. Rohlerにより走査型トンネル顕微鏡 (STM) が発明された¹。この装置は名前が示すように、非常に先端の鋭い探針と試料表面の隙間をトンネル効果により通り抜けて流れる電流をプローブとして表面を観察する装置である。この装置により初めて実空間で個々の原子像を観測することが可能となった。またSTMの実用化のためにオングストロームレベルの精度の位置の制御、除振技術、探針の先鋭化などの様々な技術革新が進んだ。これらの技術を応用、また更なる進歩により原子レベル~ミクロンオーダーの微小領域の様々な表面物性 (凹凸、摩擦力、粘弾性、磁力、電位、熱伝導度など) を解析する様々な走査型プローブ顕微鏡が開発され、急速な発展を遂げてきている。

その中の一つで最も普及しているのは原子間力顕微鏡 (AFM) である²。AFMは基本的にはSTMと同様に微弱な信号を検出する走査型顕微鏡であるが、トンネル電流ではなく、試料-探針先端間に働く相互作用 (引力、斥力) を非常に微弱なバネ (カンチレバー) により検出する装置である。この装置により導電性の低い試料表面の原子レベルの凹凸が観察可能となった。図2.2.1にAFMの装置の概略図を示す。AFMによるイメージングは、カンチレバーにより検出される引力または斥力が一定になるように、フィードバックをかけ、試料表面をZ方向に動かしながら二次元面内を走査する。このZ方向の動きが試料表面の凹凸に対応する。試料Z試料表面の上下方向の動きを濃淡で表すか、3次元表示することにより試料表面の凹凸を可視化することが出来る。このような原子レベルの凹凸を検出可能とする原理を以下に示す。

AFMの装置は主に試料表面をX, Y, Z方向に独立に走査するための移動機構と、試料

一 探針間に働く引力、斥力を検出する機構から構成される。移動機構はピエゾ素子 (PZT) と呼ばれる圧電素子で作られている。圧電素子は素子のある結晶方向の両端にかかる電圧によって伸び縮みする性質がある。加える電圧の大きさと伸び縮みの変位量には対応関係がある。この性質を利用してピエゾ素子に取りつけた試料表面をX, Y, Z方向に独立に0.01 nmの精度で移動することが可能となっている。探針は非常に柔らかい片持ちバネ (バネ定数 $k=0.01\sim 100\text{ N/m}$)の先端に形成されており、試料-探針間に力が働くとカンチレバーが僅かに曲がることになる。この僅かな変位は光てこ方式により検出される。レーザー光をカンチレバーの上面の金蒸着面に当てて反射させ、2分割 (上部、下部) のフォトディテクターで反射光を検出する。カンチレバーに力が働き変位が生じると反射光の角度が変化し、フォトディテクター上の光の位置を大きく変化させる。この変位を2分割のディテクターの上半分、下半分より検出された電圧の差の変化として求める。このような機構により探針先端の原子レベルの上下動を増幅して検出しすることが出来る。フォトディテクターは初期は2分割であったが、現在ではカンチレバーのねじれを検出するため左右にも分割された4分割のものが標準的に用いられている。

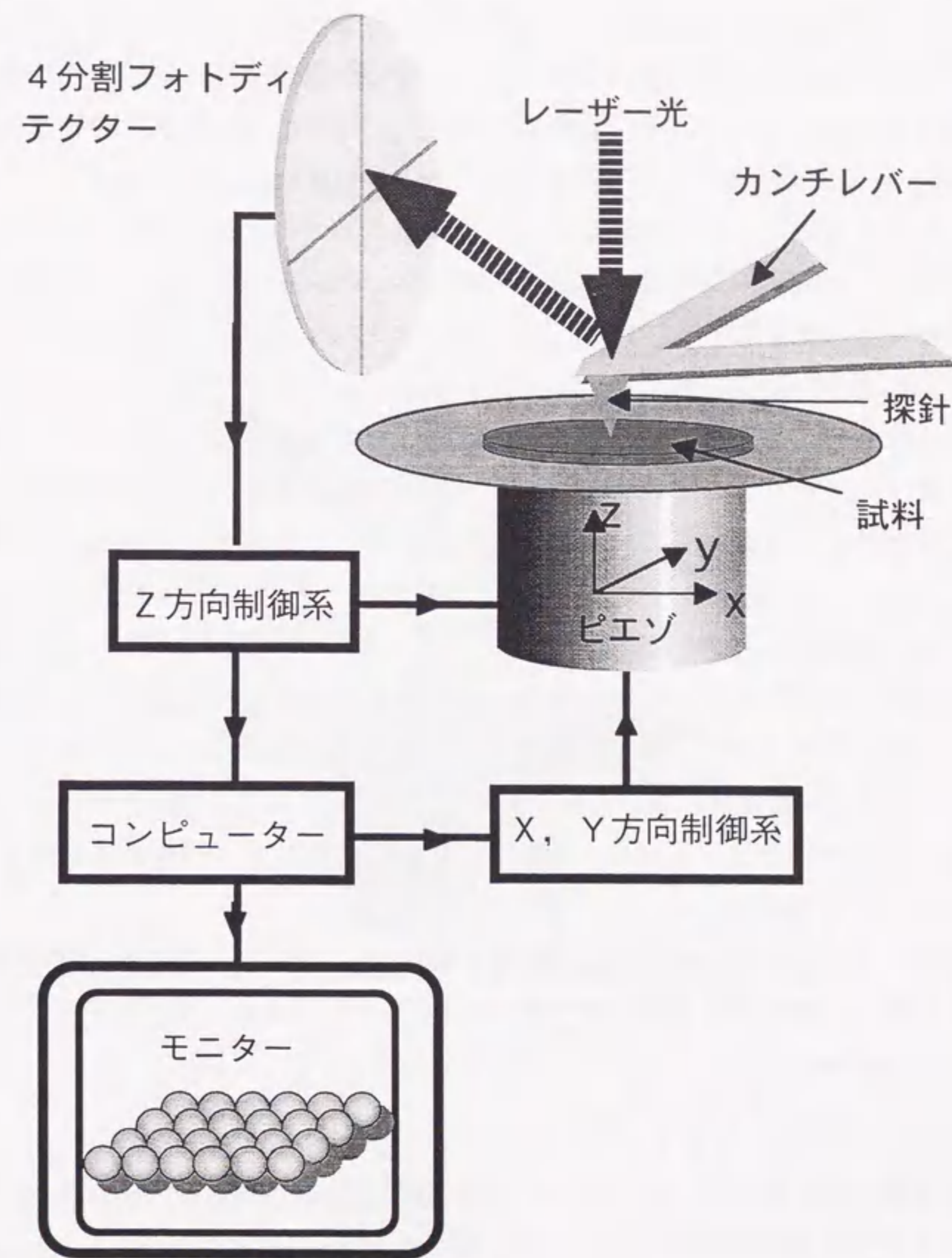


図2.2.1 AFM装置概略図

2.2.2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡

2.2.1節で示したようにAFMは圧電素子による0.01 nmの精度で表面の位置を制御する機構と、光てこ法による10 pN以下の力を検出する機構を持っており、微小領域に働く弱い相互作用測定に適している。実際に探針を用いた相互作用測定により、局所的な表面評価の研究が行われている。例えばリガンド-レセプター間の特異的相互作用の定量的な測定^{3,5}、接着力の差による官能基の識別 (Chemical Force Microscopy)^{6,7} などが行われている。最近では探針の先端にさらにカーボンナノチューブをとりつけて、平面内の分解能15 nm程度で官能基の識別が可能となっている⁸。これらの研究ではより微小領域に働く弱い接着力を測定することが目的となっている。

一方、表面力の定量的な議論をするには、測定された力がどれだけの原子、分子間に働く相互作用によるものかを知らなければいけない。市販のカンチレバーの材質は窒化ケイ素 (Si_3N_4) またはシリコン (Si) が広く用いられている。探針の先端は分解能の向上のために、先鋭加工が施してある。しかしカンチレバーの種類により先鋭化の程度は異なり、個々のカンチレバーのもつばらつきもあり、その有効曲率半径は5~100 nmと言われている。また探針先端の形状もカンチレバーごとにばらつきがある。これらの理由から探針を用いて測定された相互作用力の定量的な議論、また理論との比較を行うのは困難である。この問題はカンチレバーの先端にコロイド粒子 (マイクロメートルサイズ) を接着してこれを一方の測定表面とすることにより解決された^{9, 10} (図2.2.2)。これがコロイドプローブ原子間力顕微鏡法とよばれる方法である。この方法の利点を以下で説明する。

Derjaguinの近似式¹¹によれば、「2つの球の間に働く力」と「平板表面間の相互作用自由エネルギー」を簡単な比例関係で結びつけることが出来る。半径 R_1 , R_2 の2つの球の場合はDerjaguinの近似式は (2.2.2a) のようになる。

$$F = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) G_f \quad (2.2.2a)$$

ここで F は球と球の間に働く力、 G_f は平行平板間の相互作用自由エネルギーである。ここで一方の半径を無限大とすると、球 (半径 R) と平板間の場合の式 (2.2.2b) が得られる。

$$F = 2\pi R G_f \quad (2.2.2b)$$

(2.2.2b) 式を用いてコロイドプローブ原子間力顕微鏡法で測定された力 F は F/R の形で規格化することが出来る。また F/R は G_f と比例関係にあるため理論との比較が容易に行えるという利点がある。

Derjaguin近似は R が相互作用の及ぶ範囲よりずっと大きければ、引力でも斥力でも、またどのような型の力の法則にたいしても適用可能である。本研究ではコロイド粒子

として $R=3\sim 10 \mu\text{m}$ のガラス球を用いた。この大きさは純水中での減衰長 $\kappa^{-1}=190 \text{ nm}$ (pH 5.6より対イオン濃度を計算) より十分大きいとみなせるため、水溶液中で最も長距離性である電気二重層力に対しても適用可能である。またナノメートルレベルの表面間距離を議論する上で問題となりうる面と面の平行性という問題は、球が完全に対称な形をしているため完全に避けることが出来る。

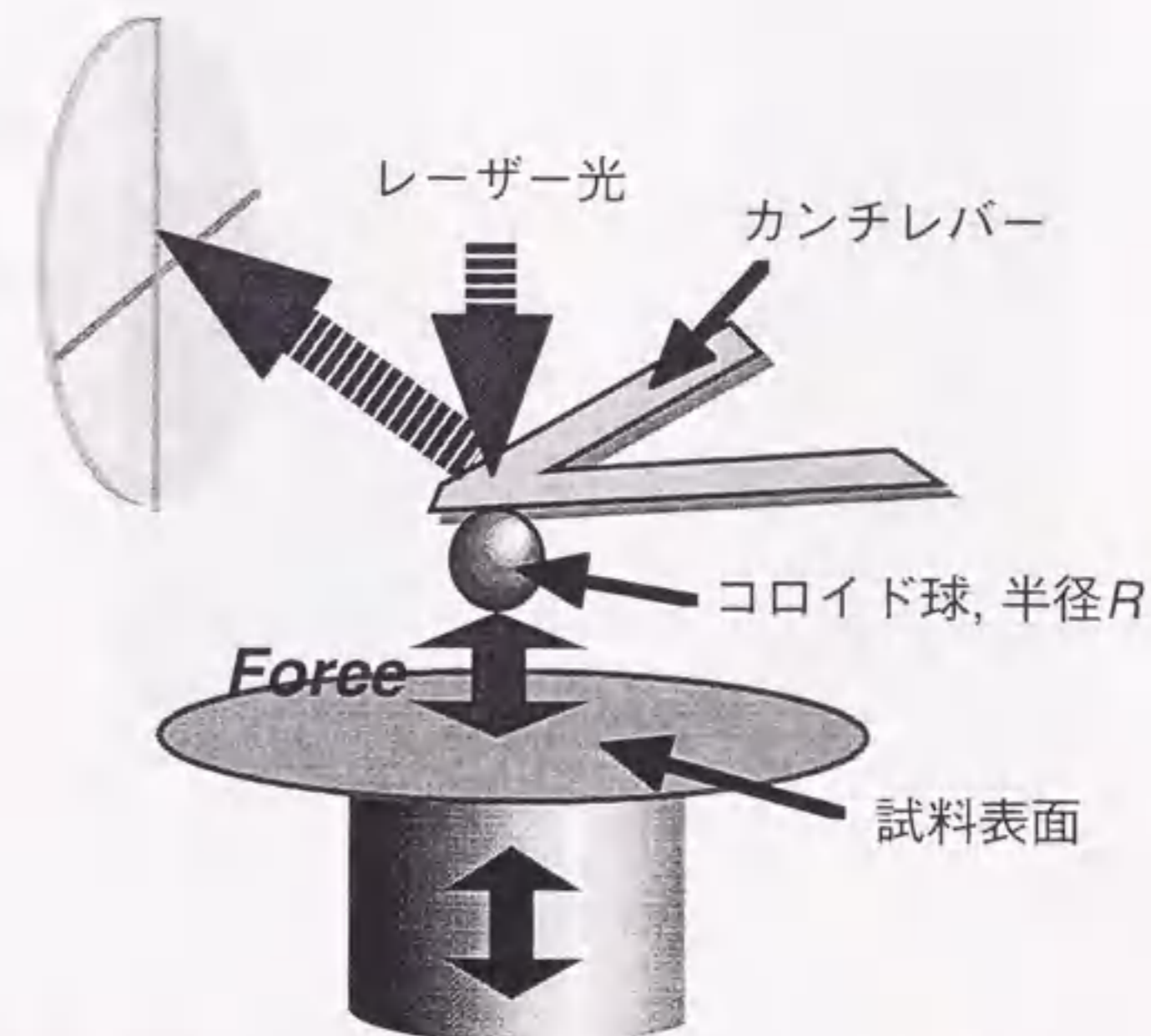


図2.2.2 コロイドプローブ原子間力顕微鏡法の模式図

2.2.3 コロイドプローブの作製

本研究ではカンチレバー先端にガラス球 (半径 $R=3\sim 10 \mu\text{m}$) を接着してコロイドプローブを作製し、ガラス表面をそのまま用いるか、またはシランカップリング反応により表面を修飾して用いた。ここではコロイドプローブの作製法について説明する。ガラス球 (POLYSCIENCE, WARRINGTON, PA.) は硫酸:過酸化水素水=4:1の混合液中に浸し攪拌し、有機物を除去した後、ガラスフィルターで濾過し、超純水で十分にゆすぎ乾燥させた。もう一方の表面として用いるガラス基板 (Matsunami, microcover glass) の洗浄も同様の方法で行った。

洗浄後ガラス球はカンチレバー (OLYMPUS Opt. Co. LTD., Micro cantilever OMCL-RC800PS-2) の先端にエポキシ樹脂 (昭和シェル, Epikote 1004) を用いて接着した。こ

のエポキシ樹脂は約100℃まで加熱すると軟化し、常温で速やかに固まる。

図2.2.3にカンチレバー先端にガラス球（直径約10 μm）を接着したコロイドプローブの光学顕微鏡像CCDカメラで取り込んだ像を示す。

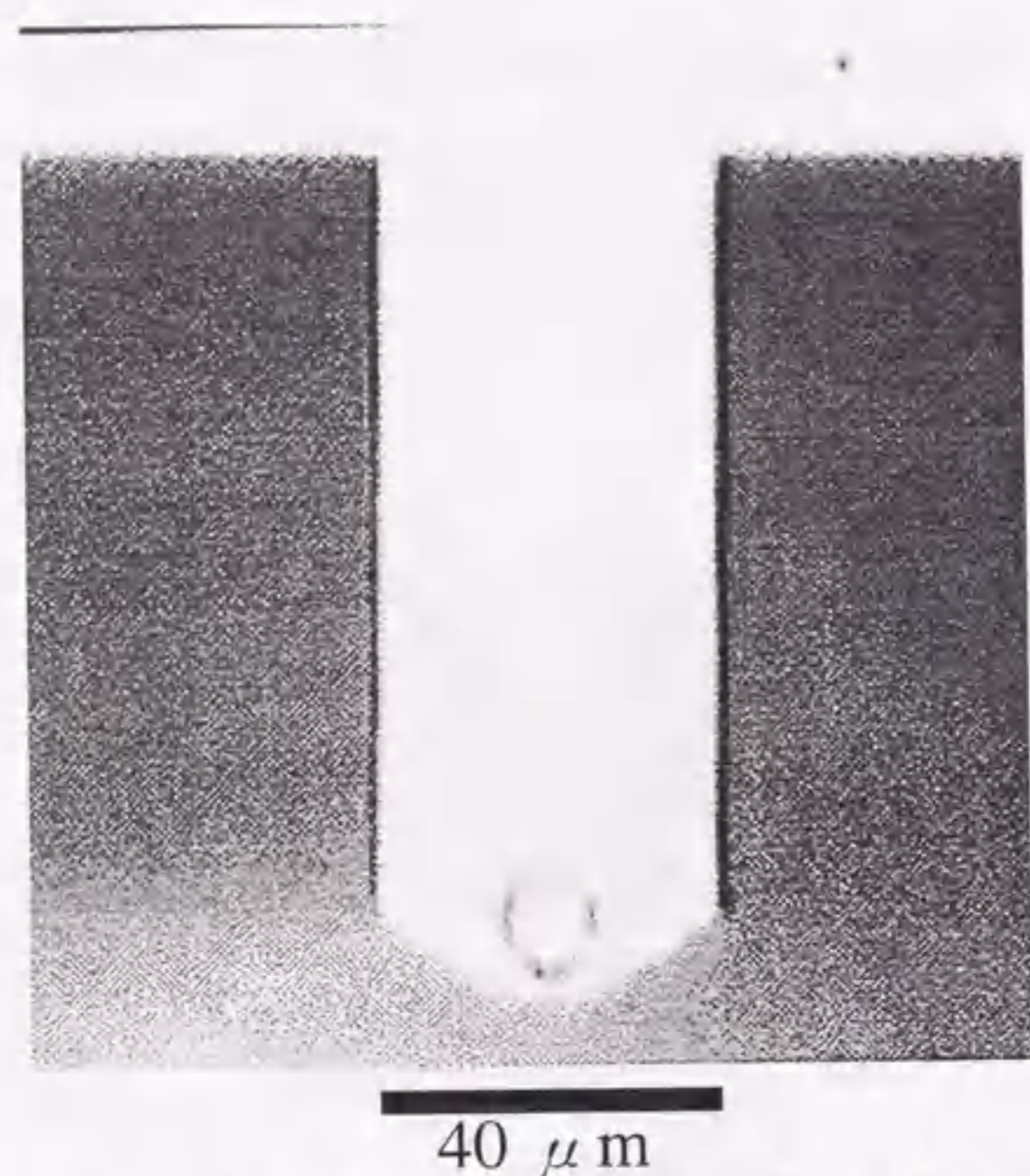


図2.2.3 コロイドプローブの光学顕微鏡像、ガラス球の直径は約10 μm

2.2.4 カンチレバーのバネ定数評価

コロイドプローブ原子間力顕微鏡法では表面間に働く力 F をバネばかりの原理（フックの法則： $F = k\Delta D$, k はバネ定数, ΔD はバネの変位）から求めており、精度よく力の測定を行うにはバネ定数、バネ変位の正確に知る必要がある。本研究で用いたカンチレバー（OLYMPUS Opt. Co. LTD. Micro cantilever, OMCL-TR800PS-2）は長方形の断面形状の片もちバネで材質は窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）である。この形状のカンチレバーのバネ定数 k はカンチレバーのサイズおよび弾性率を用いて次式より計算可能である¹²。

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (2.2.4a)$$

ここで E はバネの弾性率、 w, t, l はそれぞれカンチレバーの幅、厚さ、長さである。ただし式2.2.4aには正確に知るのが困難な値が二つ含まれている。一つは弾性率で、この値は Si_3N_4 の組成、非等方的な結晶成長によりばらつきが生じる。二つ目はカンチレバーの厚さで、通常1 μm以下で個々のカンチレバーごとにばらつきがある。特に厚さ t は式2.2.4aにおいて3乗されるので、僅かなばらつきによりバネ定数は大きく異なることに

なる。またカンチレバーにはレーザー光の反射率を向上させるために片面に金が蒸着してあり、これによってもバネ定数は変化することになる。そこで力の定量的な議論を行うには、個々のカンチレバーのバネ定数を何らかの方法で測定することが望ましい。

カンチレバーのバネ定数の測定法は、カンチレバー先端に重りをつけたときの変位測定¹³、媒質中でコロイド球に働く粘性抵抗の測定¹⁴、キャピラリー形成による接着力の測定¹⁵による方法などが提案されている。本研究では大気中で測定が行え、汚染の可能性が低く、測定操作が簡便な、共振周波数の変化を測定する方法を採用した¹⁶。以下にその方法を示す。

断面が長方形の一般的なカンチレバーの有効質量 m^* はレバーの質量を m_b とすると $m^* = 0.24m_b$ である。カンチレバー先端に重り M をつけた時の共振周波数 ν は、

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M+m^*}} \quad (2.2.4b)$$

ここで ω :角振動数, π :円周率である。これより次式が導かれる。

$$M = k(2\pi\nu)^{-2} - m^* \quad (2.2.4c)$$

いくつかの質量の分かっている重りをカンチレバー先端に固定し、共振周波数を測定し、 M を $(2\pi\nu)^{-2}$ に対してプロットし、直線でフィッティングすると、直線の傾きとしてバネ定数を求めることが出来る。図2.2.4に実際に質量の異なる8個のガラス球を重りとしてカンチレバーに固定したときの、それぞれの重りに対する共振周波数を測定し、質量 M を $(2\pi\nu)^{-2}$ に対してプロットしたグラフを示す。このプロットで明らかに M と $(2\pi\nu)^{-2}$ は直線関係にあり、式2.2.4cが適用可能であることが示された。式2.2.4cによるフィッティングを行って得られたバネ定数は 1.15 ± 0.03 N/mであった。ここでガラス球の質量は比重瓶を用いて測定したガラス球の比重（2.45）と、光学顕微鏡像をCCDカメラで画像化して求めたガラス球の半径を用いて計算した。

ここで重りをつけていない時の共振周波数 ν_0 と重りをつけた時の共振周波数 ν_1 を測定すればカンチレバーのバネ定数が求められることになる。式2.2.4cより次式が導かれる。

$$k = (2\pi)^2 \frac{M_1}{\left(\frac{1}{\nu_1^2}\right) - \left(\frac{1}{\nu_0^2}\right)} \quad (2.2.4d)$$

式2.2.4dを用いて ν_0 としてエポキシ樹脂を塗布後の共振周波数、 ν_1 としてガラス球を接着後の共振周波数を用いてバネ定数を決定した。このバネ定数の測定は、個々のカンチレバーに対して行った。本研究で用いたカンチレバーのバネ定数は0.8~1.5 N/mの範囲内であった。

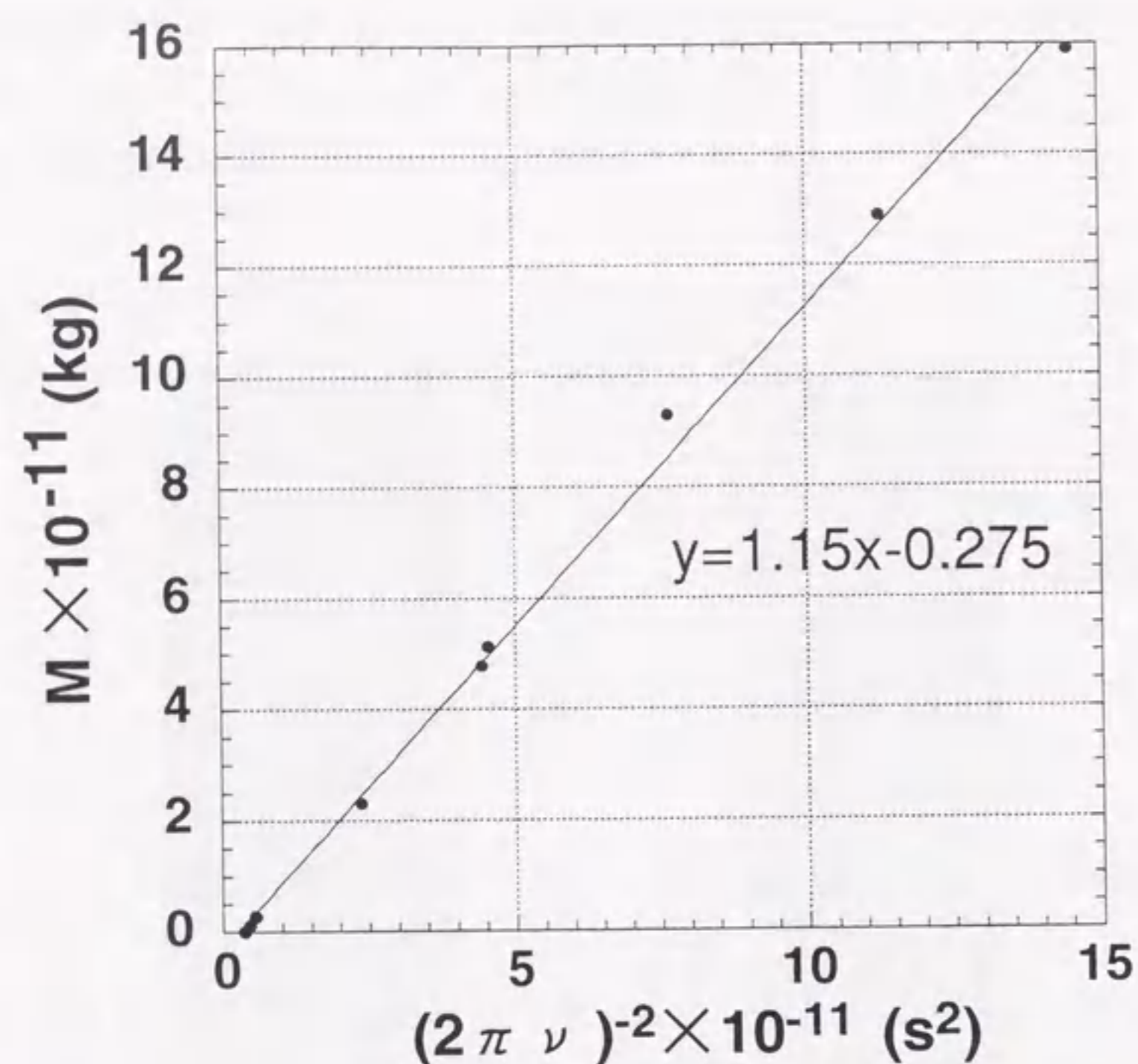


図2.2.4 同一のカンチレバーに異なる重さのガラス球を8個とりつけたときのそれぞれの共振周波数を測定、 $(2\pi\nu)^{-2}$ vs M をプロットした。直線でのフィッティングで得られた傾きよりバネ定数は1.15 N/mとなった。

2.2.5 フォースカーブの測定および解析

AFMで直接測定されるのはピエゾの駆動による試料表面の動き（変位）とカンチレバーの変位によるフォトディテクター検出電圧の変化である（図2.2.5a）。このデータから表面力曲線（図2.2.5b, 表面間距離 vs 表面間に働く力）への変換の手順を以下に示す。力のゼロ点は表面間距離に対するカンチレバーの変位が変化しない領域にとる（図2.2.5aで60 nm以上の領域）。図2.2.5aで試料表面の動き（nm）とフォトディテクター電圧（mV）が直線関係となっている領域を（-20 nm以下の領域）表面が接触している領域と考えて、直線でフィッティングを行い、傾き α （mV/nm）を求める。ディテクター電圧（mV）をこの傾き α （mV/nm）で割った値がカンチレバーの変位（nm）となる。このカンチレバーの変位を試料表面の動き（nm）に補正することにより、表面間距離の変化（nm）が得られる。またカンチレバー変位にバネ定数をかけて力（Force）が求められる。X軸を表面間距離の変化に変換することにより、ある表面間距離で表面間距離が変化せず斥力だけが增加する領域が生じる。これは直線でフィッティングした領

域に対応する。ここを表面間距離のゼロ点とする。力 F を R で割って F/R として規格化し、片対数にプロットしたのが図2.2.5bである。これは水溶液中のガラス表面間で観測される典型的な表面力曲線である。水溶液中のガラス表面は水酸基の解離により負に帯電することが知られている。片対数にプロットして10 nm以上の表面間距離では直線上に乗っており、指数関数でフィッティングして得られた減衰長はDebye長（9.6 nm）に一致することから、この力は電気二重層斥力であることが分かる。電気二重層力の理論曲線（式2.4.3）のフィッティングにより得られた表面電位は72 mVとなった。

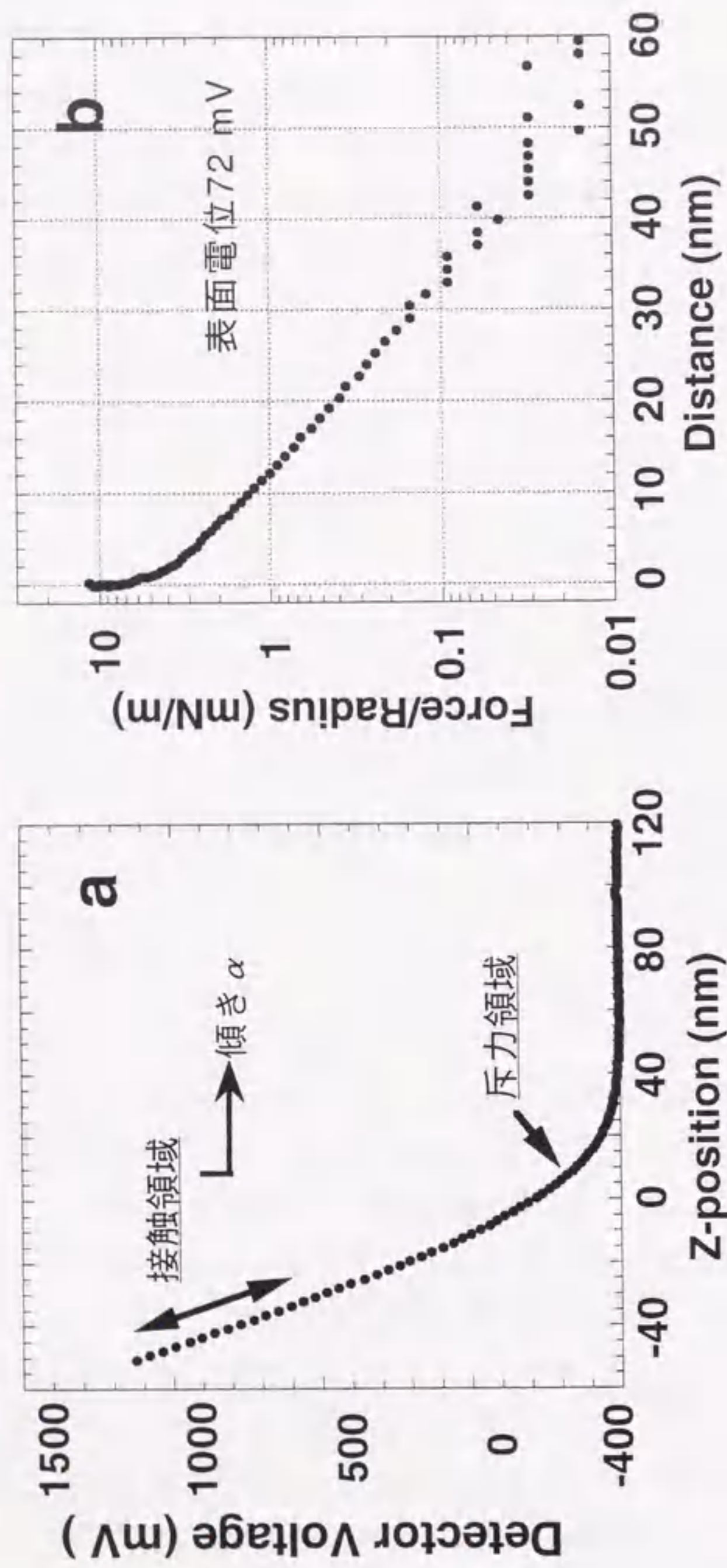


図2.2.5 ガラス表面間の相互作用力曲線, NaBr 1mM水溶液中。aはAFMで測定される「試料表面の変位 vs カンチレバー変位のカーブ」。bはaを解析して得られた表面力曲線「表面間距離 vs 表面力」

2.3 表面力測定装置 (SFA) との比較

表面力の直接測定を試みた研究は古くは1920年代より行われている¹⁷。1940年代にはDLVO理論が構築され、これを実験的に検証しようという流れが強まり、多くの研究者の様々な工夫により装置の進歩が進んだ。70年代末に、ばねばかりの原理でしかも精度よく力の距離依存性を測定できる装置がIsraelachviliらによりほぼ現在に近い形に開発された¹⁸。以下でSFAの説明とコロイドプローブ原子間力顕微鏡法との比較を行いそれぞれの特色を示す。

図2.3.1にSFAの模式図を示す。試料表面は分子レベルで平滑な雲母、および雲母表面を修飾したものをを用いる。雲母はシート状にし、裏面に銀を蒸着したものを、円筒形の石英レンズ上に貼る。2つの円筒状の表面を直交させて配置する。この場合に適用されるDerjaguinの近似式は次式のようにになる。

$$F = 2\pi\sqrt{R_1 R_2} G_f \quad (2.3.1)$$

ここで R_1, R_2 は円筒の半径、 G_f は平行平板間の相互作用自由エネルギーである。式2.2.2bと式2.3.1を比較するとコロイドプローブ原子間力顕微鏡法により測定された力と、SFAで測定された力と等価であることが分かる。測定にかかる面積は直径約30 μm である。一方の表面は梁状のばねに固定してあり、この表面を移動させ表面間距離を変化させる。表面間距離は等色次数干渉法 (Fringes of Equal Chromatic Order, FECO) によりオングストロームの分解能で測定される。表面間に力が作用すれば表面の駆動距離と実際の表面の移動距離 D に差 (ΔD) が生じる。この差 (ΔD) がばねの変位に対応し、ばね定数を掛けて力を求めることが出来る ($F = k\Delta D$)^{19, 20}。SFAの開発から現在 (1998年) に至るまでに、DLVO力のみならず、立体斥力^{21, 22}、架橋引力²³、枯渇引力²³、電気的中性 (疎水性) 表面間に働く長距離引力²⁴⁻²⁶、溶媒和力²⁷、などの非DLVO力の研究が行われ分子レベルでの議論が活発に行われている。コロイドプローブ原子間力顕微鏡法と比較してSFAが最も優れているのは表面間距離 (雲母表面間) がオングストロームレベルの精度で決められる点である。表面間距離が正確に求められれば、そこから力も正確に求められることになる。その精度は距離0.1 nm, 力10 nNである。驚くべきことにSFAでは雲母表面間に挟まれた液体分子が、数分子程度の厚さまで薄くなると、その分子サイズの周期で振動する力を示すということまで測定出来る。またFECO法では干渉縞の形から、表面の形状や、表面間に屈折率の異なるもの (相) の存在を知ることが出来る。一方でSFAを使いこなすには、多くの装置類を整備し、測定に必要な様々な技術を習得しなければならない。それには非常に時間と労力を要するため、その重要性の割には普及台数は決して多くない。

コロイドプローブAFMによる表面力測定の特長を挙げると次のようである。装置自体は市販のものをそのまま使える。基板として雲母以外の不透明なものでも使える(SFAでは基板は主に雲母に限られていた)。測定操作が比較的容易となる。試料表面が小さく液体の粘性抵抗はほぼ無視できるため、表面の接近速度を広い範囲で変えられ、速度依存性の測定も比較的容易である。一回の測定時間が短い(3~60 sec) ために経時変化の測定が可能である。反面、コロイドプローブAFMでは表面間距離を直接測定することは出来ない。そのため表面が近接したところでの力の議論は困難になる場合がある。特に表面が柔らかければ、接触領域の傾きは直線からずれるので、表面間距離のゼロの決定には表面の変形量程度の誤差を伴う。本研究ではガラス表面またはガラス表面をシランカップリング反応により修飾した表面を用いており、いずれも硬い表面で変形は0.5 nm以下であると考えられる。

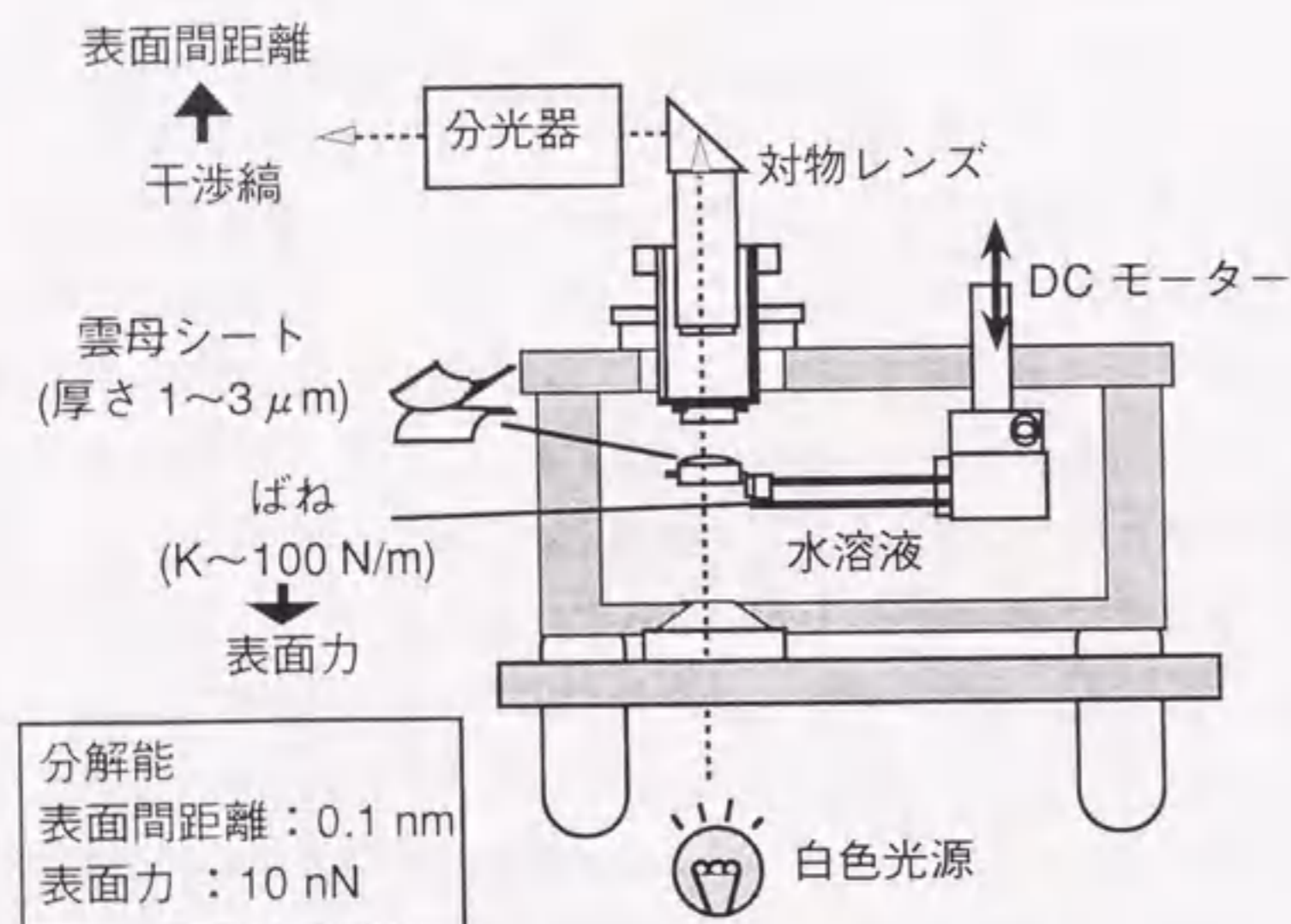


図2.3.1 表面力測定装置 (SFA) の模式図

2.4 水溶液中の帯電表面間に働く力

2.4.1 DLVO理論

DLVO理論はDerjaguin, Landau, Verwey, Overbeekにより1940年代に提出された理論で微粒子間相互作用(W_t)を全ての原子・分子間に働くvan der Waals力(W_v)と帯電粒子間に働く電気二重層力(W_e)の和として記述する理論である。

$$W_t = W_v + W_e \quad (2.4.1)$$

この理論により微粒子間の相互作用のポテンシャルの関数型が明確に与えられて、定量的な議論が可能となった。DLVO理論は表面電位、塩濃度がともに低すぎないという条件下で、表面間距離がDebye長よりも大きい領域で実験データと良い一致を示すことがSFAによる表面力直接測定により明らかとなっている。以下に van der Waals力(W_v)、及び電気二重層力(W_e)について簡単に説明する。

2.4.2 van der Waals力

van der Waals力は電荷をもつ分子のみでなく全ての分子間に働く相互作用で、同種の分子間では常に引力である。巨視的な物体間の場合にはそれぞれの表面の全ての原子・分子間のvan der Waals力を計算することにより得られ、平行平板間の単位面積当たりについて以下のように表される。

$$W_v = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (2.4.2)$$

ここでAはHamaker定数、Dは表面間距離を表す。Hamaker定数は通常はLifshitz理論に基づいて計算された値が用いられる。この理論では物体の原子構造は考えず連続体として扱われ、バルクの誘電率、屈折率を用いてHamaker定数が計算される^{28, 11}。

2.4.3 電気二重層力

水溶液中の微粒子は表面官能基の電離、イオンの吸着、格子欠陥など様々な原因により帯電する。水溶液中で帯電した粒子表面の近傍には表面の電荷と反対の符号を持つ電荷(対イオン)が静電引力により引き寄せられるが、熱運動により拡散するためある濃度勾配をもって分布し拡散電気二重層を形成する。このとき表面及び水溶液中に存在する正電荷、負電荷のそれぞれの総数は等しく巨視的に見れば電気的中性条件が成立している。例えば同符号に帯電した2表面が接近すると、それぞれの表面の拡散電気二重層が重なり始める。この重なりにより対イオンの浸透圧が増加し、自由エネルギーの増加を生じ表面間に斥力が働く。これが電気二重層斥力である。2表面が反対符号の電荷を持つ場合には、電気二重層引力が働く。

平行平板間の単位面積当たりの電気二重層ポテンシャルは以下のように表される¹¹⁾。

$$W_e = \left(\frac{64kTn^0 \tanh^2(ze\psi_0/4kT)}{\kappa} \right) \exp(-\kappa D) \quad (2.4.3)$$

ここで k はBoltzman定数、 n^0 はバルクの対イオン濃度、 z は対イオン価数、 e は素電荷、 ψ_0 は表面電位、 κ^{-1} はデバイ長である。この表式は電気二重層の重なりが大きい表面間距離 ($D > \kappa^{-1}$) では実測データとよく合うが、それ以下の表面間距離では合わなくなる。

2.5 力の測定

本研究では液体中の表面間に働く力を表面間距離の関数として、ナノメートルレベルの精度で直接測定を行っている。それにより様々な表面、液体などの条件下でどんな相互作用が働くのかという基本的な問題、また相互作用力から界面物性の評価、研究を行っている。以下で力を測るということについて考えてみる。

そもそも力を測るということは、どういうことであろうか？ここでいう力は、荒っぽい言い方をすれば、人間が触覚を使ってものを認識するのと同じである。

例えばものが存在するということ認識するのは、手でもものに触れそこから感じる抵抗力（斥力）を感じることによる。この抵抗力が強ければ硬い、弱ければ柔らかいという具合にものを認識している。

力を測ることの比喩として触覚を挙げたが、視覚は何の比喩になるだろうか？ここでまた荒っぽいことをいえば分光測定の比喩ではないか（特に視覚と対応するのは可視光の）。世の中には分光器の類は非常に数多く普及しているのに対して、力を測る装置は決して多くはない。もちろん $10 \mu\text{g}$ 程度からそれ以上の重さを量る天秤は非常に普及している。しかし分光測定では分子、原子に固有の情報が比較的簡単に得られてしまう。それに対して原子、分子に固有の力を測定出来るレベルの装置開発には技術的な困難さが伴ってきた¹⁷⁾。これを実現する装置は1970年代末に開発された¹⁸⁾。これが表面力測定装置（SFA）である。SFAは光の干渉を利用した方法（等色次数干渉法）により表面間距離を 0.1 nm の精度で、またバネばかりの原理で 10 nN の精度で力を測定できるという驚くべき装置である。

SFAは本来はコロイド分散系における微粒子間相互作用を記述するDLVO理論を直接測定し、実証する目的で開発されたものである。しかしそれ以上にこの装置により人間は人間の手よりはるかに鋭敏で正確な手（力センサー）をてにいれたとも考えられる。つまりこの装置を道具として使うという観点に立てば、様々な界面物性や分子の物性の評価、さらには従来知られていない現象の発見することも可能である。近年、

そういった観点にたち1分子の大きさや硬さを手でさわるようにして測定している研究があり、力を測定するということの新しい展開として関心を集めている²¹⁾。

参考文献

- (1) Binning, G.; Rohler, H. *Helv. Phys. Acta* **1982**, *55*, 726-735.
- (2) Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2048-2410.
- (3) Florin, E.-L.; Moy, V. T.; Gaub, H. E. *Science* **1994**, *264*, 415-417.
- (4) Moy, V. T.; Florin, E.-L.; Gaub, H. E. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *93*, 343-348.
- (5) Moy, V. T.; Florin, E.-L.; Gaub, H. E. *Science* **1994**, *266*, 257-259.
- (6) Frisbie, C. D.; Rozsnyai, L. F.; Noy, A.; Wrighton, M. S.; Lieber, C. M. *Science* **1994**, *265*, 2071-2074.
- (7) Noy, A.; Frisbie, C. D.; Rozsnyai, L. F.; Wrighton, M. S.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7943-7951.
- (8) Wong, S. S.; Joselevich, E.; Woolley, A. T.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *394*, 52-55.
- (9) Ducker, W. A.; Senden, T. J.; Pashley, R. M. *Nature* **1991**, *353*, 239-241.
- (10) Ducker, W. A.; Senden, T. J.; Pashley, R. M. *Langmuir* **1992**, *8*, 1831-1836.
- (11) イスラエルアチヴィリ, J. N. 分子間力と表面力; 第2版.; 朝倉書店: 東京, 1996.
- (12) Albrecht, T. R.; Akamine, S.; Carver, T. E.; Quate, C. F. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 3386-3389.
- (13) Senden, T. J.; Ducker, W. A. *Langmuir* **1994**, *10*, 1003-1004.
- (14) Chan, D. Y.; Horn, R. G. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5311-5324.
- (15) Christenson, H. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *121*, 170-178.
- (16) Cleveland, J. P.; Manne, S.; Bocek, D.; Hansma, P. K. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 403-405.
- (17) Craig, V. S. J. *Colloids and Surfaces A* **1997**, *129-130*, 75-94.
- (18) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *74*, 975-1001.
- (19) 栗原和枝 コロイド科学4巻, コロイド科学実験法; 東京化学同人: 1996.
- (20) 栗原和枝 現代界面コロイド化学の基礎—講義と測定法マニュアル—, 丸善: 1997.
- (21) Abe, T.; Kurihara, K.; Higashi, N.; Niwa, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1820-1823.
- (22) Patel, S. S.; Tirrel, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 597-635.
- (23) Kuhl, T.; Guo, Y.; Alderfer, J. L.; Berman, A. D.; Leckband, D.; Israelachvili, J. N.; Hui, S. W. *Langmuir* **1996**, *12*,
- (24) Kurihara, K.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10927-10933.
- (25) Kurihara, K.; Abe, T.; Nakashima, N. *Langmuir* **1996**, *12*, 4053-4056.
- (26) Mizukami, M.; Kurihara, K. *Prog. Colloid & Polymer Sci.* **1997**, *106*, 266-269.
- (27) Israelachvili, J.; Wenneström, H. *Nature* **1996**, *379*, 219-225.
- (28) Hough, D. B.; White, L. R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, *14*, 3-41.

第3章

水溶液中の電気的中性表面間に働く 長距離引力の研究

3.1 緒言

1980年代前半より表面力測定装置を用いた疎水修飾表面間の相互作用測定により、van der Waals力よりはるかに強い引力が働くことが見出された。以降、より疎水性が高く安定な疎水表面を用いた測定が行われ、引力はより長距離（100 nm）から観測されている^{1,2}。最大では300 nmにも及ぶ場合も報告されている³。この長距離引力の起源は未だ論争中で統一的な理解には至っていない。しかしこれまでの報告例において、長距離引力は指数関数に従い、減衰長は表面間距離20 nm以下の近距離成分と20 nm以上の遠距離成分の異なる値をもつことが分かってきている。引力の近距離成分の強さは表面の疎水性の高さと直接相関がある。一方で、遠距離成分は表面修飾法などにより非常にばらつきがあり、引力の距離範囲と強さが疎水性が対応していない場合もある⁴。そこで我々は疎水修飾表面は長距離引力が生じる要素（おそらく複数）をもつ一つの例にすぎないと考えた。これを実証するために、疎水性の低い電気的中性表面を調製し相互作用測定を行った。疎水性の低い電気的中性表面を実現するために、シランカップリング反応により、ガラス表面をアミノ基で修飾した表面を調製した（水の接触角 $32 \pm 7^\circ$ ）。この表面はアミノ基の正電荷とシラノール基の負電荷のバランスにより、中性pH付近で電気的中性表面を実現できる。またこの表面間で得られた結果を疎水表面間に働く長距離引力と比較した。疎水表面間の長距離引力の報告例は、距離範囲、強度、塩濃度、温度依存性などばらつきが大きいので、同様にシランカップリング反応によりガラス表面を疎水修飾した表面（水の接触角 $99 \pm 3^\circ$ ）を調製し相互作用測定を行った。

3.2 実験

3.2.1 超純水、試薬

表面力測定及びガラス器具等の洗浄時のリンスに用いた水は超純水製造装置（Nanopure II, Barnstead Ltd.）で製造した水をさらに二回蒸留したものを使用した。ガラス表面の修飾に用いたシランカップリング試薬はShinnetsu Chemical Co.のものを使用した。シランカップリング試薬の希釈に用いたトルエンはNacalai tesque Inc.の特級を使用した。トルエンの脱水に用いたモレキュラーシーブはNacalai Tesque Inc. 4A 1/16を使用した。水溶液の塩濃度調製にはNaBr（Wako Pure Chemical Industry Ltd.）を使用した。水溶液のpHは、NaOH（Katayama Chemicalの特級）、 HNO_3 （Wako Pure Chemical Industry Ltd.の特級）を添加し調整した。ガラス表面の洗浄に用いた硫酸はNacalai tesque Inc.の特級、過酸化水素水はSanntoku Chemicalの特級を使用した。

3.2.2 表面力測定

本研究ではコロイドプローブ原子間力顕微鏡法を用いて表面力測定を行った。詳しくは2.2節を参照されたい。AFMはセイコー電子社製のSPI3700-SPA300のScanning Probe Microscopeシステムを用いた。フォースカーブ測定に用いた水溶液セルは、密閉型でペリスタリックポンプ（蠕動ポンプ）による送液で溶液の交換を行えるものを設計し自作した。このセルの模式図を図3.2.2に示す。セル本体の材質にはステンレスを用いた。ステンレスは不動態皮膜の形成により腐食に強く、溶出が少なく、強度もあり表面力測定装置（SFA）にも用いられている材質である。レーザー光の光路にあたる部分は石英ガラスの窓を設けた。表面を駆動するのに必要な可動部分はテフロン膜を成型加工して確保した。パーツ間のパッキング部分にはテフロンまたはバイトンのシール材を使用した。各パーツは使用する直前に蒸留エタノールでリンスし、純窒素を吹きつけて乾燥させた。セルの組立作業はクリーンベンチ内で行った。溶液の注入、排出はテフロン製のコネクター、ジョイントを介してチューブを接続しペリスタリックポンプで送液して行った。

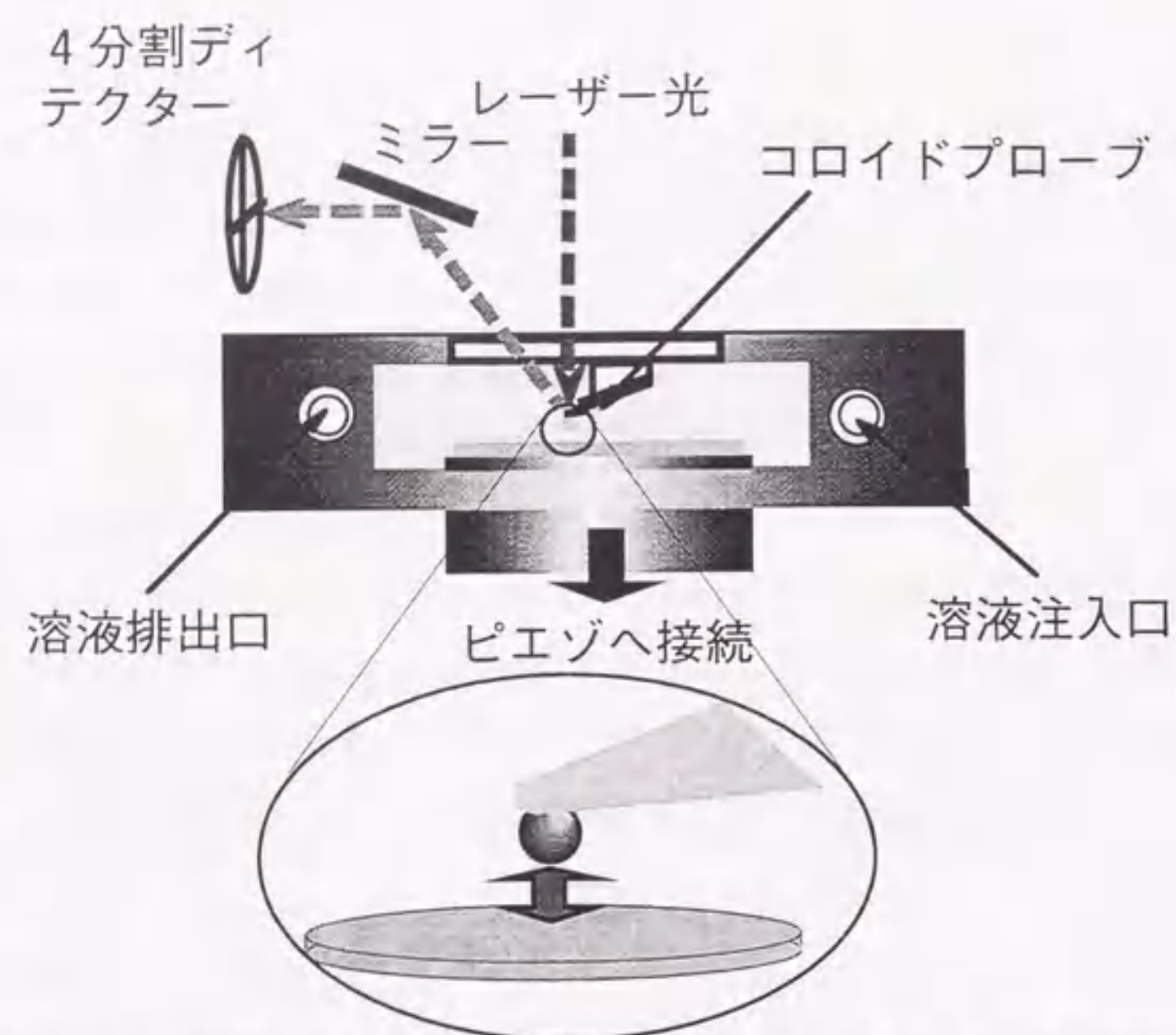


図3.2.2 表面力測定用に作製した密閉型水溶液セルの模式図。

3.2.3 ガラス表面の水蒸気プラズマ処理

本研究ではガラス表面をシランカップリング反応で修飾する場合には反応開始の直前に、またガラス表面間の相互作用を測定する場合には測定開始の直前に、ガラス球及びガラス基板に水蒸気プラズマ処理を行った⁷。これによりガラス表面の清浄化と表面水酸基の密度を上げて、反応活性な表面を得て、また親水性を高めた。図3.2.3に水蒸気プラズマ処理装置の概略図を示す。プラズマ処理装置 (Samco International, Inc., BASIC PLASMA KIT, Model: BP-1) のチャンバー内にガラス球を接着済みのカンチレバーとカバーガラスをセットし、ロータリーポンプでチャンバー内を十分に排気 (0.03 Torr 以下) する。高純度アルゴンをキャリアーガスとしてチャンバー内に水蒸気を導入する (流量: 50 ml/min)。ロータリーポンプの排気量を調節してチャンバー内が 0.6 Torr になるようにする。チャンバー内の圧力が安定したところでチャンバーの上部に設置してある2つのリング状の電極に高周波電圧 (周波数: 13.56 MHz) をかけて、チャンバー内に水蒸気プラズマを発生させる (出力: 20 W)。プラズマを発生させて表面処理する時間は3分とした。過剰なプラズマ処理はガラス表面の凹凸の増大、カンチレバーの金蒸着面へのダメージを引き起こす可能性がある。そこで銅の網で作ったかごをチャンバー内に設置し、その中にガラス基板、カンチレバーを置いてプラズマ処理を行った。

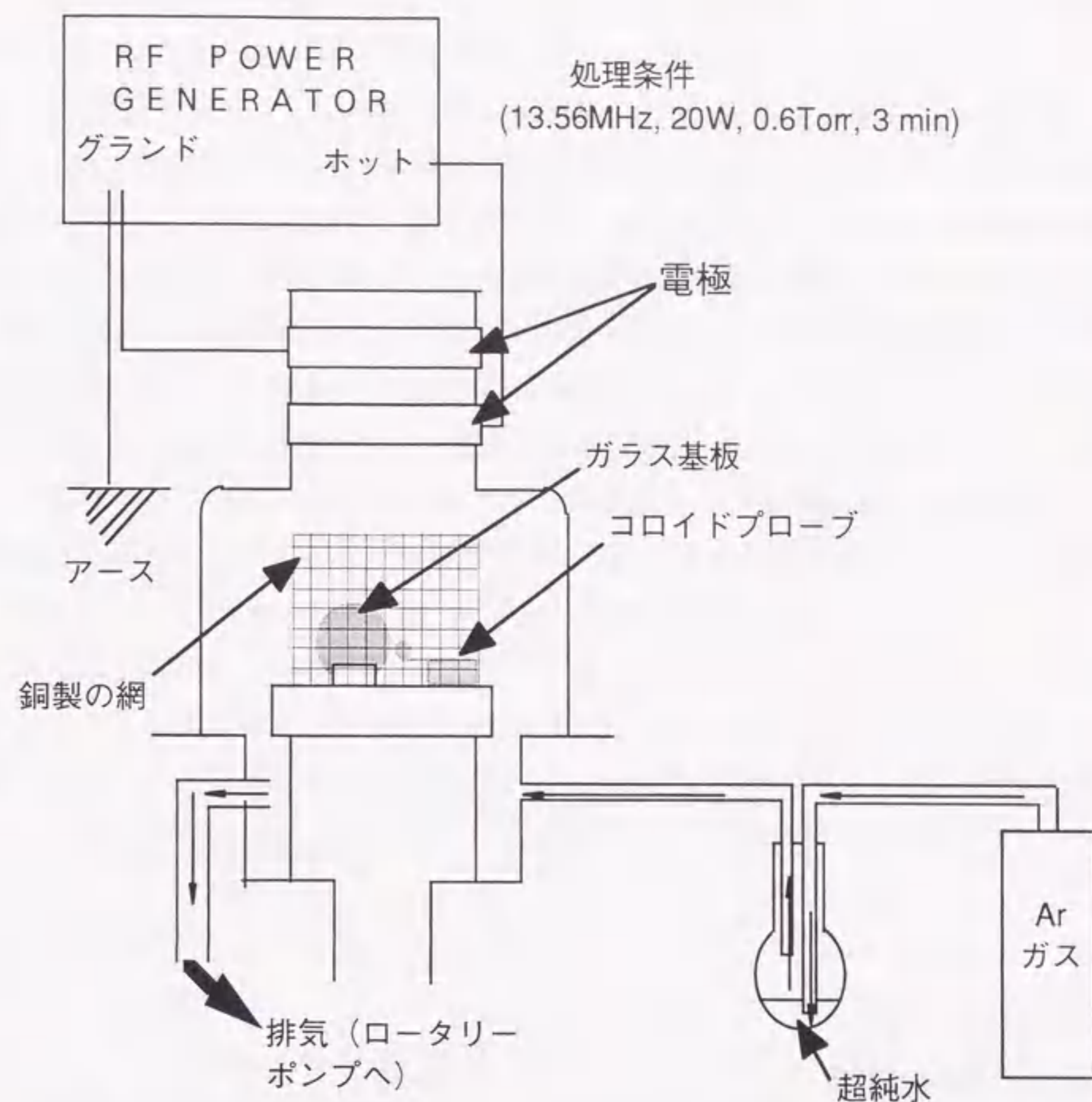


図3.2.3 水蒸気プラズマ処理装置 (Samco, BP-1) の模式図

3.2.4 ガラス表面のアミン修飾

ガラス表面のアミノ基による修飾は既報に従い、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3-aminopropyltriethoxysilane, APTS, Shinnetsu Chemical Co.) とガラス表面の水酸基をシランカップリング反応させることにより行った。APTSは購入後に更に精製は行わずに使用した。この場合にはAPTSを気化させて反応させることにより、均一で平滑な表面が得られることが報告されている⁷。反応容器の底にトルエンで希釈したAPTS (APTS:トルエン=1:7 (v/v)) を入れる。トルエンはモレキュラーシーブ (Nacalai Tesque Inc. 4A 1/16) により脱水したものをを用いた。水蒸気プラズマ処理したガラス基板とコロイドプローブは反応溶液に直接触れないように反応容器中に設置した試料台の上に置く。温度は試料付近の温度が約70℃ (APTSの沸点は67-68℃) になるよう

に調節し、還流しながら1h反応を行った。反応せずに余分に表面に残っているAPTSを洗い流すためにカンチレバーとカバーガラスを蒸留エタノール、トルエンでリンスした。またAPTSは表面の水酸基とアミノ基間の水素結合またはイオン結合を形成して表面に残っている可能性がある⁸。これを完全に洗い流すために、1 mM NaOH水溶液、1 mM HNO₃水溶液、純水中で洗浄後、デシケーター中で乾燥させた。上記した反応条件はAPTSの希釈率・反応時間を変えて表面を調製し、AFMによる観察から得られた修飾表面の凹凸の評価、および水溶液中での表面力のpH依存性の測定から反応率の評価を行い決定した。APTSはAPTS分子自身のもつアミノ基が触媒となり重合反応を起こしやすいため⁹、反応条件によっては表面の凹凸が激しくなる。そこで表面の平滑さを保ち、中性pH付近で等電点となる程度に反応するように、上記した条件を選んだ。この条件下で得られた表面はpH 5.6~9.5の範囲で等電点を取り、500 x 500 nm²の領域での凹凸は、平均の高さからの標準偏差が0.3 nm以内であった。等電点の幅は試料ごとの反応率の違いによるもので、季節により5.6付近、または9付近となる場合があった。図3.2.4に反応のスキーム及び修飾表面の荷電状態のpH依存性を模式的に示す。この表面の水の接触角は32±7°となり、予想通り疎水性の低い表面が得られた。表面力測定は修飾後の12時間以内に開始した。

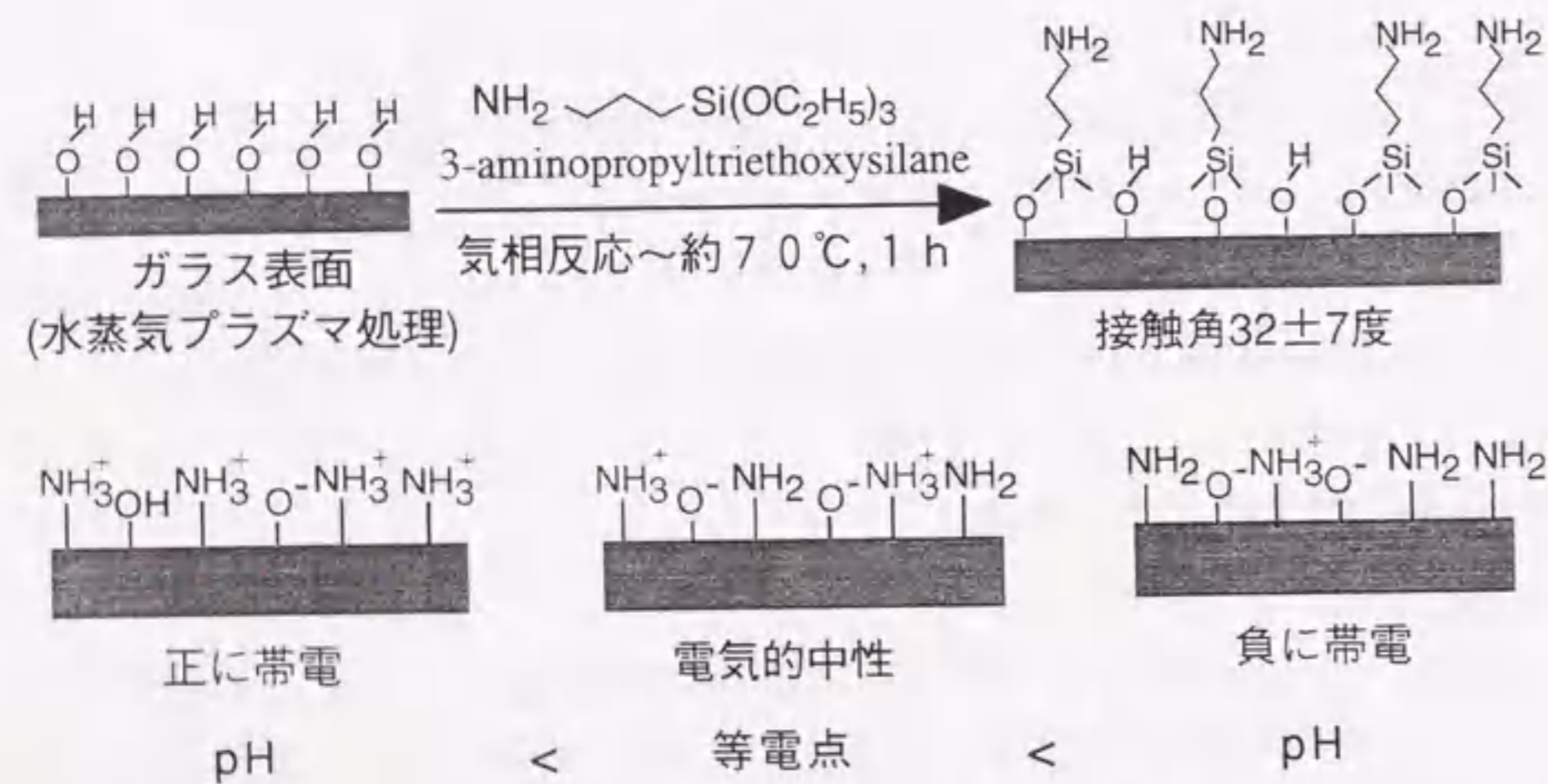


図3.2.4 3-aminopropyltriethoxysilaneによるガラス表面修飾のスキームと修飾表面の荷電状態の模式図

3.2.5 ガラス表面の疎水化

ガラス表面の疎水化はジメチルジクロロシラン (dimethyldichlorosilane, DMDCS, Shinnetsu Chemical Co.) とガラス表面の水酸基をシランカップリング反応させることにより行った。DMDCSは購入後に更に精製は行わずに使用した。反応容器内の温度は70°C (DMDCSの沸点は70-71°C)、トルエンによる希釈はDMDCS:トルエン=1:7または1:9 (v/v)、反応時間は1hとした。この場合にはDMDCSの蒸気のない反応容器中70°Cで3h加熱処理を行い、吸着分子の反応を促進し、余剰分子の蒸発させた^{9,11}。図3.2.5に反応のスキーム及び修飾表面の模式図を示す。得られた表面の水の接触角は99±3度。500 x 500 nm²中の表面の最高低差は3.2±0.7 nm、平均の高さからの標準偏差は0.3 nmであった。水溶液中でこの疎水表面間の相互作用を測定したところ電気二重層斥力は観測されなかったことから、表面水酸基はほぼ完全に反応していると考えられる。

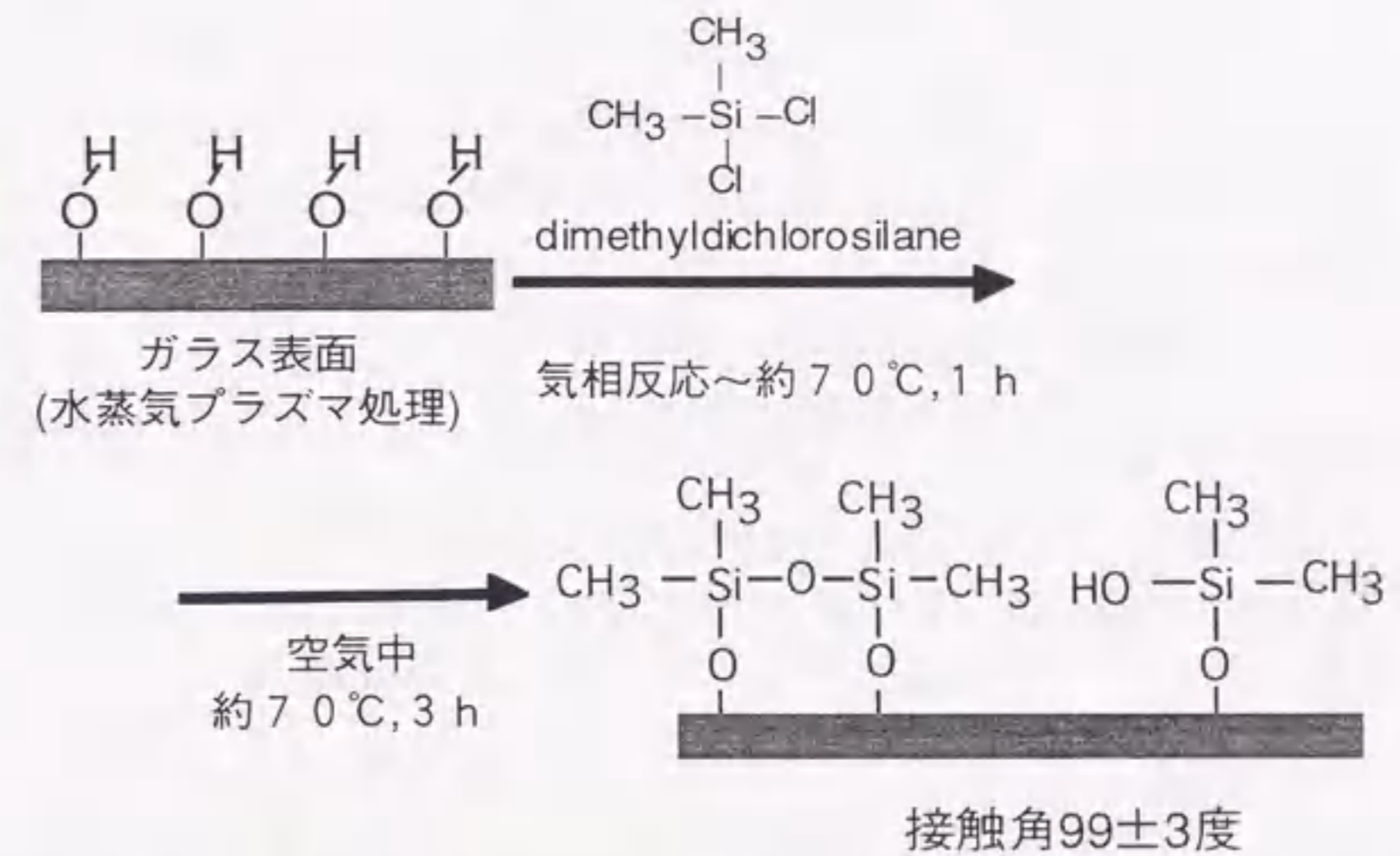


図3.2.5 Dimethyldichlorosilaneによるガラス表面修飾のスキームと修飾表面の模式図

3.2.5 接触角測定

APTS及びDMDCS修飾したガラス表面の水溶液に対する接触角を測定し、表面の疎水度を測定した。修飾表面に水溶液を滴下し、その液滴の高さ h 、液滴の表面への接触面の直径 d を読み取り顕微鏡で測定した。それらの値を用いて次式より接触角を求めた¹²。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{2h}{d} \right) \quad (3.2.5)$$

3.3 結果及び考察

3.3.1 ガラス表面間の相互作用測定

ガラス表面は水溶液中では表面のシラノール基の解離により、表面は負に帯電することが知られている。これまでにSFAを用いた測定により、同符号に帯電した表面間には非常に低い塩濃度、表面電位でなければDLVO理論に従う電気二重層斥力が観測されることが実証されている。そこで水溶液中のガラス表面間の相互作用測定を行いDLVO理論に従う力が観測されれば測定の信頼性が得られたことになる。

3.3.1.1 塩濃度依存性

図3.3.1.1にガラス表面間相互作用力 (F/R) 曲線の塩濃度 (NaBr 0.1~100 mM) 依存性を示す。全ての塩濃度において斥力のみが観測され、接着力は観測されていない。 F/R を片対数にプロットしてDebye長以上の表面間距離がにおいて直線上にのっていることから、斥力は指数関数に従っていることが分かる。NaBr 1 mM以上の塩濃度における斥力の減衰長はDebye長と一致していることから、電気二重層斥力が測定されていることが分かる。この結果から測定の信頼性が確認された。NaBr 0.1 mMにおいて減衰長がDebye長より短くなっているが、これは測定用のセル内にわずかに残った塩の影響によるものと考えられる。電気二重層力の理論曲線 (式2.4.3) によるフィッティングを行って表面電位を求めた (表3.3.1.1)。

3.3.1.2 pH依存性

図3.3.1.2にガラス表面間相互作用力曲線 (F/R) のpH依存性 (pH 1.4~10.4) の結果を示す。この測定では塩濃度をほぼ一定に保つためにNaBr 1mM水溶液に $\text{HNO}_3 \cdot \text{NaOH}$ を加えてpHを調整した。pHの上昇に伴い斥力は次第に強まり、表面電位も上昇している (表3.3.1.2)。ここで注目しておくべき点はガラス表面間では測定した範囲内では常に斥力が観測されていることである。pH 1.4では表面電位が13 mVと非常に低いが、引力は観測されていない。また接着力も観測されていない。さらにpHをさげることによりガラス表面のシラノール基は非解離状態となり、親水性の高い電気的中性表面を得られる可能性がある。しかしこの条件では必然的に塩濃度が非常に高くなり、相互作用力の定量的な解析には適さない。

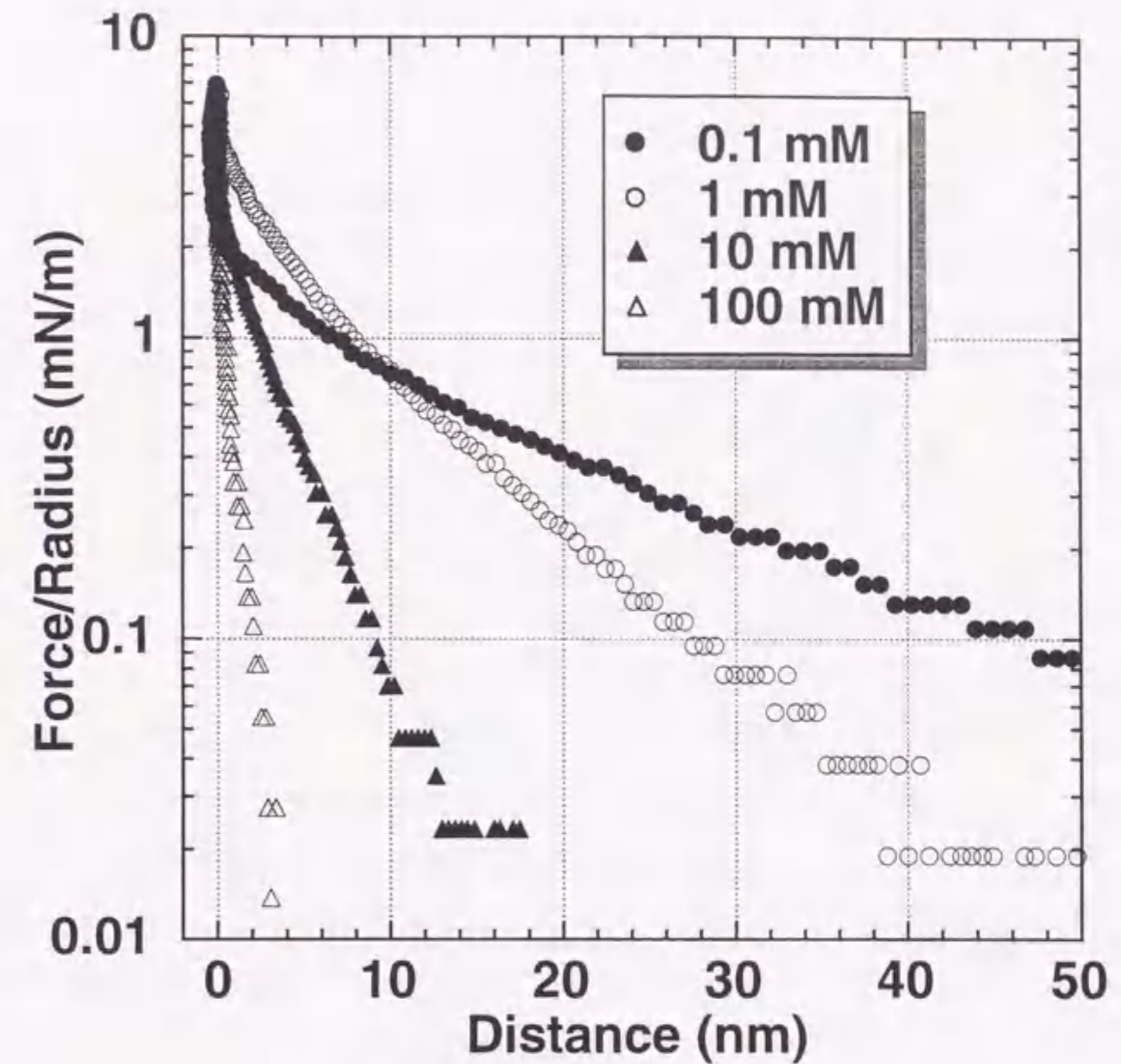


図3.3.1.1 ガラス表面間の表面力曲線、NaBr 濃度0.1~100 mM水溶液中。観測された斥力は指数関数に従い、それぞれの塩濃度における減衰長はDebye長と一致しており、電気二重層斥力であることが分かる。

表3.3.1.1 ガラス表面間相互作用力曲線 (図3.3.1.1) の理論曲線のフィッティングより得られた減衰長、表面電位、 $1/\text{表面電荷密度}$ 、Debye長の塩(NaBr)濃度依存性。

NaBr濃度 (mM)	減衰長 (nm)	Debye長 (nm)	表面電位 (mV)	$1/\text{表面電荷密度}$ (nm^2/q)
0.1	19.0	30.0	-72	47
1	8.8	9.6	-55	22
10	3.0	3.0	-28	16
100	1.0	1.0	-13	11

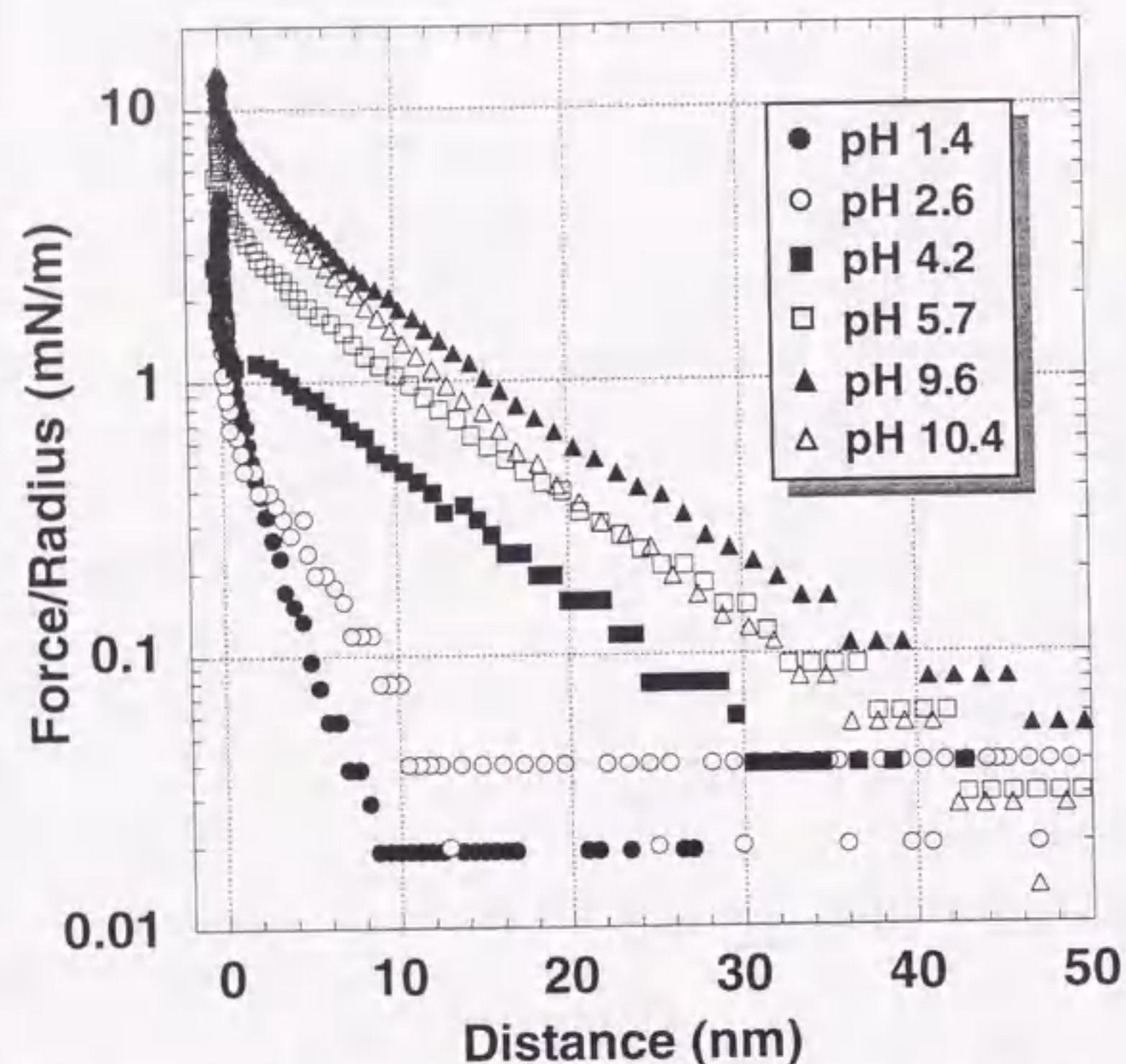


図3.3.1.2 ガラス表面間の表面力曲線、pH 1.4~10.4, NaBr 濃度 1 mM水溶液中。pHはHNO₃, NaOHの添加により調製した。

pH	表面電位 (mV)	1 / 表面電荷密度 (nm ² /q)
1.4	-13	18
2.6	-21	36
4.2	-42	30
5.7	-63	18
9.6	-102	8
10.4	-97	8

3.3.2 アミン修飾表面間相互作用

ここではガラス表面をシランカップリング反応によりアミン基で修飾した表面間の水溶液中での相互作用測定の結果を示す。

まず塩濃度一定の条件下でpHを変えて相互作用を測定しこの表面の荷電状態の評価を行った。次に荷電状態の評価より決定した等電点 (isoelectric point, IEP) における相互作用の塩濃度依存性、温度依存性の測定を行った。特に明記していない場合、測定結果は20℃で行ったものである。

3.3.2.1 pH依存性 (等電点の決定)

図3.3.2.1aにアミン修飾表面間の表面力曲線の典型的な例とvan der Waals力の理論曲線を示す (pH 3.2~8.9)。ここで塩濃度をほぼ一定に保つためにNaBr 1 mM水溶液 (Debye長は9.6 nm) にHNO₃・NaOHを加えてpHを調整して測定溶液とした。pH 3.2, 4.3, 6.8, 8.9において斥力が観測された。図3.3.2.1bにpH 3.2, 4.3, 6.8, 8.9において観測された斥力を片対数プロットしたものを示す。斥力は全て直線上にのっており、指数関数に従っていることが分かる。表3.3.2.1にそれぞれのpHでの減衰長を示す。それぞれの減衰長はDebye長とよく一致しており、電気二重層斥力であることが分かる。ただしpH 3.2では減衰長は7.7 nmで、これはHNO₃を添加した塩濃度1.63 mMにおけるDebye長は7.5 nmとよく一致している。pH 3.2での電気二重層斥力はアミノ基のプロトンেশションによる正電荷によるものと考えられる。pHの上昇に伴い (pH 4.3, 5.6, 6.0) 電気二重層斥力は減少している。これはアミノ基の脱プロトンেশションによる表面の正電荷の減少によるものと考えられる。このpH依存性はガラス表面間の場合と大きく異なり、表面はアミノ基で修飾されていることを示している。pH 5.6では斥力は弱く、表面間距離約5 nm以下では引力となるのが観測された。pH 5.8, 6.0, 6.3では斥力は全く観測されず、30~40 nmから引力が観測された。pH 5.6, 5.8, 6.0, 6.3では接着力が観測され、それぞれ、2.9±1.2 mN/m, 2.6±0.2 mN/m, 3.6±0.8 mN/m, 3.9 mN/mであった。接着力はJKR理論から予測される値14~34 mN/mより明らかに小さい値である (下限値: $F = 3\pi R\gamma$, ここで水溶液中の炭化水素間のHamaker定数 0.3×10^{-20} Jより計算した $\gamma = 1.5$ mN/mを使用、上限値: $F = 4\pi R\gamma$, ここで水溶液中のガラス表面間のHamaker定数 0.6×10^{-20} Jより計算した $\gamma = 2.7$ mN/mを使用)。これは表面に正と負の電荷が存在していることと、表面の凹凸による有効接触面積が理想的に平滑な表面の場合より小さいことによるものと考えられる。pH 6.8, 8.9では再び電気二重層斥力の増大が観測された。固体表面の反応では100%の反応は難しくシラノール基は完全には反応しきらずに残っていることが予想さ

れる。よってアミン修飾表面は塩基性基であるアミノ基 (pK_a 約 9) と酸性基であるシラノール基 (pK_a 約 1) を持つ。pH 6.0付近で電気二重層斥力が消えたのはアミノ基の正電荷とシラノール基の負電荷のバランスで電気的中性条件となっていると考えられる。pH 6.8, 8.9での電気二重層斥力の増大はアミノ基の脱プロトンによる正電荷の減少と、シラノール基の解離による負電荷の増加によるものと考えられる。表 3.3.2.1に電気二重層の理論式 (式2.4.3) のフィッティングにより得られた表面電位を示す。

pH 6付近の電気的中性条件で30~40 nmから観測された引力は、図3.3.2.1a中に実線と点線で示したvan der Waals力の理論曲線 (式2.4.2) と比較して数倍から十倍程度強く、長距離性であることが分かる。ここで実線は水中のガラス表面間、点線は水中の炭化水素間の場合の非遅延Hamaker定数を用いた。アミン修飾表面はガラス表面に有機物の層が形成されており、この場合のvan der Waals力は実線と点線の範囲内となることが予想される。pH 5.8, 6.0, 6.3での長距離引力を片対数にプロットすると、直線上にのっており指数関数に従うことが分かる (図3.3.2.1c)。しかし指数関数でフィッティングを行って得られた減衰長は4.6~6.3 nmでありDebye長9.6 nmよりも明らかに短いことから、この引力は電気二重層引力ではないことが分かる (表3.3.2.1)。よって疎水性の低い (水の接触角 $32 \pm 7^\circ$) 表面間においても、電気的中性条件においてvan der Waals力では説明できない長距離引力が働くことが明らかとなった。電気的中性となるpHは試料によって異なる場合があり6~9の範囲内であった。これは湿度などの条件の変化により反応率が異なるためと考えられる。ただし等電点に関係なく、電気的中性条件では常にvan der Waals力より強く、長距離性の引力が観測された。

次節よりこの電気的中性表面間に働く長距離引力の塩濃度、温度依存性の結果を示し、この場合の長距離引力の起源の検討を行う。

3.3.2.2 等電点における長距離引力の塩濃度依存性

図3.3.2.2aに等電点 (pH 6) において観測されたアミン修飾表面間に働く長距離引力の塩濃度依存性 (NaBr 0~100 mM水溶液中) とvan der Waals力理論曲線を片対数にプロットしたものを示す。NaBr 0 mM中では表面間距離約40 nmより引力が観測された。塩濃度増加に伴い、引力の観測される距離は次第に近距離となった。NaBr 100 mM中ではvan der Waals力理論曲線 (ガラス/水/ガラス、非遅延Hamaker定数 0.6×10^{-20} J) にほぼ一致している。ただしアミン修飾によりガラス表面には有機物層が形成されていることを考慮すると、Hamaker定数はガラス/水/ガラスの場合より小さくなる。また分散力の寄与に対する遅延効果、ゼロ振動数項の寄与に対する静電遮蔽効果により、van der Waals力は表面間距離の増大に伴い $1/D^2$ よりも速く減衰するはずである。そのためNaBr

100 mM中においても引力は理論予測よりも長距離から観測されていることになる。

全ての塩濃度において片対数にプロットして直線上にのっていることから、非常に近距離まで指数関数に従っていることが分かる。そこで指数関数 ($F/R = -A \exp(-D/D_0)$, A:強度因子, D_0 :減衰長) によるフィッティングを行い (表面間距離5 nm以上の直線上に乗っている領域)、強度因子と減衰長との塩濃度依存性を調べた。強度因子はばらつきがあるが塩濃度上昇により大きくは変化せず0.5~0.6 mN/mの範囲内であった。図 3.3.2.2bにそれぞれの濃度においてフィッティングにより得られた減衰長とDebye長/2を塩濃度に対してプロットしたものを示す。試料ごとに等電点は異なる場合があるが、ここでは異なる試料を用いた塩濃度依存性の結果は、記号を変えてプロットした。全ての試料で塩濃度増加に伴い減衰長は短くなる傾向があり、等電点の異なる試料でも傾向の違いは見られていない。またどの塩濃度においても減衰長はDebye長とは一致していないことから、この長距離引力は電気二重層引力ではないと考えられる。

接着力は0 mM中で 1.1 ± 0.1 mN/m, 0.1 mM中で 0.8 ± 0.2 mN/m, 1.0 mM中で 1.1 ± 0.2 mN/m, 10 mM中で 1.7 ± 0.2 mN/m, 100 mM中で 1.9 ± 0.1 mN/mで、どの場合もJKR理論からの予測より小さい値を示している。塩濃度増加に伴い僅かに増大する傾向が観測されているのは、静電遮蔽効果による有効電荷の減少がおこっているためと考えられる。

3.3.2.3 等電点における長距離引力の温度依存性

図3.3.2.3aに等電点 (pH 6) において観測されたアミン修飾表面間に働く長距離引力の温度依存性 (20~40°C) とvan der Waals力理論曲線を片対数プロットしたものを示す。温度上昇に伴い引力の働き始める距離は短くなっている。この温度範囲においてHamaker定数のゼロ振動数項が6%程度増大するが、全体としての増大は3%程度以内である。よって40°Cにおいてもvan der Waals力よりも強い引力が観測されていることが分かる。20, 30, 40°Cともに直線上にのっており温度上昇によって関数型は変わらず指数関数に従っていることが分かる。そこで指数関数 ($F/R = -A \exp(-D/D_0)$, A:強度因子, D_0 :減衰長) によるフィッティングを行い (表面間距離5 nm以上の直線上に乗っている領域)、強度因子と減衰長との温度依存性を調べた。強度因子Aは0.6~0.65 mN/mの範囲内ではほぼ一定であった。それぞれの温度における減衰長を温度に対してプロットしたものを図3.3.2.3bに示す。この範囲の温度上昇においてDebye長は3%程度増加する (純水中のDebye長190 nm (20°C))。それに対して測定結果は温度上昇に対して減衰長は短くなる傾向を示している。この結果も観測されている長距離引力は電気二重層引力ではないことを示している。接着力は20°Cで 1.1 ± 0.1 mN/m, 30°Cで 0.9 ± 0.2 mN/m, 40°Cで 1.1 ± 0.2 mN/mで、どの場合もJKR理論からの予測より小さい値を示している。この温度

範囲では接着力の温度依存性はほとんど観測されていない。

3.3.2.4 長距離引力の起源の検討

ここで実験結果に基づきアミン修飾表面間で等電点において観測された長距離引力の起源の検討を行う。まず疎水表面間に働く長距離引力の起源として提案されているメカニズムでアミン修飾表面間で観測された長距離引力が説明できるかを検討する。

これまでの疎水表面間の相互作用測定の実験事実を総合すると、長距離引力はおよそ20 nm以下の近距離成分と20 nm以上の遠距離成分をもつと考えられる。近距離成分の強さは表面の疎水性（水の接触角）と対応している¹³。一方で遠距離成分は表面によってばらつきがあり、疎水性と必ずしも対応していない。表3.3.2.4に長距離引力の起源として提案されているメカニズムをまとめた。これらは以下の様に分類される。

(1) 水の構造：表3.3.2.4のIに示されている起源で、表面近傍での水の構造化が起こり、その層の接触により生じる力である。水の構造は塩の添加、温度上昇により破壊されるため、この起源では塩濃度増加、温度上昇により引力は減少することが予想される。

(2) キャビテーション：表3.3.2.4のIIに示されているメカニズムで疎水性が直接関係する起源である。これは表面間をキャビティと呼ばれる気相がブリッジングすることにより生じる力である。この気相形成には疎水表面（接触角90°以上）を非常に近距離まで接近、または接触させる必要がある^{14, 15}。疎水表面を接触した後に引き離す過程で気相が形成されるのは表面力測定装置による干渉縞の観測から知られている¹⁶。この場合の力は気液界面張力に比例する ($F/R \propto \gamma$)。最近では脱気により引力が減少するという報告もあり、この場合気相は水蒸気ではなく溶存気体という場合も考えられる¹⁷。また完全な気相形成ではなく疎水表面近傍での水の密度変化、勾配が引力の起源とする説もある。

(3) 巨視的な分散力：表3.3.2.4のIII, IV, Vに示されているメカニズムで、静電的な起源によるものである。これは通常の分散力が分子・原子内の電子雲の偏りであるのに対して、それより大きな単位の揺らぎ（表面近傍のイオン、界面活性剤の結晶状態のドメインなど）を考えた分散力である^{17, 18}。表3.3.2.4に示したIIIのAttardによる理論¹⁷とIVのPodgornickによる理論¹⁸からは、相互作用力は $F/R \propto -kT \exp(-2\kappa D)$ に従うことが導かれている (k : Boltzman定数, T : 温度, κ^{-1} : Debye長, D : 表面間距離)。

これらの背景を元にアミン修飾表面間において観測された長距離引力の起源につい

て考察する。

アミン修飾表面の低い疎水性から(2)のキャビテーションは考えにくく、アミン修飾表面間の長距離引力の塩濃度増加、温度上昇による減衰長の減少はキャビテーションのメカニズムからの予想と一致しない。よってこの場合の引力の起源は(2)のメカニズムではないと考えられる。

(3)のメカニズムからは相互作用力は $F/R \propto -kT \exp(-2\kappa D)$ に従うことが導かれている (k : Boltzman定数, T : 温度, κ^{-1} : Debye長, D : 表面間距離)。つまりこれらの理論によれば引力の減衰長はDebye長の1/2に一致し、強度因子は温度に比例することになる。図3.3.2.2bに示した減衰長の塩濃度依存性より、減衰長は塩濃度の上昇に伴い減少して定性的には一致するが、Debye長の1/2には一致していない。図3.3.2.3bに示した減衰長の温度依存性より、温度上昇に伴い減衰長は減少しているが、Debye長は20~40°の温度範囲内では3%程度増大し、これも一致していない。ただしこの理論では式の導出過程で近似が用いられており、導出過程の再検討により塩濃度、温度依存性が変わる可能性もある。ここでは現在提出されている式とは一致していないが、概念として一致するかどうかはさらに検討が必要である。

(1)の水の構造のメカニズムは塩濃度、温度依存性ともに定性的には一致する。ただし20 nmにも及ぶ水の構造が形成されるかどうかは疑問が残る。

表3.3.2.4に示されていない別の可能性を考えると、我々の用いたアミン修飾表面は常に表面の電荷はゼロではなく、明らかに正電荷と負電荷が分布し、その電荷がトータルでバランスすることにより電気的中性表面を実現している。このような反対符号の電荷が分布する場合、またその揺らぎなどを考えると、これまでに定式化されていない静電相互作用の型が存在することも考えられる。

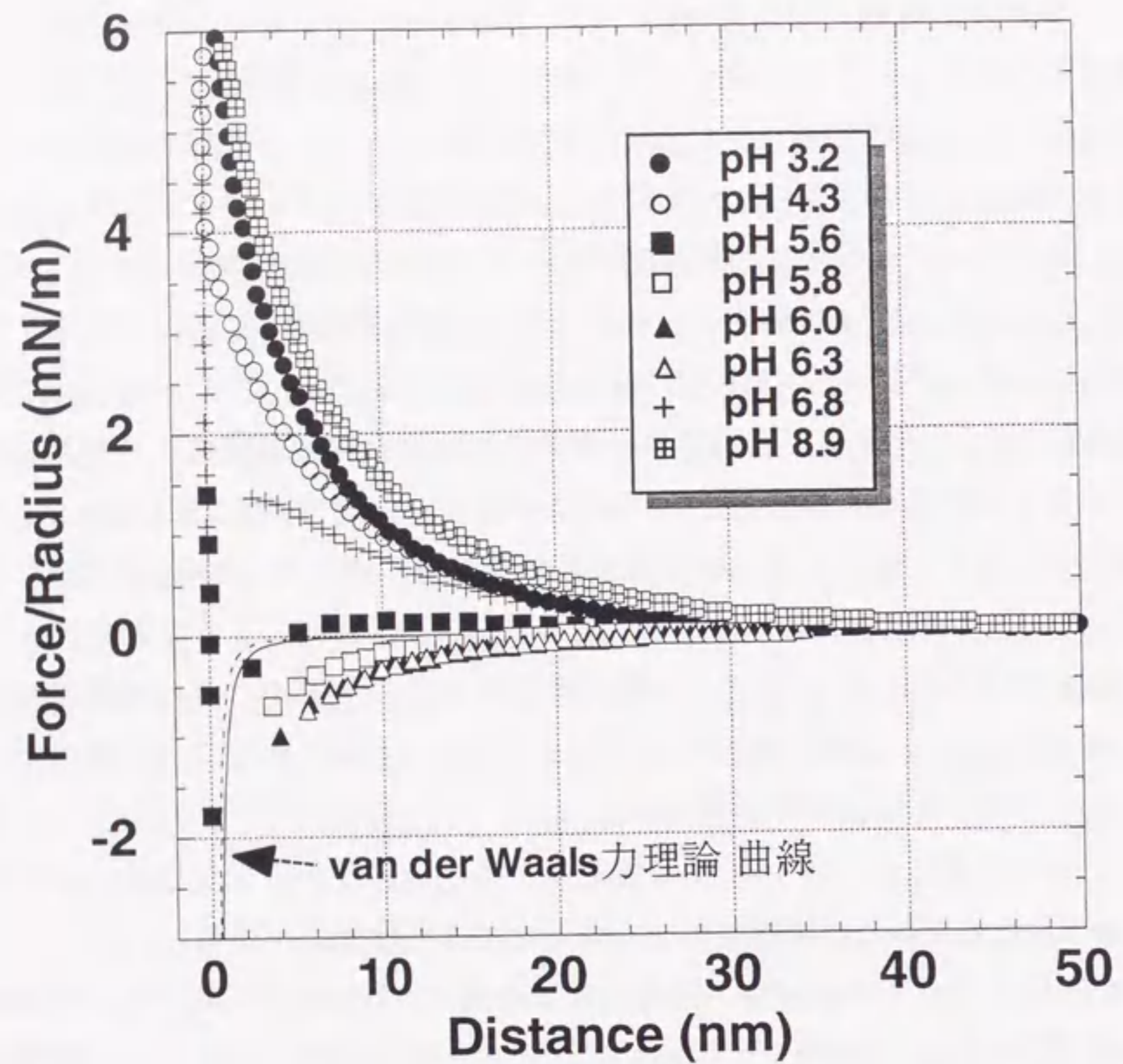


図3.3.2.1a アミン修飾表面間の表面力曲線、pH依存性 (pH3.4~8.9)。塩濃度を一定に保つためにNaBr 1 mM水溶液中で測定を行った。pHはHNO₃, NaOHの添加により調製した。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス)を用いた。

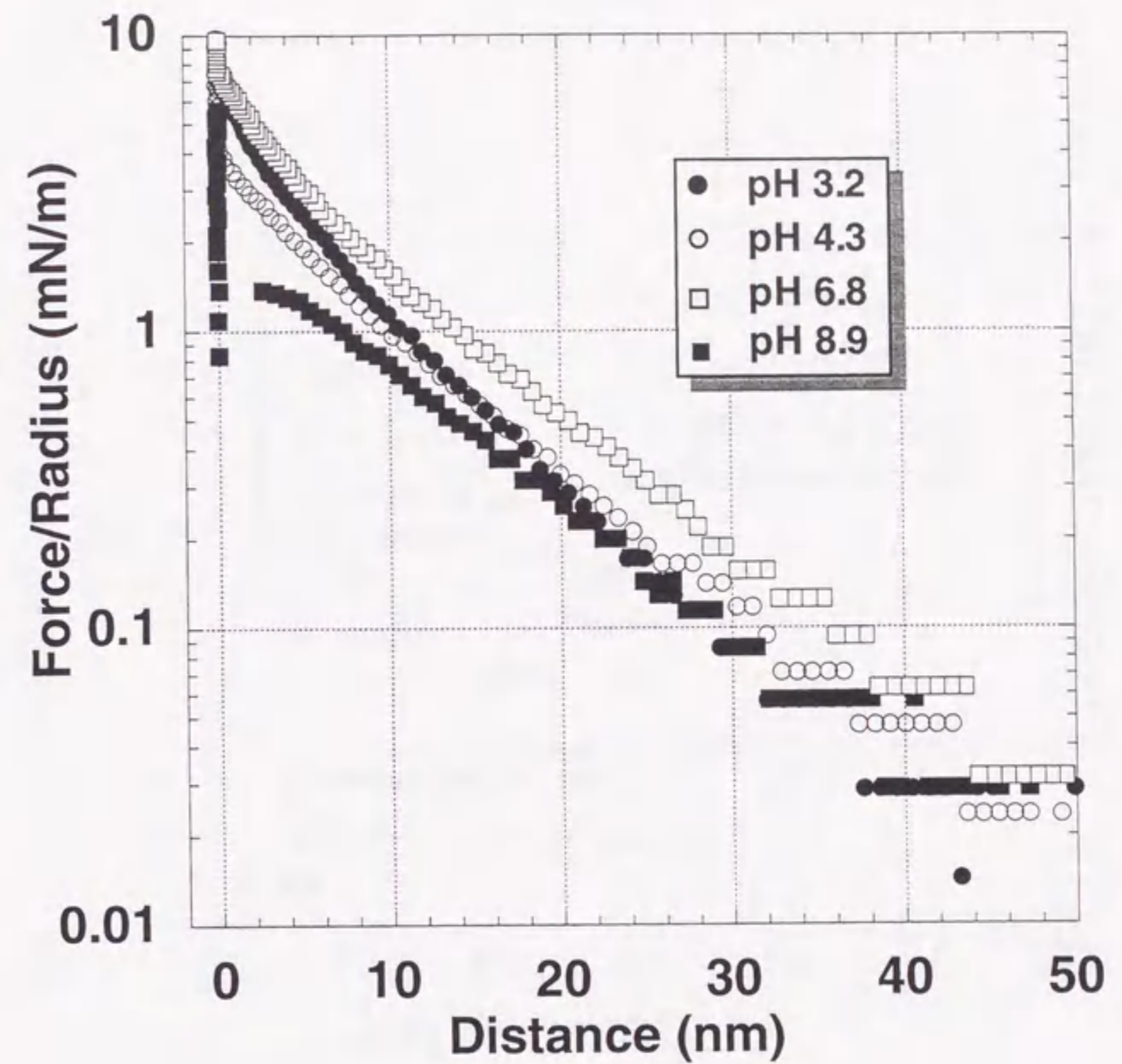


図3.3.2.1b アミン修飾表面間の表面力曲線、図3.3.2.1aで斥力が観測されているpHのデータを片対数にプロットした。斥力は指数関数に従い、減衰長はDebye長と一致しているので電気二重層斥力であることが分かる。

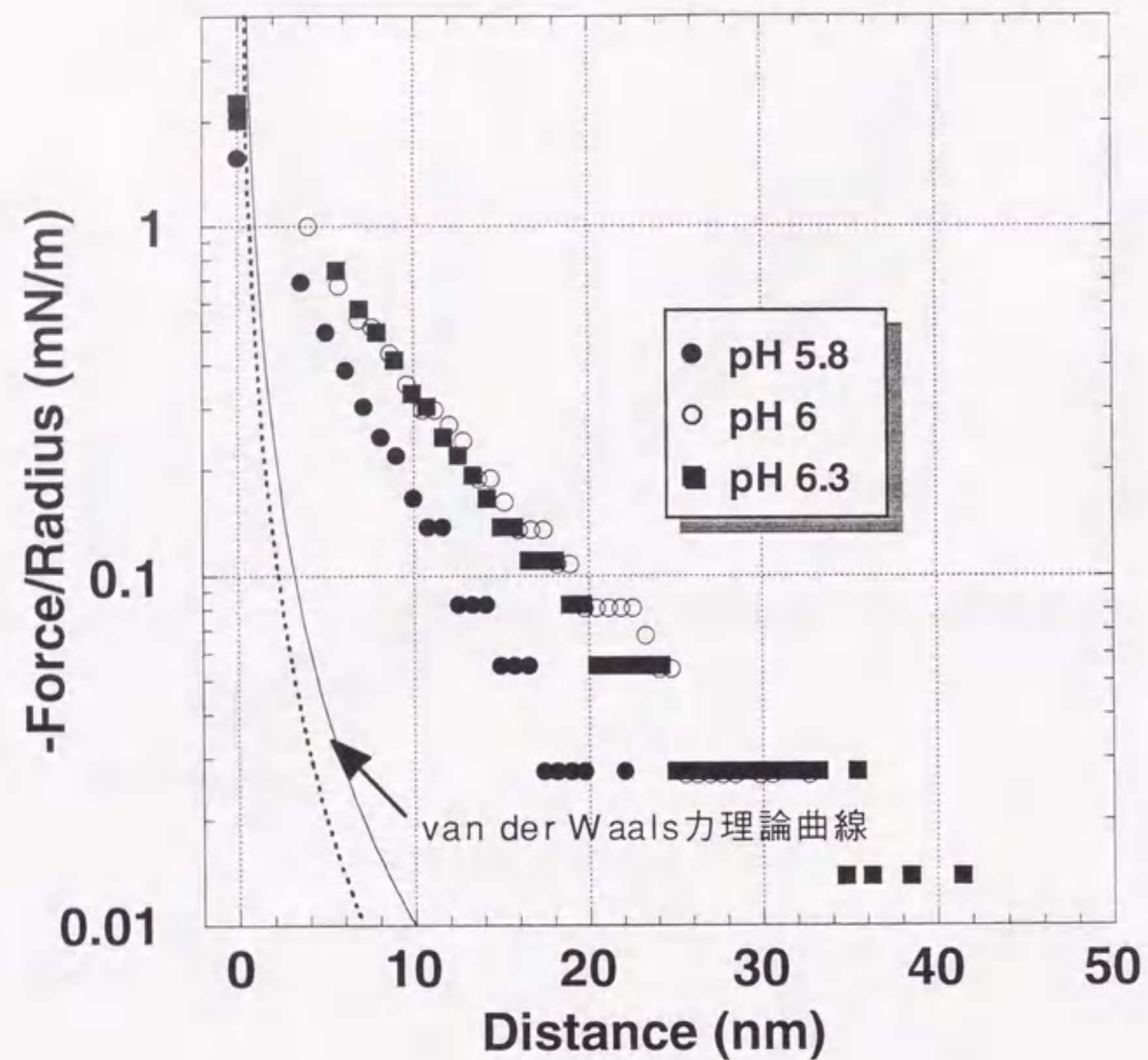


図3.3.2.1c アミン修飾表面間の表面力曲線、図3.3.2.1aで等電点 (pH 6) 付近で観測された長距離引力を片対数にプロットした。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス) を用いた。

Table 3.3.2.1 アミン修飾表面間の相互作用力、減衰長、表面電位のpH依存性の例

pH	相互作用	減衰長 (nm)	表面電位 (mV)
3.2	斥力	7.7 (Debye長7.5 nm)	67
4.3	斥力	9.3	63
5.6	斥力+引力	17.8	-
5.8~6.3	長距離引力	4.6~6.3	-
6.8	斥力	9.5	-53
8.9	斥力	9.4	-84

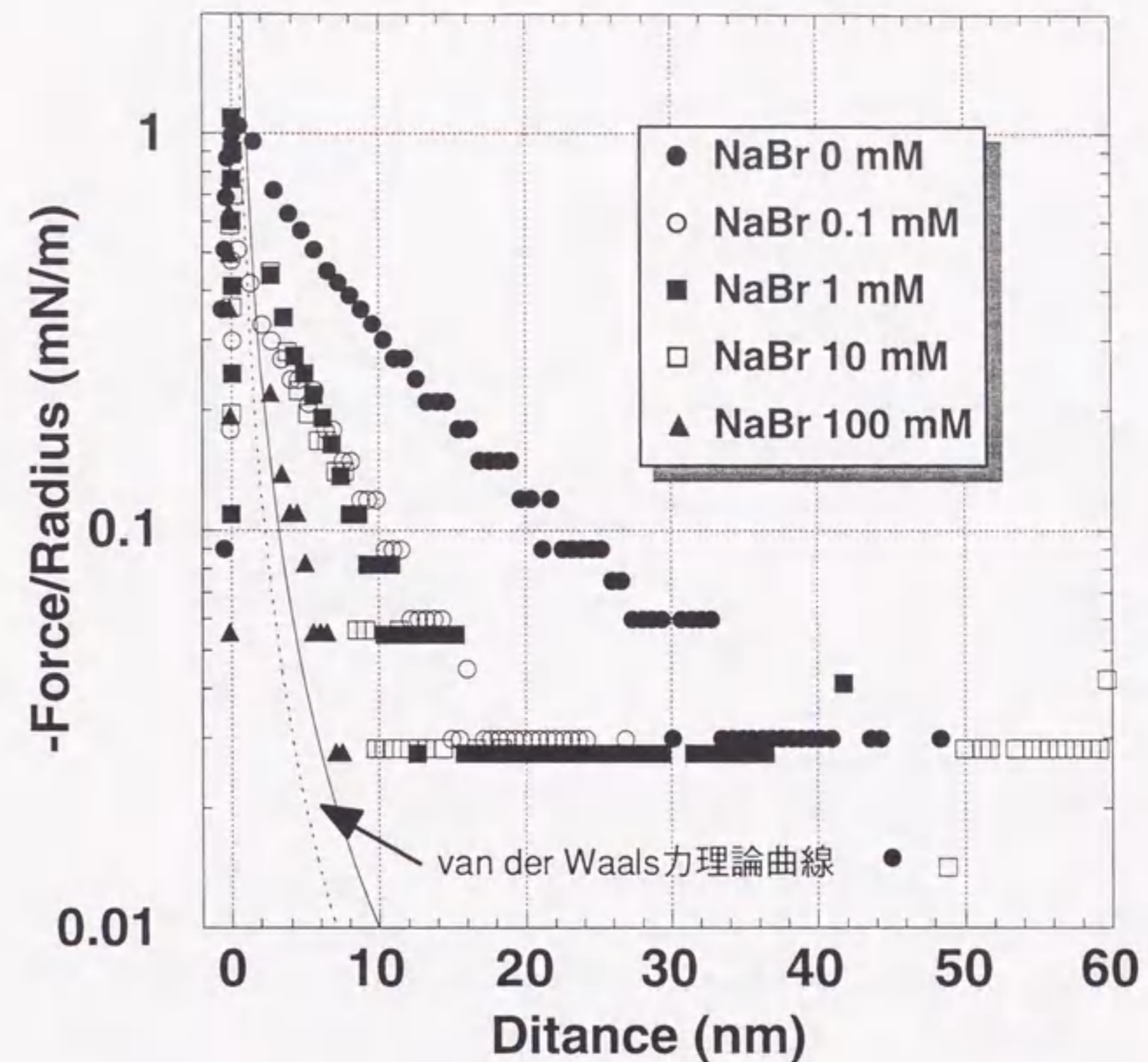


図3.3.2.2a アミン修飾表面間の表面力曲線、等電点 pH 6において観測された長距離引力の塩濃度依存性 (NaBr濃度0~100 mM水溶液中)。pHはNaOHの添加により調製した。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス) を用いた。

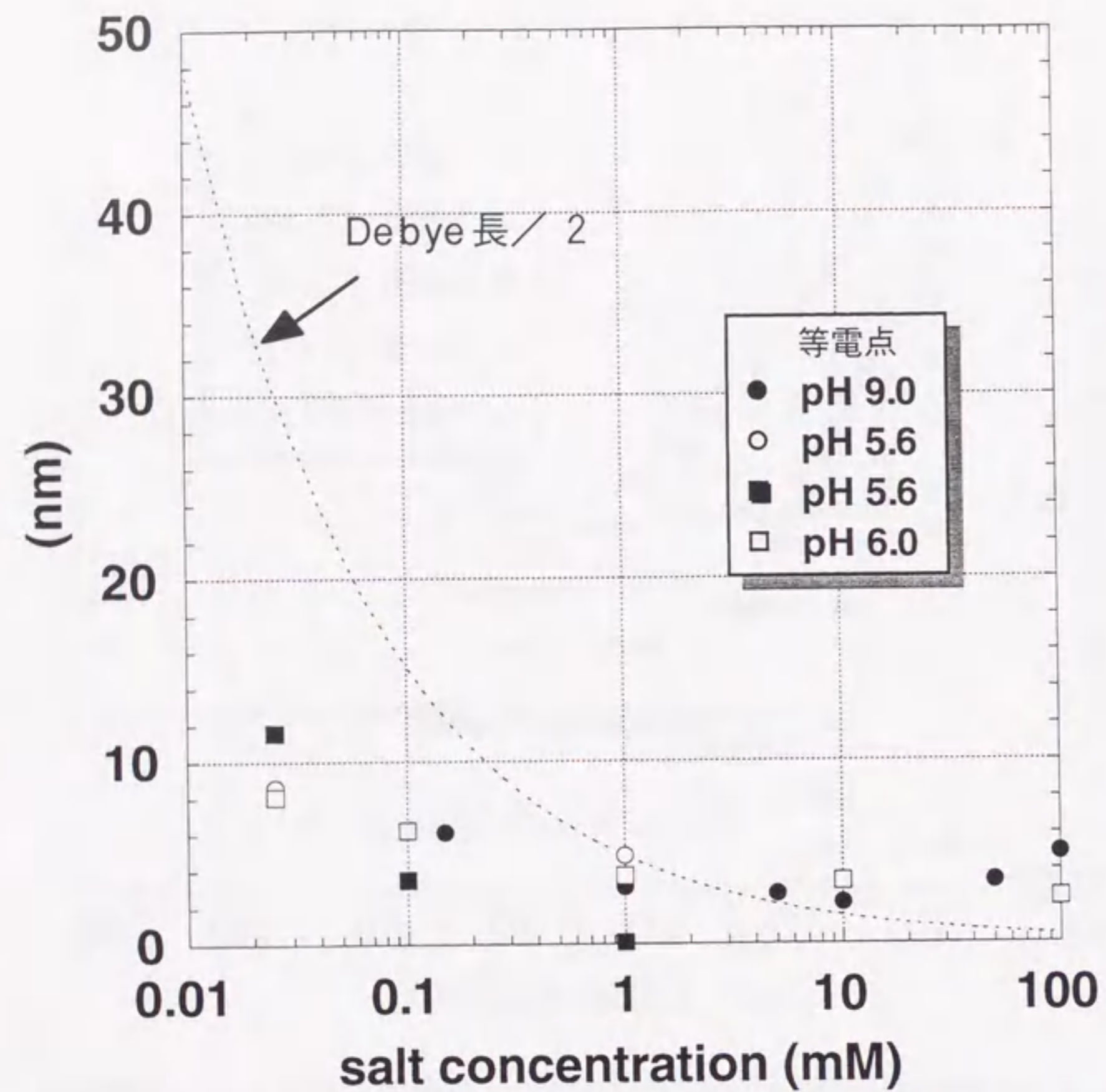


図3.3.2.2b 等電点で観測された長距離引力の減衰長とDebye長/2の塩濃度依存性 (NaBr濃度0~100 mM)。図中には同じ試料を用いた塩濃度依存性を同じ記号でプロットし、別の試料の結果は記号を変えてある。等電点は修飾条件により異なるが (5.6, 6.0, 9.0)、塩濃度増加に伴い減衰長は短くなる傾向は同じである。

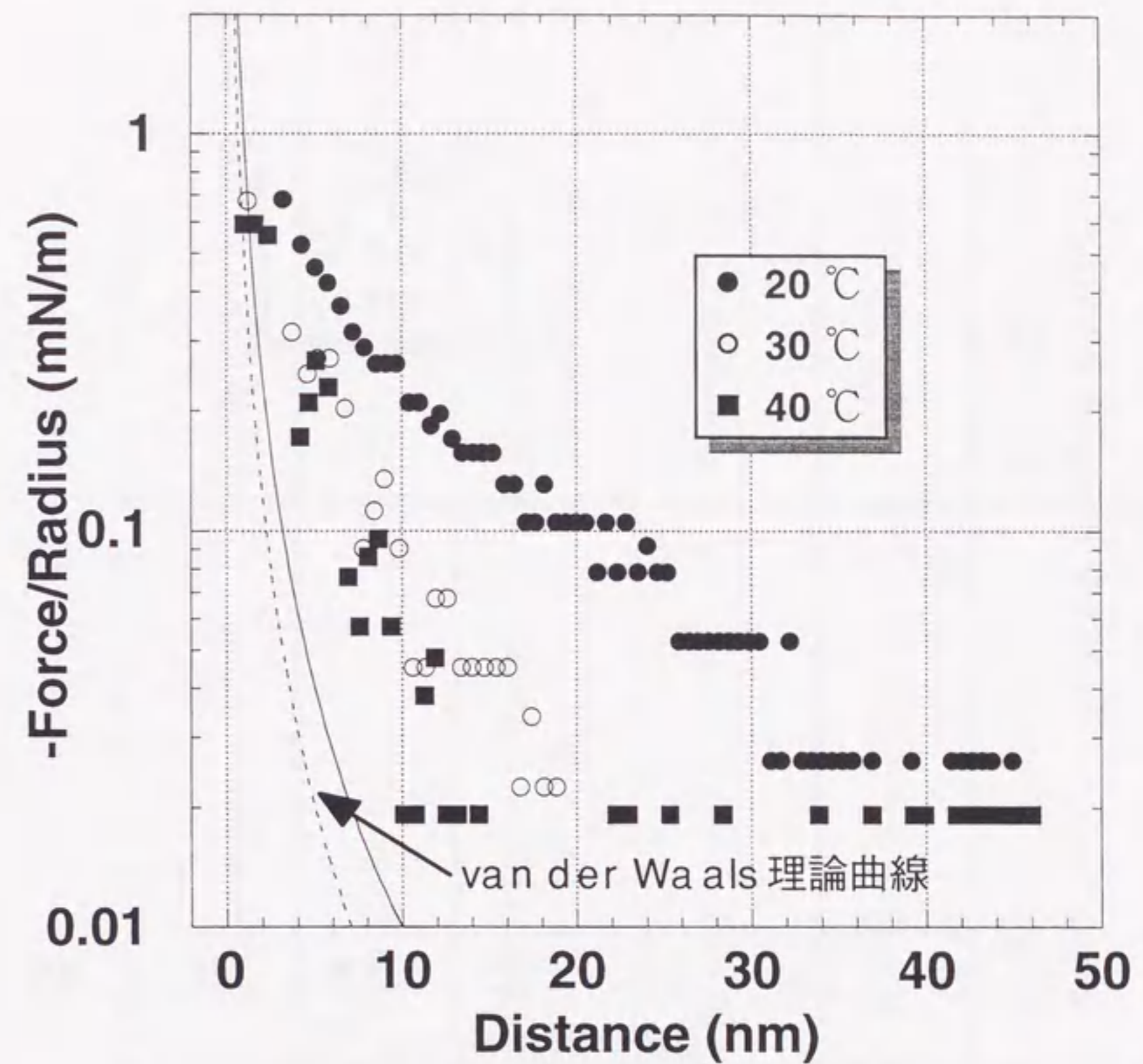


図3.3.2.3a アミン修飾表面間の表面力曲線、等電点において観測された長距離引力の温度依存性 (20~40 °C)。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス)を用いた。

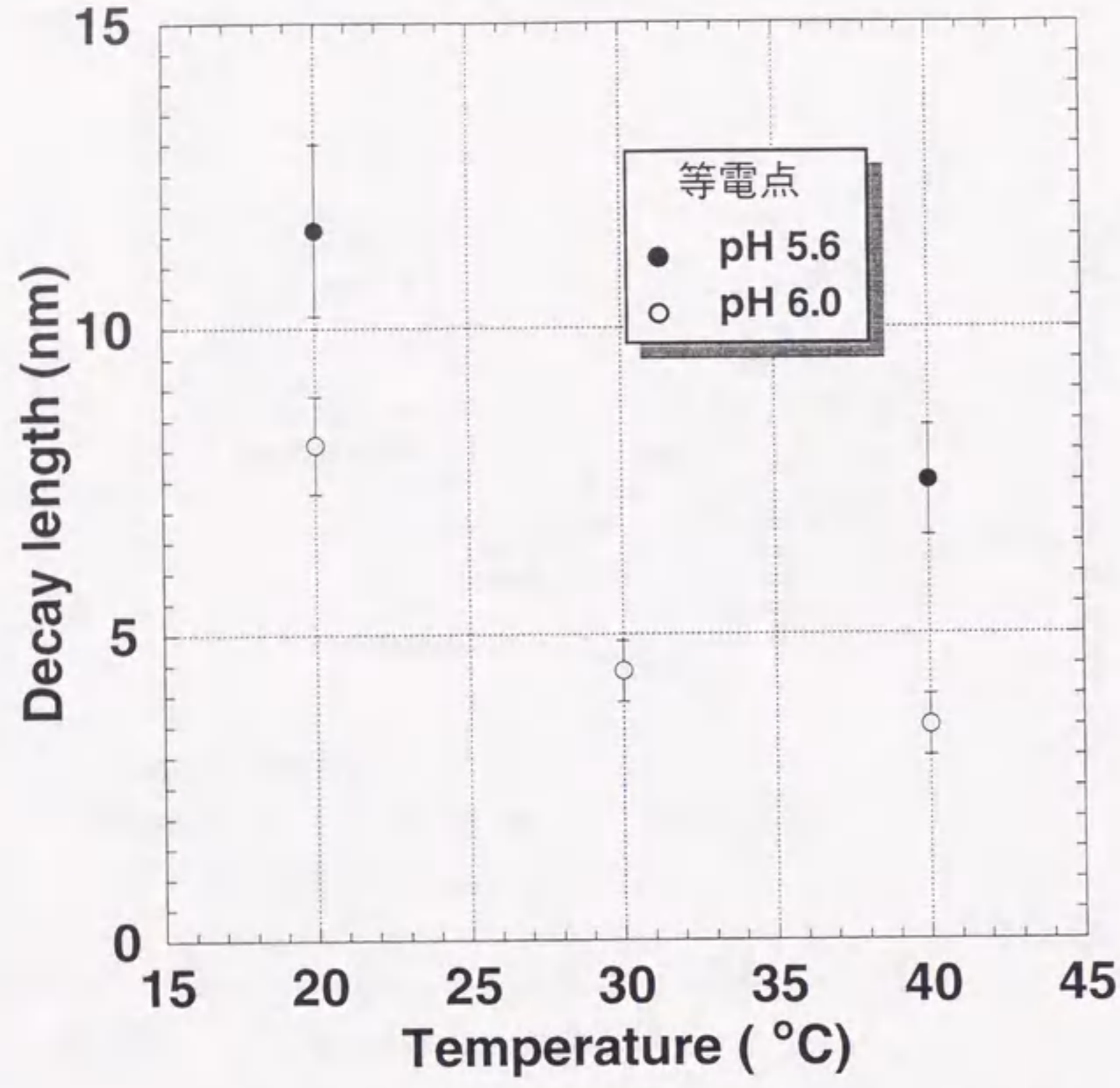


図3.3.2.3b 等電点で観測された長距離引力の減衰長とDebye長の温度依存性、20~40 °C。塩は添加していない。図中には同じ試料を用いた塩濃度依存性を同じ記号でプロットし、別の試料の結果は記号を変えてある。等電点は修飾条件により異なるが(5.6, 6.0)、温度塩上昇に伴い減衰長は短くなる傾向にある。Debye長はこの温度範囲で3%程度増加する。Hamaker定数はゼロ振動数項が6%程度増加するが全体としては3%程度の増加である。

表3.3.2.4 提案されている長距離引力の起源と、予想される塩濃度・温度依存性

起源	塩濃度増加による変化	温度上昇による変化
I 水の構造に起因* Jan Christer Eriksson et al. (1989)	減衰長: 減少	減衰長: 減少
II キャピテリの形成、泡の橋かけに起因 Yushchenko et al.(1983), Yaminsky et al.(1983)	気液界面張力の塩濃度変化に対応する	気液界面張力の温度変化に対応する
III van der Waals力の一部 電解質間の静電的な相互作用に起因 Phil Attard (1989)	減衰長: $1/2\kappa$ に従い減少	T に比例し増加
IV 表面への吸着イオンの揺らぎに起因 Rudi Podgornik (1989)	減衰長: $1/2\kappa$ に従い減少	T に比例し増加
V 吸着界面活性剤の結晶ドメインの揺らぎに起因* Y.H. Tsao et al. (1991,1993)	強度因子: 減少 減衰長: 減少	炭化水素鎖の溶解する温度以上で減少

3.3.3 疎水修飾表面間相互作用測定

疎水性に低いアミン修飾表面間で等電点において観測された長距離引力と比較するために、ここでは疎水性の高い電気的中性表面であるDMDCS修飾表面間の相互作用測定の結果を示す。疎水表面はアミン修飾表面と同様にシランカップリング剤を用いて共有結合によりガラス表面に炭化水素鎖を固定して得た。

3.3.3.1 結果

図3.3.3.1aに純水中での疎水修飾表面間の表面力曲線を示す。表面間距離が10 nm以上から引力が働きジャンプイン（相互作用力の傾きがカンチレバーのバネ定数を越えると、 $dF/dD > k$ 、表面が一気に接触する）が観測された。このジャンプインの距離はvan der Waals力の理論曲線から予想されるジャンプイン距離より明らかに長距離であり、van der Waals力では説明できない長距離引力が働いていることが分かる。ただしジャンプイン距離は一定していない。測定を繰り返すとジャンプイン距離は長距離（11 nmから24 nm）となり同時に接着力の増大（16 mN/mから23 mN/m）が観測された。図3.3.3.1bにNaBr 0.1 mM水溶液中での疎水修飾表面間の表面力曲線を示す。この場合も同じ場所で測定を繰り返すことによりジャンプイン距離が長距離（17 nmから26 nm）となり、同時に接着力の同様に増大（16 mN/mから19 mN/m）が観測された。図3.3.3.1cにNaBr 1 mM水溶液中での疎水修飾表面間の表面力曲線を示す。この条件では測定を繰り返すことによりジャンプイン距離と接着力ともに非常に大きな増大が観測された（14 nmから56 nm, 17 mN/mから94 mN/m）。ジャンプイン距離と接着力はそれぞれ60 nm、90 mN/m程度まで増大した後、それ以上測定を繰り返しても変化が見られなくなった。ここで測定セルから溶液を抜いた後に溶液を入れ直して測定したところジャンプイン距離と接着力ともに著しい減少が見られた。この過程は同様の操作を行うことにより、繰り返し再現された。図3.3.3.1dにNaBr 10 mM水溶液中での疎水修飾表面間の表面力曲線を示す。この条件では1 mMと比較してジャンプイン距離と接着力の増大がより少ない繰り返し回数で観測された（14 nmから60 nm, 24 mN/mから87 mN/m）。ジャンプイン距離と接着力はそれぞれ60 nm, 90 mN/m程度まで増大した後、測定を繰り返しても変化が見られなくなった。測定セルから溶液を抜いて入れ直すことにより、減少する場合と減少しない場合が見られた。図3.3.3.1eにNaBr 100 mM水溶液中での疎水修飾表面間の表面力曲線を示す。この濃度では一回目の測定からジャンプイン距離、接着力共に1, 10 mM中で観測された最大値（60 nm, 90 mN/m）に近い値を示した（ただしAFMではフォースカーブを測定する前に一度表面を接触させる必要があるため、測定により得られた一回目のデータは表面を一度接触させた後のデータである）。さらに測定

を繰り返してもジャンプイン距離、接着力の変化は見られていない。以上の結果より考えられるこの場合の長距離引力の起源について次節で検討する。

3.3.3.2 長距離引力の起源の検討

常に10 nm以上からジャンプインが観測されていることから、van der Waals力よりも強い長距離性の引力が働いていることが分かる。ジャンプイン距離と接着力は測定ごとにばらつきがあり、特に測定を繰り返すにつれて増大する傾向がある。ジャンプイン距離と接着力の最大値はNaBr濃度0.1~1 mMの間で大きく増大した（ジャンプイン距離は0.1 mMで26 nm, 1.0 mMで56 nm、接着力は0.1 mMで19 mN/m, 1.0 mMで94 mN/m）。しかし1.0 mM~100 mMの範囲ではジャンプイン距離と接着力の最大値はほとんど変化していない（60 nm, 90 mN/m程度）。この傾向はアミン修飾表面間の場合と大きく異なり、また表3.3.2.4に示したIII, IV, Vの静電的な起源では説明できない。表3.3.2.4に示した引力の起源のうちで、塩濃度依存性が顕著には現れないと考えられるのは、力が気液界面張力に比例するIIのキャビテーションのメカニズムである（塩濃度添加による水溶液の表面張力の変化はNaBr 1 M添加により2.06 mN/m増大と僅か）。

キャビテーション形成の条件はYushchenkoらの理論により説明されている¹⁴。それによると気相の形成には水の接触角が90°を越える疎水表面をほぼ接触させる必要があるとされている。実際に水の接触角が90度以上の疎水表面を一旦接触させた後、引き離す過程において気相が形成され2表面をブリッジングするのがSFAの干涉縞の観察から知られている¹⁵。しかし表面を接触する前の、接近時に観測される長距離引力はこの考えでは簡単には説明できない。そのため気相形成のメカニズムは様々な議論が行われている。本研究ではAFMの装置上の制限により表面を一度接触させた状態から引き離してから再び表面を接近させて相互作用測定を行っており、また表面の疎水性（接触角 $99 \pm 3^\circ$ ）からもキャビテーション形成の条件を満たしている。NaBr 1.0 mM以上の濃度では表面の接触・引き離しを繰り返すことによりジャンプイン距離と接着力の顕著な増大が観測されたが、これは気相の成長が起こっていると考えると説明出来る。表面の接触によりキャビティの核が形成されそれが次第に成長し、表面を離れた状態では表面に吸着した泡として残り、表面を接近させたときに泡の橋かけが起こりジャンプインが生じていると考えられる。この説明は溶液を一度排出して注入し直すことによりジャンプイン距離と接着力は明らかに減少したことから支持される。この気相は実験結果からこの気相は表面を引き離した後も存在するため、溶解していた気体であることが予想される。

以上、NaBr濃度 1.0 mM以上の結果はキャビテーション形成による長距離引力の存在

を強く支持している。一方純水中及びNaBr 0.1 mM中ではジャンプイン距離と接着力の最大値は (20~30 nm, 20 mN/m) で、NaBr 1 mM以上と比較して小さい値である。これは塩の添加によりキャビテーション形成が促進されていると考えられるが、そのメカニズムは明らかではない。過去にキャビテーションによる長距離引力を支持する実験結果としては、Parkerらによる長鎖アルキルシラン修飾したガラス表面間の報告例がある。ここでは最大300 nm近い距離から引力が観測され、塩濃度依存性は僅かで、温度上昇により明らかな引力の増大が観測されている¹¹。また引力には階段状に増加する領域があり、これが気相の接触によるとされている。ここでは気相は表面を接触させる前に形成されて、安定な状態で存在し、その接触過程を観測している。本研究では表面の接触・引き離しにより引力と接着力が増大とするという、気相の成長過程を観測し、この成長が塩の添加により促進されることを観測したという点では新しい報告である。一方でアルキルシラン修飾した疎水性の高い表面間において、20 nm以上では引力が観測されていない場合もあり⁵、また我々の行った実験でも同様の修飾法で同程度の接触角を示す表面間においても長距離引力が観測されない場合もある。これらの結果の違いは、気相の形成、成長はマクロな接触角だけではなく、微小領域での表面の凹凸などの影響により異なることによると考えられる。

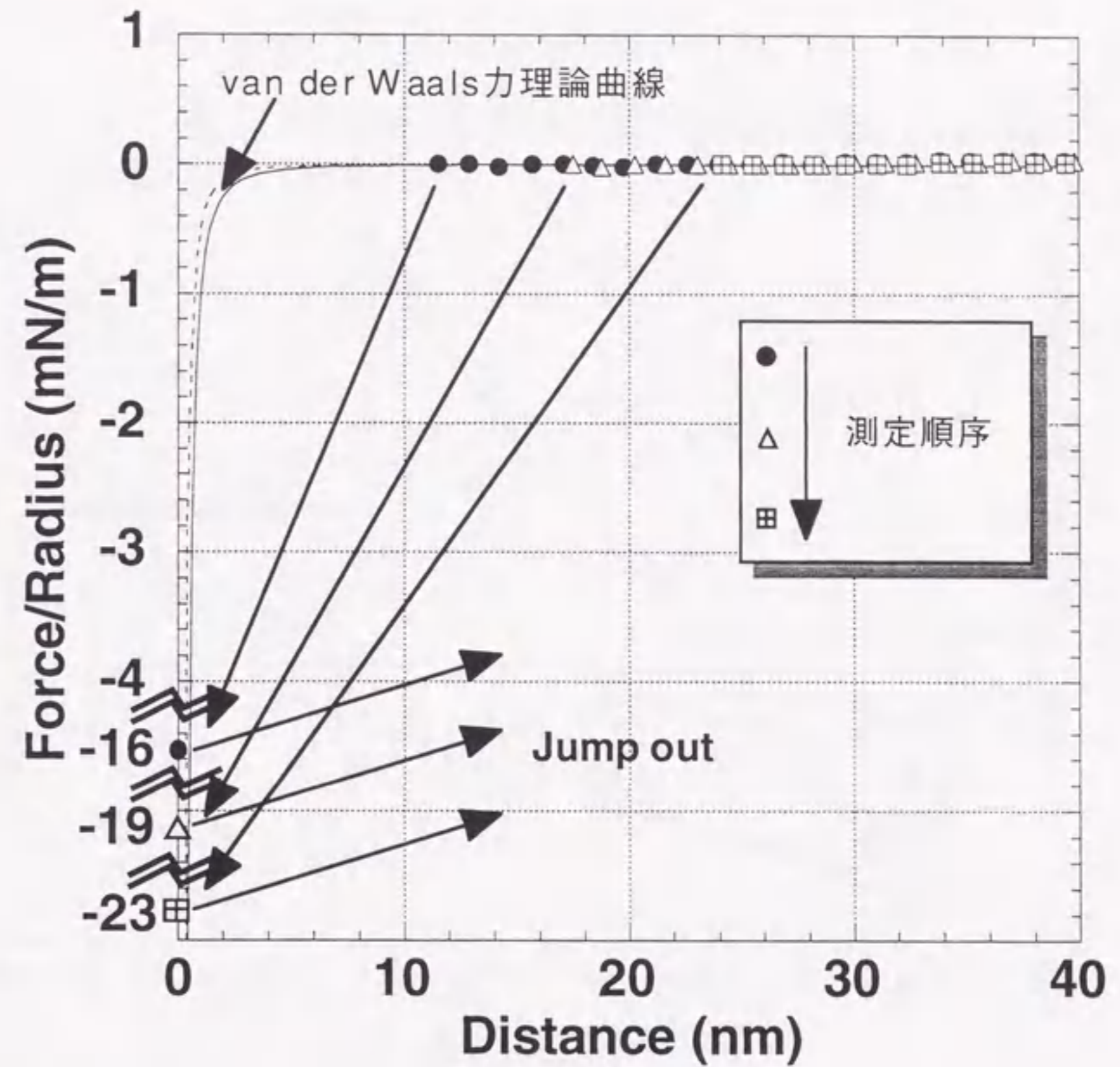


図3.3.3.1a DMDCS修飾した疎水表面間の表面力曲線、純水中。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス)を用いた。

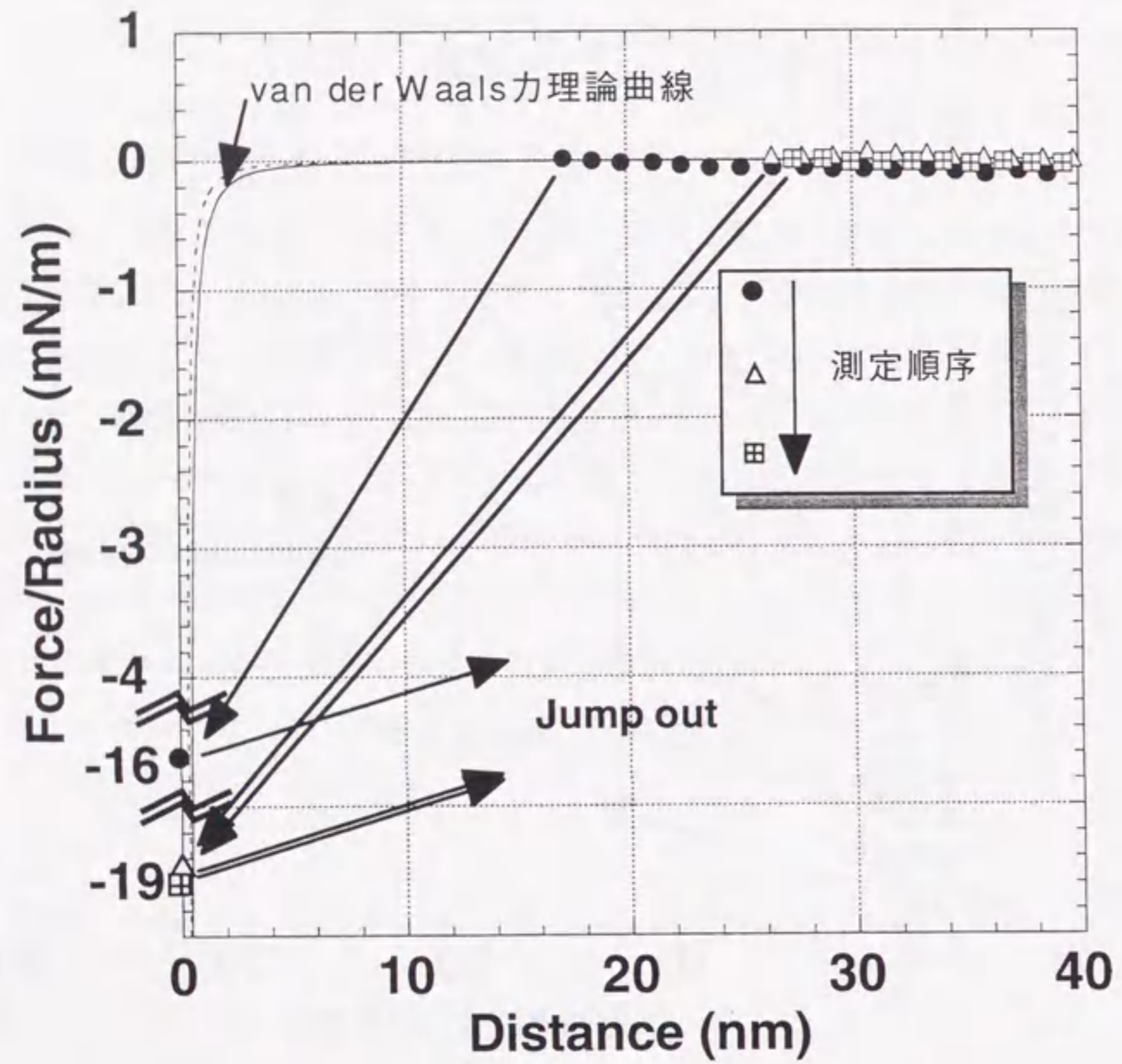


図3.3.3.1b DMDCS修飾した疎水表面間の表面力曲線、NaBr 0.1 mM水溶液中。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス)を用いた。

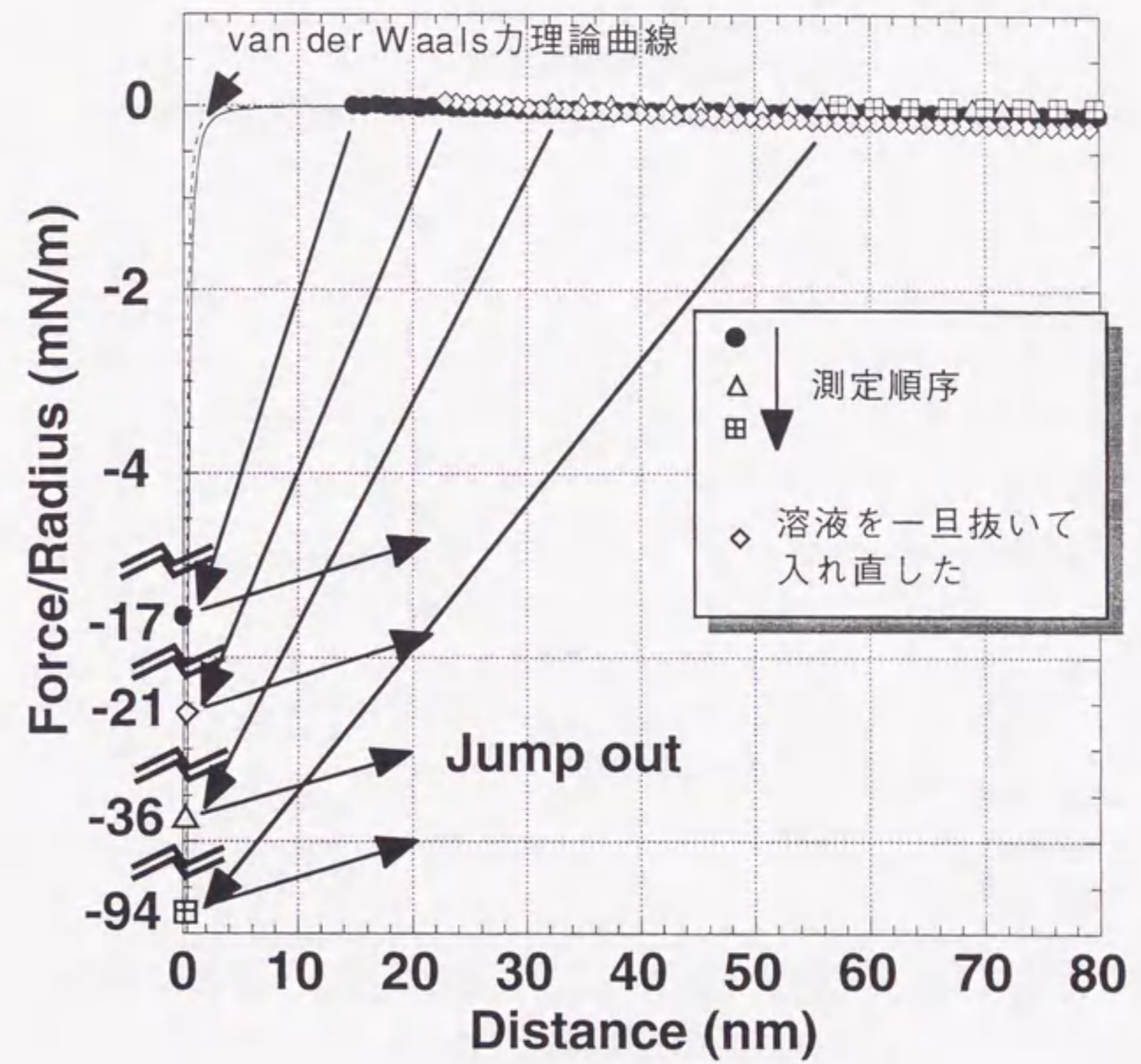


図3.3.3.1c DMDCS修飾した疎水表面間の表面力曲線、NaBr 1 mM水溶液中。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス)を用いた。

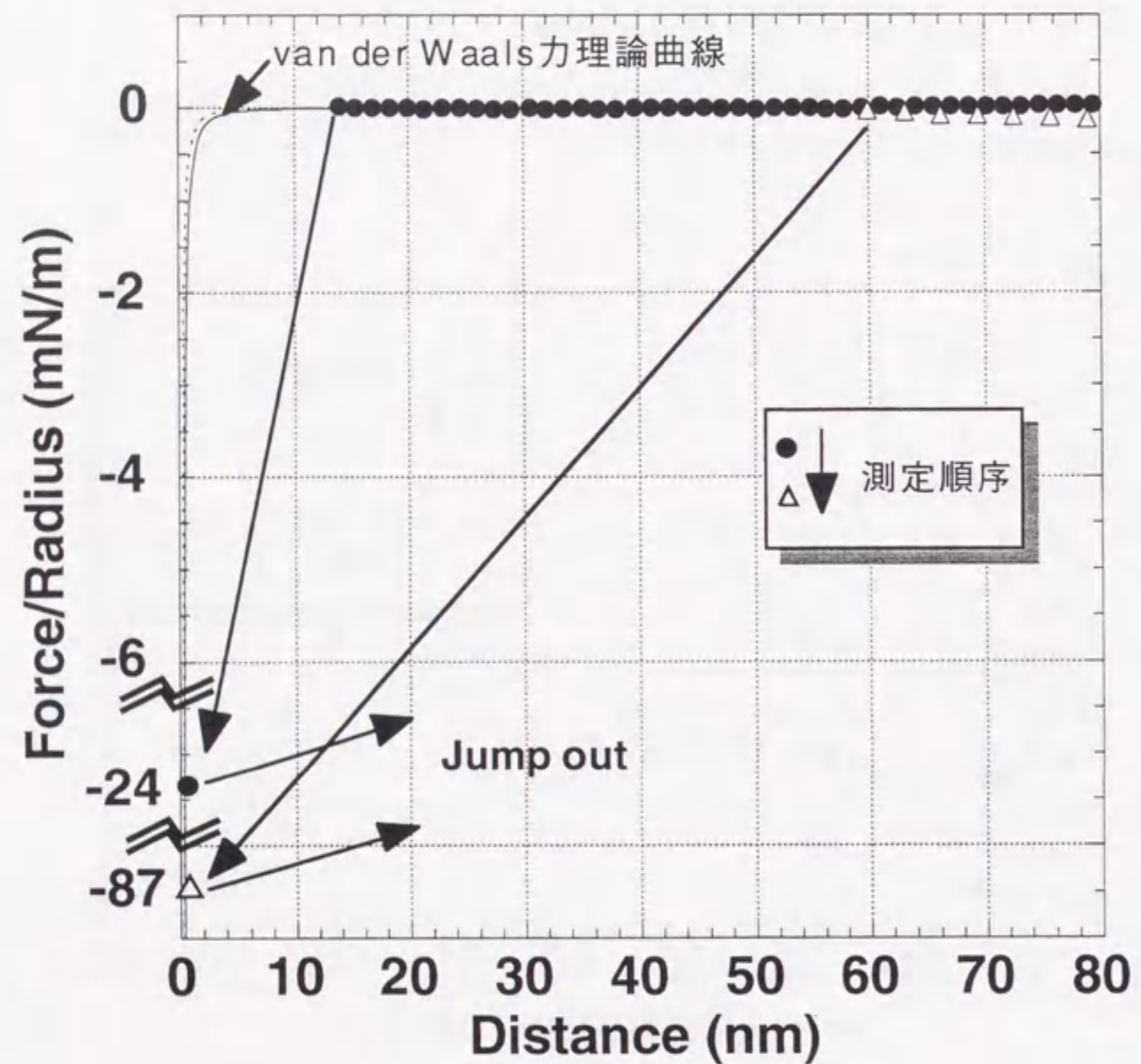


図3.3.3.1d DMDCS修飾した疎水表面間の表面力曲線、NaBr 10 mM水溶液中。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス) を用いた。

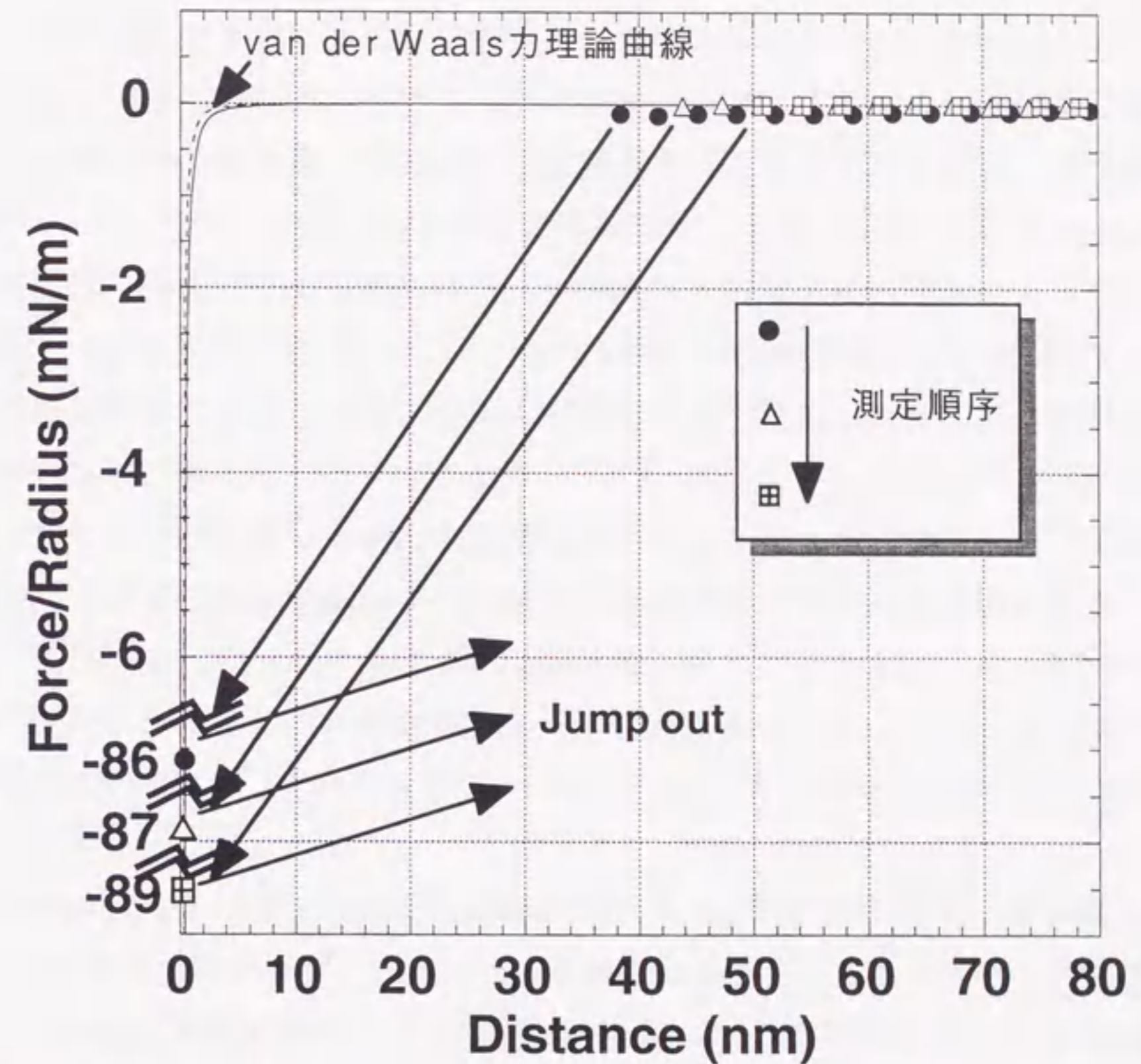


図3.3.3.1e DMDCS修飾した疎水表面間の表面力曲線、NaBr 100 mM水溶液中。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (炭化水素/水/炭化水素)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/水/ガラス) を用いた。

3.4 本章のまとめ

本章で得られた結論をここにまとめる。

(1) 水の接触角が $32 \pm 7^\circ$ という非常に疎水性の低いアミン修飾表面を用いた表面力測定を行い、電気的中性条件においてvan der Waals力よりも明らかに長距離（最大約40 nm）から引力が観測された。これにより長距離引力は必ずしも疎水性の高い表面間だけに働くものではないことが明らかとなった。またこの系を用いることにより幅広く長距離引力の起源を研究できる。長距離引力の塩濃度・温度依存性の測定から引力の起源の検討を行い、考えられるメカニズムを挙げた。

(2) アミン修飾表面間の結果との比較のために、同じガラス基板、同じ装置を用いてDMDCS修飾した疎水性の高い（ $99 \pm 3^\circ$ ）表面間の表面力測定を行った。その結果アミン修飾表面間とは塩濃度・温度依存性の異なる長距離引力が観測された。これより長距離引力の起源は一つではないことを明確に示すことが出来た。この場合、表面の接触・引き離しの繰り返しにより引力、接着力の増大が観測された。また一度溶液を抜いて再び注入することにより引力、接着力ともに減少した。また塩濃度増加によるジャンプイン距離と接着力の最大値の変化はみられなかった。この結果はこの場合の引力はキャビテーションによるもので、気相の成長過程を観測していることを示唆している。

表面間の相互作用の理解にはまだまだ研究が必要である。それにはより良い実験系を見つけて研究をおこなうことが重要である。次章ではシクロヘキサン-アルコール2成分液体中でのガラス表面へのアルコール吸着層形成と相互作用の研究を示す。この系ではバルク中のアルコール濃度低い条件でも、ガラス表面にアルコールが吸着層を形成する。これは疎水表面にキャビテーション（気相）が形成されるのと類似の状況であり、長距離引力を研究する新しい系となることが期待される。

参考文献

- (1) Claesson, P. M.; Christenson, H. K. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1650-1655.
- (2) Christenson, H. K.; Fang, J.; Ninham, B. W.; Parker, J. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8004-8006.
- (3) Kurihara, K.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10927-10933.
- (4) Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Wang, J.-H.; Yasuda, H. K. *Langmuir* **1994**, 12, 2766-2773.
- (5) Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1995**, 11, 4797-4802.
- (6) Tsao, Y.-H.; Evans, D. F.; Wenneström, H. *Langmuir* **1993**, 9, 779-785.
- (7) Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. *Langmuir* **1994**, 10, 3577-3581.
- (8) Vrancken, K. C.; Possemiers, K.; Voort, P. V. D.; Vansant, E. F. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, 98, 235-241.
- (9) Tripp, C. P.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5693-5698.
- (10) Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* **1991**, 7, 923.
- (11) Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Attard, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8468-8480.
- (12) 小野 周 表面張力; 共立出版: 東京, 1980, pp 136.
- (13) Hato, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18530-18538.
- (14) Yushchenko, V. S.; Yaminsky, V. V.; Shchukin, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 96, 307-314.
- (15) Yaminsky, V. V.; Yushchenko, V. S.; Amelina, E. A.; Shchukin, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 96, 301-306.
- (16) Christenson, H. K.; Claesson, P. M. *Science* **1988**, 239, 390-392.
- (17) Attard, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6441-6444.
- (18) Podgornik, R. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 5840-5849.

第4章

シクロヘキサン-アルコール2成分溶液からのガラス表面間への吸着と相互作用の研究

4.1 緒言

本章ではシクロヘキサン-アルコール2成分液体中でのガラス表面への吸着現象と相互作用の研究を行った。シクロヘキサン-アルコール2成分液体中では、ガラス表面との親和性はアルコールの方が高いため、ガラス表面にはアルコールが濃縮することが知られている¹⁾。これは疎水表面近傍に別の相が存在するというキャビテーションのメカニズムと類似の状況を実現するのではないかと考えたのが、この研究の発端である。

この系を用いる利点としては、吸着等温線測定によりアルコールの濃縮量を定量可能、アルコールの分子種を変えることによる様々な情報が得られる、系中に解離基・イオンが存在しない、表面の修飾が不要、などが挙げられる。

また多成分液体中でのコロイド分散系の安定性は塗料など様々な工業的応用からも重要である。固液界面吸着現象は表面の修飾・改質、クロマトグラフィーなどの分離プロセスなど、非常に一般的な現象でその応用は広く重要性も高く、その基礎研究レベルからの理解は重要である。

本研究ではシクロヘキサン-アルコール2成分液体中での相互作用測定、吸着等温線測定を行い吸着層状態の評価と吸着層により生じる相互作用のメカニズムの検討を行った。さらに2成分液体の赤外吸収スペクトル測定を行い、アルコールのクラスターを形成の評価を行った。この結果をもとに吸着層構造、またその変化の考察を行った。

アルコールはメタノール・エタノール・1-プロパノール・2-プロパノールの4種類を用いた。これらの違いとしては、第一にメタノールは20℃において約10~88 mol%の濃度範囲でシクロヘキサンと相分離するが、他のアルコールは20℃において全組成においてシクロヘキサンと混合可能である。また第二にはメタノール、エタノール、1-プロパノールにおいて炭化水素鎖部の長さの違いがある。第三には直鎖アルコールの1-プロパノール、分岐アルコールの2-プロパノールの構造の違いがある。

4.2 実験

4.2.1 表面力測定

本研究ではコロイドプローブ原子間力顕微鏡法を用いて表面力測定を行った。詳しくは2.2節及び3.3.2節を参照されたい。測定は全て室温20℃で行った。

4.2.2 ガラス表面の水蒸気プラズマ処理

本章では2成分液体中でのガラス表面間相互作用測定及びガラス表面への吸着等温線測定を行っている。これらの測定を行う直前にガラス表面の水蒸気プラズマ処理を行った。水蒸気プラズマ処理に用いた装置及び処理条件は3.2.2節に示したのものと同様である。

4.2.3 溶媒の脱水及び精製

2成分液体として用いたシクロヘキサンとアルコールは脱水・蒸留を行い精製したものを使用した。シクロヘキサン・1-プロパノール・2-プロパノールは金属Na (Nacalai Tesque Inc.) を刻んで溶媒中にいれて環流した後、蒸留して使用した。メタノール、エタノールは削り状の金属Mg (Junsei Chemical) を減圧下で加熱、攪拌して表面を活性化した後それぞれ、メタノール・エタノールを加えてマグネシウムアルコールを形成するまで環流して脱水し蒸留して使用した。脱水・精製を行わない場合には、特に表面力測定の結果は大きく異なり再現性の悪いものとなった。シクロヘキサン高濃度領域の相互作用測定及び吸着等温線測定を行う際には極微量の水分の混入が結果に大きく影響を与えるので、シクロヘキサンは脱水・蒸留直後のものを使用した。

4.2.4 吸着等温線測定

吸着等温線測定は濃度調整したシクロヘキサン-アルコールの混合溶液中にガラス球を分散させ、吸着平衡後に上澄み液の濃度を測定し、初期濃度との差からガラス表面への吸着過剰量を求めた。上澄み液の濃度は屈折率変化の測定より決定した。屈折率変化の測定には高感度示差屈折計 (DRM-1021, Otsuka electronics) を用いた。装置内の温度は恒温槽により $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ の範囲に制御して測定を行った。ヨウ素ランプ光源の光を干渉フィルターにかけて波長488 nmを用いて測定を行った。ガラス球

(POLYSCIENCE, WARRINGTON, PA.) は表面力測定と同様に硫酸：過酸化水素水=4：1の混合溶液中に浸し攪拌し有機物を除去した後、ガラスフィルターで濾過し超純水で十分にゆすぎ、さらに吸着測定を行う2成分液体の初期濃度の高い成分 (シクロヘ

キサ高濃度ではシクロヘキサン、アルコール高濃度ではアルコール) でリンスした後に減圧乾燥した。このガラス球を計量し水蒸気プラズマ処理した後、濃度調整したシクロヘキサン-アルコール2成分液体中(10 mL)に分散させた。室温(20°C)で24 h 静置し、吸着平衡とガラス球の沈降を待った後、上澄み液をとり示差屈折計にかけて濃度を決定した。一般に吸着媒は同じ物質、同じ製法でも Lot.により吸着特性にばらつきが生じることがある。この影響を避けるために同じガラス球(1~1.5 g, およそ10個)を繰り返し使用して吸着等温線を作製した。

以下に具体的な測定例としてシクロヘキサン-エタノール2成分液体の屈折率変化の検量線作製、吸着平衡後の上澄み液の濃度決定、吸着過剰量の計算の手順を示す。

(1) 検量線の作製: 図4.2.4aにシクロヘキサン-エタノール2成分液体のエタノール濃度に対する屈折率変化(Δn)をプロットしたものを示す。20°C, 波長486.15 nmにおけるシクロヘキサンの屈折率は1.43229、エタノールの屈折率は1.36665であり、エタノール濃度増加に伴い、屈折率の減少が観測されている。しかしエタノール濃度増加に対する屈折率変化は直線関係になっていない。一般にアルコールは非極性溶媒中では会合体を形成することが知られており、屈折率変化の直線からのずれは、おそらくエタノールの会合体形成による密度、誘電率の変化によるものと考えられる。ここでは実験結果を経験的に非常によく表す式4.2.4aを導き、この式によるフィッティングを行い検量線を作製した。

$$\Delta n \times 1000 = -(a + c^b) \times c \quad (4.2.4a)$$

ここで a , b はフィッティングパラメーター、 c はアルコール濃度(mol%)である。図4.2.4aに示したフィッティング曲線は $a = -0.40853$, $b = -0.063492$ を用いて得られた。

(2) 吸着過剰量の計算: 吸着平衡後の上澄み液の屈折率変化(Δn_1)を測定し、これを式4.2.4に当てはめて、 Δn_1 に最も近い値を与える平衡アルコール濃度 x_1 を決定した。2成分液体中の成分1の吸着過剰量 $n_1^{\sigma(m)}$ は式4.2.4bより定義される量である²⁾。

$$n_1^{\sigma(m)} = n^0(x_1^0 - x_1) / m \quad (4.2.4b)$$

ここで1, 2は2成分液体の成分1と2(1:アルコール, 2:シクロヘキサン)を表す。 n^0 は2成分液体の総モル数、 x_1^0 は成分1の初期モル分率、 x_1 は成分1の平衡モル分率、 m は吸着媒の質量(g)である。吸着過剰量 $n_1^{\sigma(m)}$ を平衡濃度に対してプロットして吸着等温線が得られる。

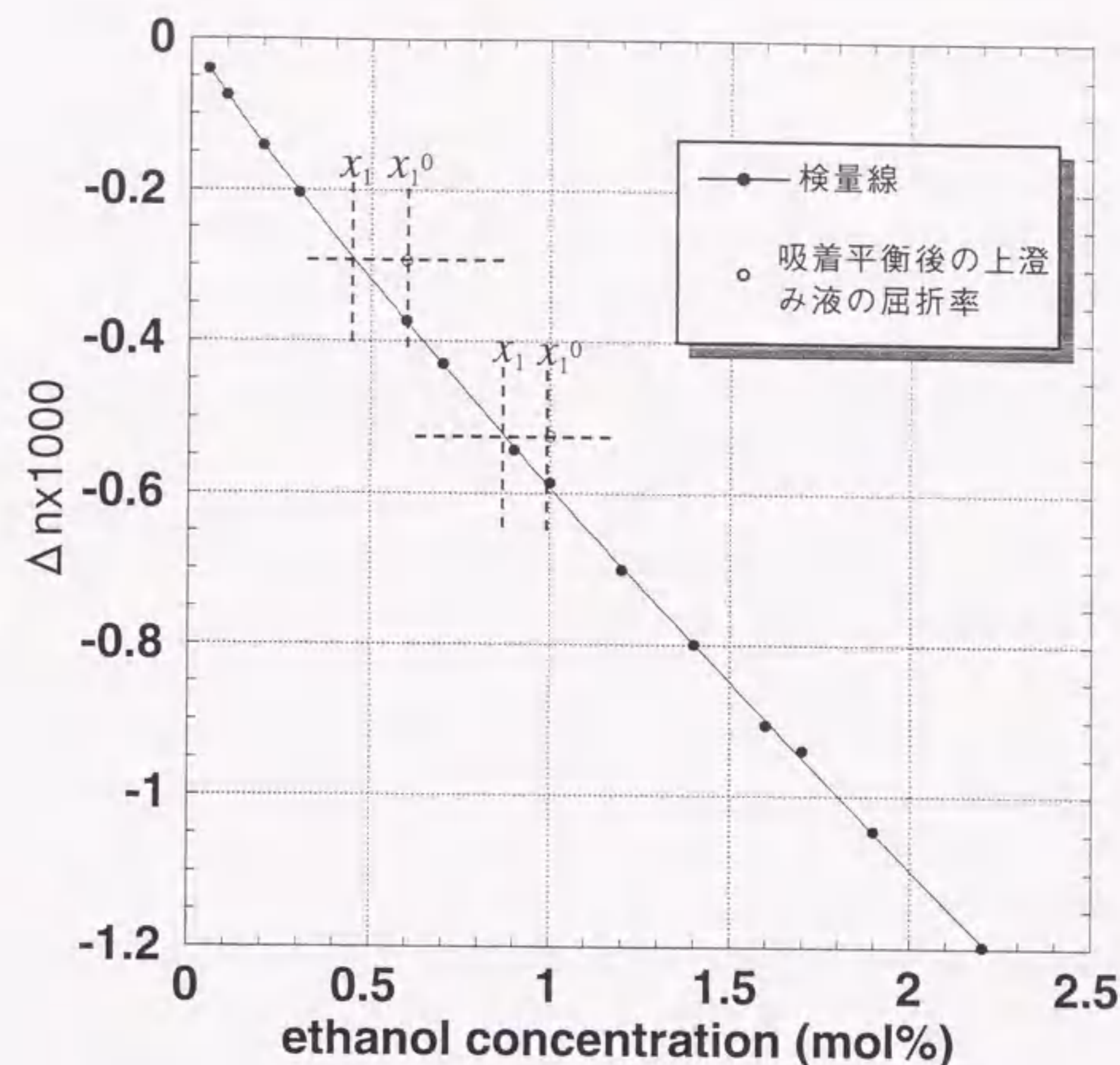


図4.2.4a シクロヘキサン-エタノール2成分液体のエタノール濃度増加に対する屈折率変化(●)($\Delta n = 0$ は100%シクロヘキサンの屈折率)。 $\Delta n \times 10^3 = -(a + c^b) \times c$ (a, b はフィッティングパラメーター、 c はエタノール濃度)によるフィッティングを行い検量線を作製した。図に示したフィッティング曲線は $a = -0.40853$, $b = -0.063492$ を用いて得られた。(○)は吸着平衡後の上澄み液の屈折率の初期濃度(x_1^0)に対するプロット。

4.2.5 吸着等温線測定から「仮想的な吸着層厚さ」の見積もり

吸着等温線測定よりガラス表面へのある成分の吸着過剰量が求められる。しかしそのままでは相互作用測定から表面間距離の関数として得られる力と比較検討を行うには不便である。そこで単純な仮定により、吸着過剰量を「仮想的な吸着層の厚さ」に変換して相互作用測定の結果と比較した。ここではその手順を示す。

吸着過剰量 $n_1^{\sigma(m)}$ はOstwald-de Izaguirreの式により、吸着層内の各成分のモル数及び

組成と関係づけられる (式4.2.5a) ³。

$$n_1^{\sigma(n)} = n^0(x_1^0 - x_1) / m = n_1^s - (n_1^s + n_2^s)x_1 \quad (4.2.5a)$$

$$= n_1^s x_2 - n_1^s x_1 = n^s(x_1^s - x_1)$$

ここで1, 2は2成分混合溶液の成分1と2 (1:アルコール, 2:シクロヘキサン) を表す。 n^0 は混合溶液の総モル数、 x_1^0 は成分1の初期モル分率、 x_1 は成分1の平衡モル分率、 m は吸着媒の質量である。 n^s は吸着層内の総モル数で式4.2.5bで表される。

$$n^s = n_1^s + n_2^s \quad (4.2.5b)$$

n_1^s, n_2^s はそれぞれ吸着層内の成分1, 2のモル数、 $x_1^s (= n_1^s / n^s)$ は吸着層内の成分1のモル分率である。吸着層の体積は式4.2.5cにより計算される。

$$V^s = n_1^s V_1 + n_2^s V_2 \quad (4.2.5c)$$

ここで V^s は吸着層の体積、 V_1, V_2 は成分1, 2の分子容積である。吸着層の厚さは吸着媒の表面が非多孔質であれば式4.2.5dにより計算される。

$$t = V^s / a_s \quad (4.2.5d)$$

ここで t は吸着層の厚さ、 a_s は吸着媒 (ここではガラス球) の総表面積である。

n_1^s, n_2^s を直接的に決定することは出来ない。そこで以下に示す二つの仮定により仮想的な吸着層の厚さの見積もった。

(1) 吸着層は成分1のみから成る。

これは成分1と成分2の吸着媒との親和性の差が大きく、成分1の優先的吸着が起こる場合に妥当な仮定で、このとき $x_1^s \gg x_2^s$ かつ $x_1^s \doteq 1$ となり、式4.2.5bより $n^s = n_1^s$ 、式4.2.5cより $V^s = n_1^s V_1$ が得られる。またバルク中の成分1の濃度が非常に低い場合 ($x_1 \ll 1, x_2 \doteq 1$)、式4.2.4aより $n_1^{\sigma(n)} \doteq n_1^s$ となり、 $V^s = n_1^{\sigma(n)} V_1$ が得られる。

(2) 吸着層内の分子の分子容積はその成分のバルクの分子容積と等しいとする。

このとき V_1 は成分1のバルクの密度から計算して得られる。

以上の仮定より仮想的な吸着層の厚さは式4.2.5eで求められることになる。

$$t = n^0(x_1^0 - x_1)V_1 / a_s \quad (4.2.5e)$$

ここで用いたガラス球の表面積はガラス球のサイズ分布を光学顕微鏡観察により測定し、非多孔質な剛体球を仮定して計算した。本研究で吸着等温線に用いたガラス球の比表面積は $0.60 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

「仮想的な吸着層の厚さ」はあくまで吸着過剰量に比例する値であることを念頭において議論に用いた。

4.2.6 2成分液体の赤外吸収スペクトル測定

2成分液体の赤外スペクトル測定にはFT-IR system 2000 (Perkin Elmer) を用いた。CaF₂製の液体試料測定用のセル (光路長25 μm) を用い、セル中にシクロヘキサン-アルコール2成分液体を注入し測定中はセルを密閉して行った。試料室内は乾燥空気を流しながら測定を行った。検出器はTGS (triglycine sulfate, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$) を用い、スペクトルの積算回数は50回程度とした。測定は全て室温20°Cで行った。非極性溶媒中のアルコールは水酸基の水素結合によりクラスターを形成する。そこでアルコールの水素結合形態を見るために水酸基の吸収に注目して測定を行った。バックグラウンドスペクトルとしてシクロヘキサンのスペクトルを用い、アルコールの添加による水酸基の吸収の増加を観察した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 シクロヘキサン-メタノール, エタノール2成分液体

4.3.1.1 表面力測定結果

図4.3.1.1aにシクロヘキサン-メタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線とvan der Waals力理論曲線を示す。シクロヘキサン中(メタノール0 mol%)では表面間距離約3 nmよりジャンプインが観測された。これは実線と点線で示したvan der Waals力の理論曲線とほぼ一致する。ここで実線はメタノール中のガラス表面間、点線はシクロヘキサン中のガラス表面間の非遅延Hamaker定数を用いた。この時の接着力は 5 ± 4 mN/mでJKR理論から予想される値 $14 \sim 19$ mN/m ($F = 3\pi R\gamma \sim 4\pi R\gamma$, シクロヘキサン中のガラス表面間のHamaker定数 0.3×10^{20} Jより $\gamma = 1.5$ mN/mを得た)より小さい。これはガラス表面は原子レベルでは平滑でなく凹凸が存在するため有効接触面積が減少しているためと考えられる。メタノール濃度0.03 mol%中では相互作用は大きく変化し、表面間距離 42 ± 5 nmという非常に長距離から引力が働くのが観測された。この引力は表面間距離10 nm付近で最大(-5 mN/m)となり、さらに近距離では次第に減少し表面間距離2~3 nmにおいて斥力へと変化するのが観測された。この相互作用はvan der Waals力よりはるかに長距離性で、関数型も明らかに異なる。この長距離相互作用の出現と同時に接着力も 179 ± 10 mN/mと大きく増大した。メタノール濃度0.16 mol%では引力は表面間距離約 31 ± 3 nmより観測され、表面間距離6 nm付近で最大(3.4 mN/m)となり、約4 nm以下では斥力となるのが観測された。このとき接着力は 216 ± 9 mN/mとなり、わずかに増大した。メタノール0.8 mol%中では長距離相互作用は消えて、van der Waals力理論曲線とほぼ一致する引力が観測された。また接着力は 7 ± 2 mN/mとなり、シクロヘキサン中の値とほぼ一致している。図4.3.1.1bにメタノール濃度0.03 mol%におけるガラス平板表面の接近・引き離しに対して、表面間に働く力をプロットしたものを示す(解析前のデータ)。表面を一度接触させた後、ガラス平板を引き離していく過程で、ガラス平板の動きとカンチレバー変位が一致していない領域が観測された。この領域はガラス平板によるカンチレバーへの負荷を減少させているにもかかわらず、カンチレバーの変位が増大していることを意味している。これはメタノールがガラス表面へ濃縮しており、表面を引き離す過程でメタノール吸着層の再形成と構造化が起こり、斥力が生じていることを示唆している。この構造化によると考えられる斥力の及ぶ範囲もメタノール濃度の上昇に伴い減少した。図4.3.1.1a中に示した表面力曲線において引力が観測され始める距離を「引力距離」と定義し「接着力」とともにメタノール濃度に対してプロットしたものを図4.3.1.1cに示す。「引力距離」と「接着力」はともにメタ

ノール濃度0.03 mol%において急激に増大し、0.05 mol%以上の濃度ではほぼ単調に減少し、メタノール濃度0.8 mol%ではシクロヘキサン中とほぼ同じ値の 3.8 ± 0.5 nm, 7.2 ± 4.2 mN/mとなった。

図4.3.1.1dにシクロヘキサン-エタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線とvan der Waals力理論曲線を示す。メタノールの場合と同様にエタノールの微量添加により相互作用ポテンシャルの大きな変化が観測された。エタノール濃度0.1 mol%では表面間距離 35 ± 3 nmより引力が観測された。この引力は表面間距離7 nm付近で最大(-1.6 mN/m)となり、さらに近距離では次第に減少し表面間距離2~3 nmにおいて斥力へと変化するのが観測された。このとき接着力も 140 ± 19 mN/mと大きく増大した。相互作用ポテンシャルの形は、シクロヘキサン-メタノール中で観測されたものとよく一致している。エタノール濃度0.8 mol%では引力は表面間距離 25 ± 2 nmより観測され、表面間距離6 nm付近で最大(0.9 mN/m)となり、約4 nm以下では斥力となるのが観測された。このとき接着力は 99 ± 32 mN/mと減少した。エタノール濃度1.4 mol%では長距離相互作用は消えて、van der Waals力理論曲線とほぼ一致する引力が観測され、接着力は 5 ± 3 mN/mとなった。これはシクロヘキサン中の相互作用とほぼ一致している。図4.3.1.1eにエタノール濃度0.1 mol%におけるガラス平板表面の接近・引き離しに対して、表面間に働く力をプロットしたものを示す(解析前のデータ)。表面を一度接触させた後、ガラス平板を引き離していく過程で、ガラス平板の動きとカンチレバー変位が一致していない領域が観測された。この領域はガラス平板によるカンチレバーへの負荷を減少させているにもかかわらず、カンチレバーの変位が増大していることを意味している。これはエタノールがガラス表面へ濃縮しており、表面を引き離す過程でエタノール吸着層の再形成と構造化が起こり、斥力が生じていることを示唆している。この構造化によると考えられる斥力の及ぶ範囲もエタノール濃度の上昇に伴い減少した。ここで「引力距離」と「接着力」をエタノール濃度に対してプロットしたものを図4.3.1.1fに示す。エタノール濃度0.1 mol%で「引力距離」と「接着力」ともに急激に増大し、濃度増加に伴い単調に減少し、1.4 mol%ではシクロヘキサン中とほぼ同じ値の 4.7 ± 1.9 nm, 5.0 ± 2.3 mN/mとなった。

4.3.1.2 表面力測定結果の考察

長距離相互作用のポテンシャルの形はメタノールとエタノールの場合でよく一致し、濃度依存性も同じ傾向を示していることから、同様のメカニズムにより生じていると考えられる。メタノールとエタノールで異なる点は、長距離相互作用が現れる濃度を比較すると0.03 mol% (メタノール) < 0.1 mol% (エタノール) でメタノールの場合に

より低濃度であることと、接着力の最大値は 216 ± 9 mN/m (メタノール) $> 140 \pm 19$ mN/m (エタノール) でメタノールの場合により大きな値を示していることである。

長距離引力の起源としてまず考えられるのは、水溶液中の疎水表面間の場合のキャピテーションと類似のメカニズムである(3.3.2.4節参照)。この場合は表面をブリッジングした吸着層とバルクの液液の界面張力によるものと考えられる。この考えではメタノールの場合により強い引力と接着力が観測されていることを定性的に説明できる。また近距離(2.3 nm以下)で斥力が観測されていることも、ガラス表面近傍へのアルコールの濃縮を示唆している。さらに表面を接触させた後、引き離す過程において斥力が観測されていることも、ガラス表面でのアルコールの吸着層形成を示唆している。ただしこの考えの妥当性を示すには実際に吸着等温線の結果と比較する必要がある。このメカニズムが妥当であれば、長距離相互作用の観測された濃度においてアルコールがガラス表面に濃縮が起こり、吸着層の厚さは「引力距離/2」に近い値となるはずである。次節で「仮想的な吸着層厚さ」(4.2.5節参照)と「引力距離/2」の比較の結果を示す。

4.3.1.3 吸着等温線測定結果

図4.3.1.3にシクロヘキサン-メタノール、シクロヘキサン-エタノール2成分液体中のガラス表面への吸着等温線を示す。メタノールの吸着過剰量は0.1 mol%以下で急激に増大し、1.0 mol%程度までほぼ一定である。エタノールの吸着過剰量も0.1 mol%以下で急激に増大した後、1.0 mol%程度まで緩やかに増大し、約2.2 mol%までほぼ一定である。メタノールの方がより低濃度でより多く吸着しており、これはメタノール分子の極性の大きさから妥当であり、またメタノールの場合により低濃度(0.03 mol%)で長距離相互作用が出現したこととも一致する。

4.3.1.4 「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」の比較と吸着層状態の評価

図4.3.1.4aメタノールの場合の「引力距離/2」と「仮想的な吸着層厚さ」をメタノール濃度に対してプロットしたものを示す。「引力距離/2」は0.03 mol%で20 nm以上まで増加し濃度増加に伴い単調に減少し、0.8 mol%では2 nm以下となっている。それに対して「仮想的な吸着層厚さ」は0.01 mol%以下から次第に増大し、0.1 mol%程度で15 nmとなりそれ以上の濃度ではほぼ一定である。低濃度領域での増大のしかたの違いは、「引力距離/2」は調整濃度、「仮想的な吸着層厚さ」は平衡濃度に対してプロットしていることと、相互作用測定では1個のガラス球、吸着等温線測定では約 10^{10} 個のガラス球を用いていることによると考えられる。メタノール濃度0.03 mol%では「引力距

離/2」は「仮想的な吸着層厚さ」より約10 nm大きな値を示しているが、0.1 mol%以上では両者は15 nm程度でほぼ一致している。よってメタノール濃度0.03~0.2 mol%程度では純粋に近いメタノール吸着層が形成されており、表面の接近によりそのブリッジングが起こり、吸着層-バルクの界面エネルギーにより引力が生じていると考えられる。しかしメタノール濃度0.2 mol%以上では「仮想的な吸着層厚さ」は一定であるのに対して、「引力距離/2」は明らかに減少し、両者は一致していない。この時、斥力成分は変化していないことから吸着層-バルクの界面において変化が生じていると考えられる。この変化は吸着層とバルクの界面領域(アルコール高濃度2成分吸着層)の拡大が起こり、界面エネルギーの減少と界面エネルギーを生じる吸着層の厚さの減少を示していると考えられる。

図4.3.1.4bにエタノールの場合の「引力距離/2」と「仮想的な吸着層厚さ」をエタノール濃度に対してプロットしたものを示す。この場合はエタノール濃度0.1~0.5 mol%の範囲で両者は15 nm程度でよく一致している。よってこの濃度範囲では純粋に近いエタノール吸着層が形成され、そのブリッジングにより引力が生じていると考えられる。エタノール0.6 mol%以上で「仮想的な吸着層厚さ」はほぼ一定なのに対して、「引力距離/2」は減少し、両者波一致していない。メタノールの場合と同様に、界面エネルギーの減少と界面エネルギーを生じる吸着層の厚さの減少が起こっていると考えられる。

図4.3.1.4cに吸着層とその状態変化の模式図を示す。メタノール濃度0.03~0.2 mol%、エタノール濃度0.1~0.4 mol%では「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」がほぼ一致か、近い値を示しており、純粋に近いアルコールの吸着層が形成されていると考えられる。メタノール濃度0.3~0.6 mol%、エタノール濃度0.6~1.0 mol%では「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」は一致しなくなることから、界面エネルギーと界面エネルギーを生じる吸着層の厚さが減少していると考えられる。メタノール濃度0.8 mol%以上、エタノール濃度1.4 mol%以上では長距離引力、近距離での斥力ともに消えていることから、ガラス表面近傍でのアルコールの構造も消えていると考えられる。

ただし、アルコールがどのようにして20 nmにも及ぶ吸着層を形成するのか、またバルクのアルコール濃度の僅かな増加に対して非常に敏感に吸着層の状態が変化するのはなぜかという疑問が残る。これに対して、バルク中にも単純な濃度上昇以外の変化が起こっている可能性が考えられる。次節以降でバルクにおける変化を調べるために行ったシクロヘキサン-アルコール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定の結果とそれに基づいた吸着層構造の検討を示す。

4.3.1.5 シクロヘキサン-メタノール・エタノール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定結果

図4.3.1.5aにシクロヘキサン-メタノール2成分液体の赤外吸収スペクトルを示す(メタノール濃度0.1~5.0 mol%, 波数範囲: 3000~4000 cm^{-1})。3652 cm^{-1} , 3644 cm^{-1} , 3550 cm^{-1} 付近, 3330~3335 cm^{-1} にピークが観測された。非極性溶媒中の単量体で存在する一級アルコールの水酸基の伸縮振動の吸収、free OHの吸収(ν_a)は3650 cm^{-1} に観測されることが知られている⁴。よって3652 cm^{-1} の吸収は水素結合していないfree OHの吸収(ν_a)と考えられる。水酸基の伸縮振動の吸収波数は水素結合形成により、free OHの吸収(ν_a)から低波数シフトする。この低波数シフトは水素結合形態の違いにより異なることが知られている(図4.3.1.5b)⁵⁻¹⁰。

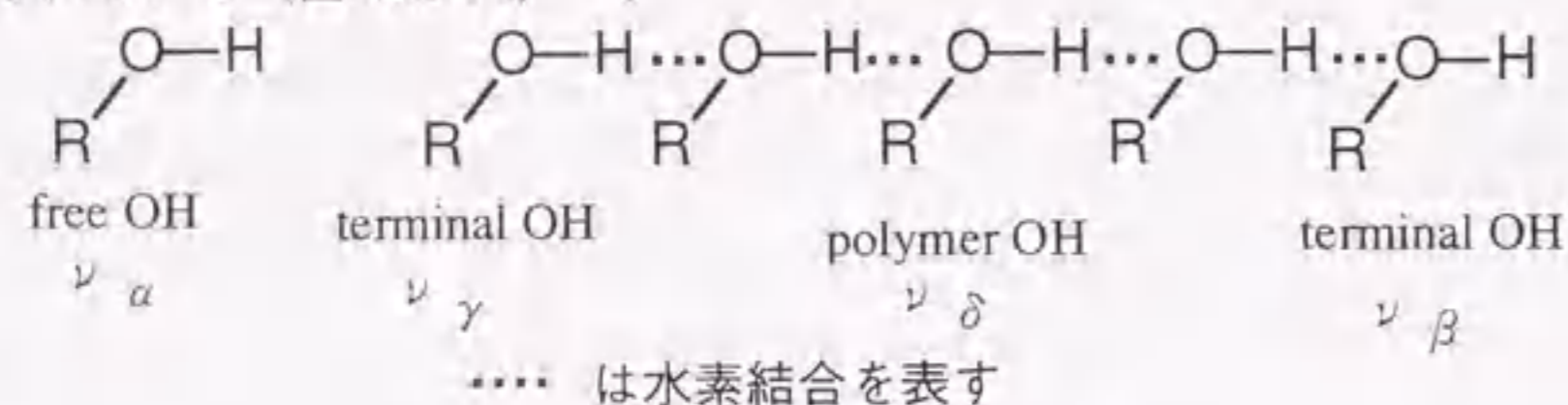


図4.3.1.5b 水素結合状態の分類。

プロトンアクセプターとして水素結合している水酸基 (terminal OH) の伸縮振動の吸収ピーク ν_β は約10 cm^{-1} 低波数シフトすることが知られている。よって3644 cm^{-1} に free OHの吸収 (ν_a) の肩として観測されている吸収は terminal OH (ν_β) と考えられる。プロトンドナーとして水素結合しているか、または環状の二量体を形成しているアルコールの水酸基の伸縮振動の吸収 (ν_γ) は約120 cm^{-1} 低波数シフトして3500 cm^{-1} ~ 3550 cm^{-1} となることが知られている。よって3550 cm^{-1} に観測されている吸収は terminal または cyclic dimer OH (ν_γ) と考えられる。プロトンドナーとアクセプターの両方で水素結合している水酸基 (polymer OH) の伸縮振動の吸収 ν_δ は約300 cm^{-1} 低波数シフトして3300 cm^{-1} ~ 3350 cm^{-1} となることが知られている。よって3335~3330 cm^{-1} に観測された吸収は polymer OH (ν_δ) と考えられる。メタノール濃度0.7 mol%以下では free OHの吸収 (ν_a) が最も強く観測された。polymer OHの吸収 (ν_δ) は濃度上昇に対して非常に敏感に増大し、1.0 mol%以上では最も強く観測された。terminal OHの吸収 (ν_β) はメタノール濃度増加に伴い減少し、2.0 mol%以上ではほとんど観測されなかった。free OHの吸収 (ν_a) と terminal/cyclic dimer OHの吸収 (ν_γ) はメタノール濃度増加により増大傾向が見られたが、増大の程度は polymer OHの吸収 (ν_δ) と比較して僅かであった。図4.3.2.5bにそれぞれのピーク面積を計算しメタノール濃度に対してプロットしたものを示す。メタノール濃度1.0 mol%以下では free OHの吸収 (ν_a) と terminal/

dimer OHの吸収 (ν_γ) の増大の程度は次第に緩やかになり、1.0 mol%以上ではメタノール濃度にほぼ比例して増大した。polymer OHの吸収 (ν_δ) はメタノール濃度1.0 mol%以下の領域では濃度上昇に比例せず急激に増大し、次第に増大の程度は緩やかとなり2.0 mol%以上ではほぼ濃度に比例して増大した。この結果からメタノールの低濃度領域(特に1.0 mol%以下)でバルク中に3量体以上のメタノールクラスター形成とクラスターサイズの増大が急激に起こっていると考えられる。この濃度範囲(メタノール濃度1.0 mol%以下)は「引力距離」と「接着力」が減少する濃度範囲と一致している。

図4.3.1.5dにシクロヘキサン-エタノール2成分液体の赤外吸収スペクトルを示す(エタノール濃度0.3~4.0 mol%)。3642 cm^{-1} , 3633 cm^{-1} , 3550 cm^{-1} 付近, 3336~3330 cm^{-1} にピークが観測された。これらはそれぞれ free OHの吸収 (ν_a)、terminal OHの吸収 (ν_β)、terminal/cyclic dimer OHの吸収 (ν_γ)、polymer OHの吸収 (ν_δ) と考えられる。エタノール濃度0.7 mol%以下では free OHの吸収 (ν_a) が最も強く観測された。エタノール濃度の増加に伴い、polymer OHの吸収 (ν_δ) は非常に敏感に増大し、1.0 mol%以上では最も強く観測された。free OHの吸収 (ν_a) と terminal/cyclic dimer OHの吸収 (ν_γ) はエタノール濃度増加により増大傾向が見られたが、増大の程度は polymer OHの吸収 (ν_δ) と比較して僅かであった。図4.3.2.5eにそれぞれのピーク面積を計算しエタノール濃度に対してプロットしたものを示す。エタノール濃度2.0 mol%以下では free OHの吸収 (ν_a)、terminal OHの吸収 (ν_β)、terminal/dimer OHの吸収 (ν_γ) の増大の程度は次第に緩やかになり、2.0 mol%以上ではメタノール濃度に比例して増大している。polymer OHの吸収 (ν_δ) はエタノール濃度2.0 mol%以下の領域では濃度上昇に比例せず急激に増大し、次第に増大の程度は緩やかとなり2.0 mol%以上ではほぼ濃度に比例して増大している。これよりエタノールの低濃度領域(特に2.0 mol%以下)でバルク中に3量体以上のエタノールクラスター形成とクラスターサイズの増大が急激に起こっていると考えられる。この濃度範囲(エタノール濃度2.0 mol%以下)は「引力距離」と「接着力」が減少する濃度範囲と一致している。

4.3.1.6 吸着層構造の検討

ここでは前節に示した2成分液体中でのアルコールのクラスター形成の評価に基づいてアルコール吸着層構造の検討を行う。2成分液体の赤外吸収スペクトル測定の結果から考えられる、アルコール濃度上昇によるバルク中で起こっている変化を以下にまとめる。

(1) free OHの吸収 (ν_a) の吸収と polymer OHの吸収 (ν_δ) の面積の比較から、アルコール濃度が非常に低濃度、少なくとも0.5 mol%以下では、バルク中には単量体とし

て存在するアルコール分子が多く、クラスターを形成しているアルコール分子は非常に少ない。

(2) メタノール濃度1.0 mol%以下、エタノール濃度2.0 mol%以下において、polymer OHの吸収 (ν_{β}) が急激に増大し、free OHの吸収 (ν_{α})、terminal OHの吸収 (ν_{β})、terminal/dimer OHの吸収 (ν_{γ}) の増大が緩やかになっていることから、この濃度範囲においてバルク中の3量体以上のアルコールクラスターの増加、及びクラスターサイズの増大が起こっている。

つまりアルコールはある程度以上の量存在すれば、非極性溶媒中では水素結合によりクラスターを形成して安定化する性質を持っていることが分かる。

以上のことから、吸着層の構造、また状態変化について考察してみる。ガラス表面にはシラノール基が高密度に存在しアルコールとの水素結合形成が可能である。アルコールはガラス表面のシラノール基と水素結合を形成することにより強く吸着し、ガラス表面近傍でのアルコール濃度はバルク中と比較して非常に高いと考えられる。この効果によりガラス表面においてアルコールクラスターの核形成及びその成長が促進されると考えられる。これによりバルク中にアルコールクラスターが僅かにしか存在しない濃度においても、ガラス表面では局所的にクラスター成長し10~20 nmにも及ぶ吸着層が形成され、この吸着層の接触により引力が生じていると考えられる。

引力距離と接着力が減少して長距離相互作用が完全に消える濃度は、メタノールで1.0 mol%以下、エタノールで2.0 mol%以下で、これはバルク中のアルコールクラスターの増加、クラスターサイズの増大が起こっている濃度範囲と一致している。これより引力距離と接着力の減少は以下に示す吸着層状態の変化によると考えられる。アルコール濃度の上昇に伴いバルク中にもアルコールのクラスターが形成され始め、吸着層とバルク間でアルコール分子の平衡が生じ、アルコール分子の運動性が高まり実効の界面エネルギーが低下、及び構造を形成している吸着層の厚さが減少する。これは温度上昇により分子の運動性が増し、表面張力が減少するのと同様の現象が生じているとも解釈できる。以上の考察に基づいた吸着層構造とその状態変化を図4.3.1.6aと図4.3.1.6bに模式的に示す。赤外吸収スペクトル測定の結果でメタノール・エタノール共に直鎖状のクラスターの存在を示すterminal OHの吸収 (ν_{β}) の吸収が観測されており、直鎖状のクラスターを形成する性質をもっている。よってここではガラス表面に末端を固定して直鎖状にクラスターが成長していると考えた。もしクラスターの両末端がガラス表面のシラノール基と水素結合していれば、水酸基の末端が存在しないことになる。しかしこの場合には吸着層とバルクの界面エネルギーは非常に小さくなり引力は生じないと考えられる。これは実験結果と矛盾するので、メタノールとエタノール

のクラスターは一方の末端のみでガラス表面のシラノール基と水素結合を形成していると考えるのが妥当である。これはアルコールクラスターが高密度で存在するため立体障害が生じていることによると考えられる。また吸着層が直鎖状のクラスター構造からなると考えた場合、図4.3.1.5aに示したアルコール高濃度吸着層が形成される濃度範囲における「引力距離/2」と「仮想的な吸着層厚さ」の一致と不一致を説明できる。エタノールの場合、引力が最も強く長距離から観測されているエタノール濃度範囲(0.1~0.4 mol%)において「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」はよく一致している。これはエタノールの場合、直鎖状のクラスター構造がガラス表面上に高密度に形成され、吸着層内のアルコールの密度がバルクのアルコールの密度に近いと考えられる。メタノールの場合には引力が最も強く長距離から観測されているメタノール濃度範囲(0.03 mol%)において「仮想的な吸着層厚さ」は「引力距離/2」より約10 nm小さい値を示している。これはメタノールの場合の直鎖状のクラスターの占有面積はエタノールの場合より小さく、クラスターの密度はシラノール基の密度で決まるため吸着層内のメタノールの密度はバルク中のメタノールの密度より小さくなっているということで説明できる。ただし上記の推論による吸着層構造、またその変化を確かめるにはガラス表面での赤外吸収スペクトル測定などが必要である。

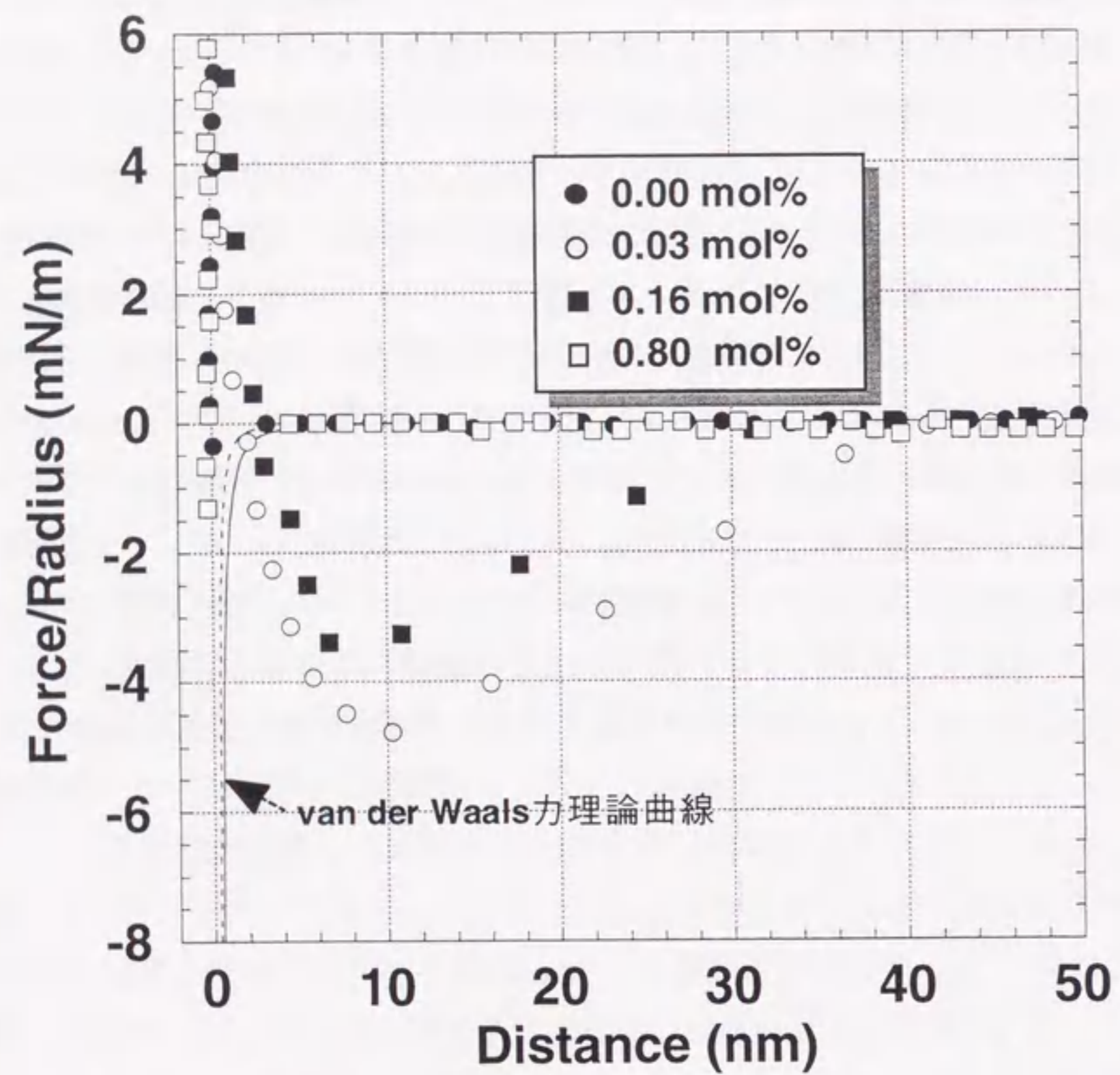


図4.3.1.1a シクロヘキサン-メタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線（メタノール濃度0~0.8 mol%）。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J（ガラス/シクロヘキサン/ガラス）、実線は 0.9×10^{-20} J（ガラス/メタノール/ガラス）を用いた。

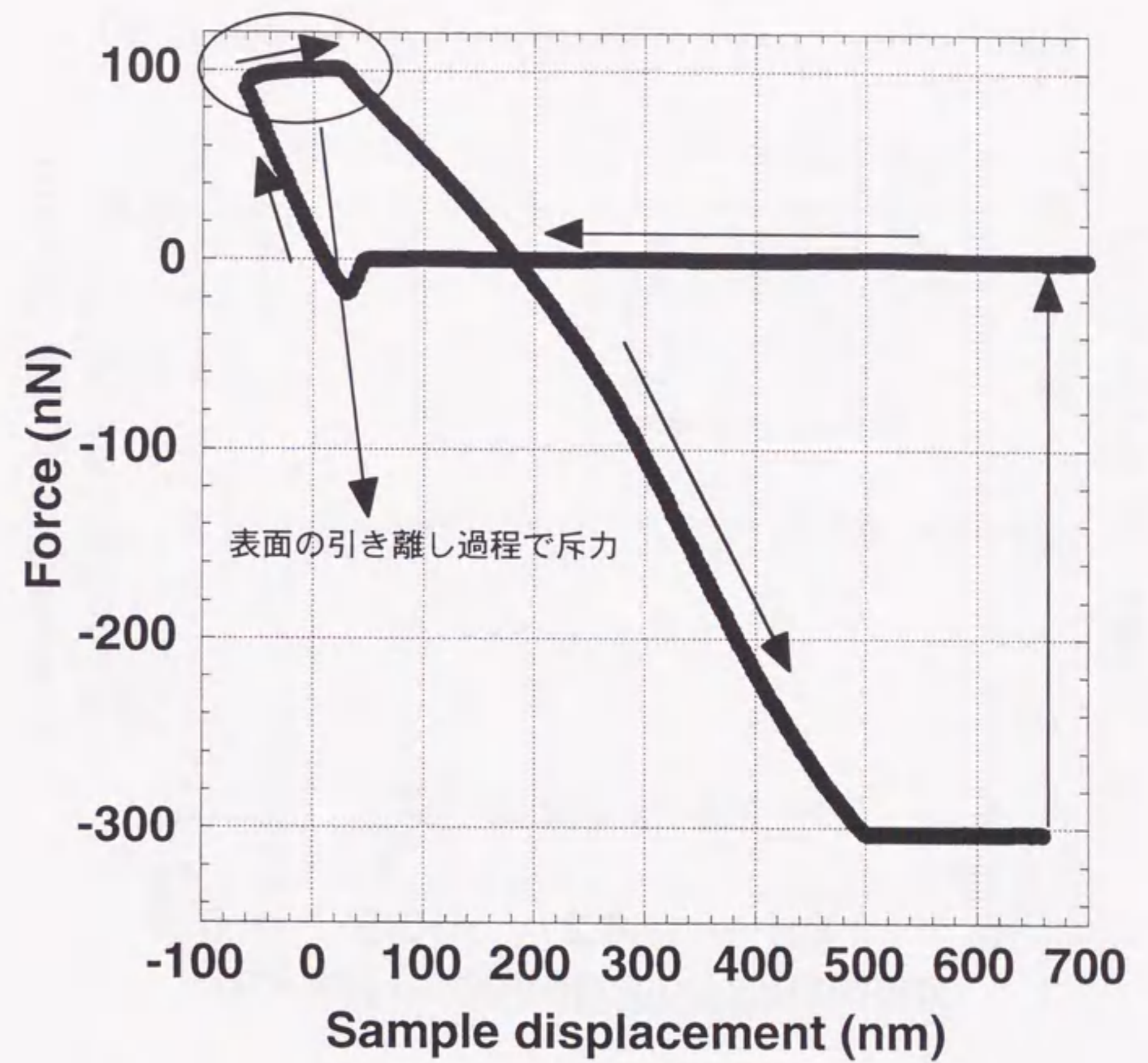


図4.3.1.1b シクロヘキサン-メタノール混合液体中（メタノール濃度0.03 mol%）での試料表面の変位に対する、表面間に働く力のプロット。表面を一度接触させた後、引き離す過程で斥力が観測された。

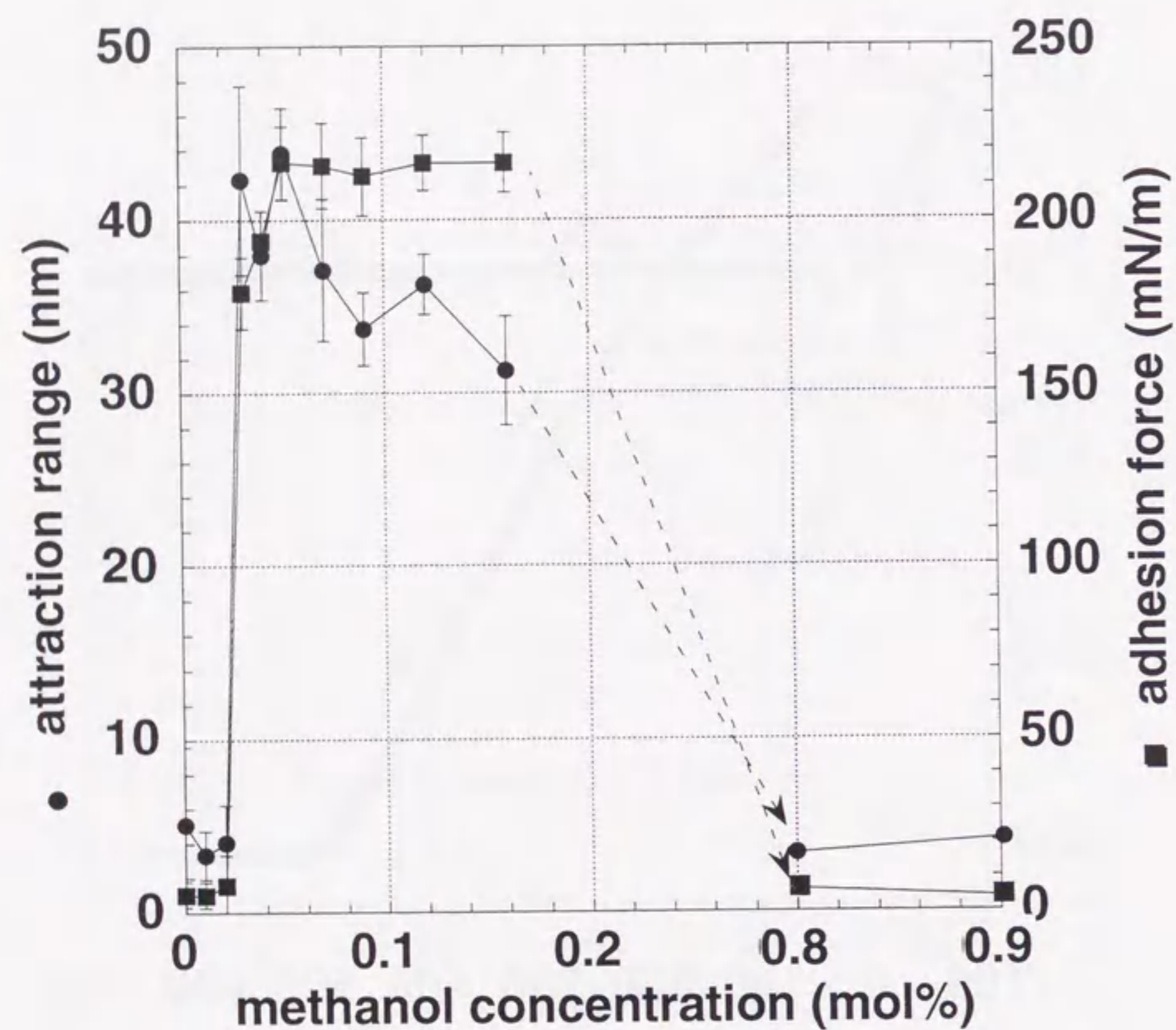


図4.3.1.1c シクロヘキサン-メタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より得られた、「引力距離」(●)と「接着力」(■)をメタノール濃度に対してプロットした。

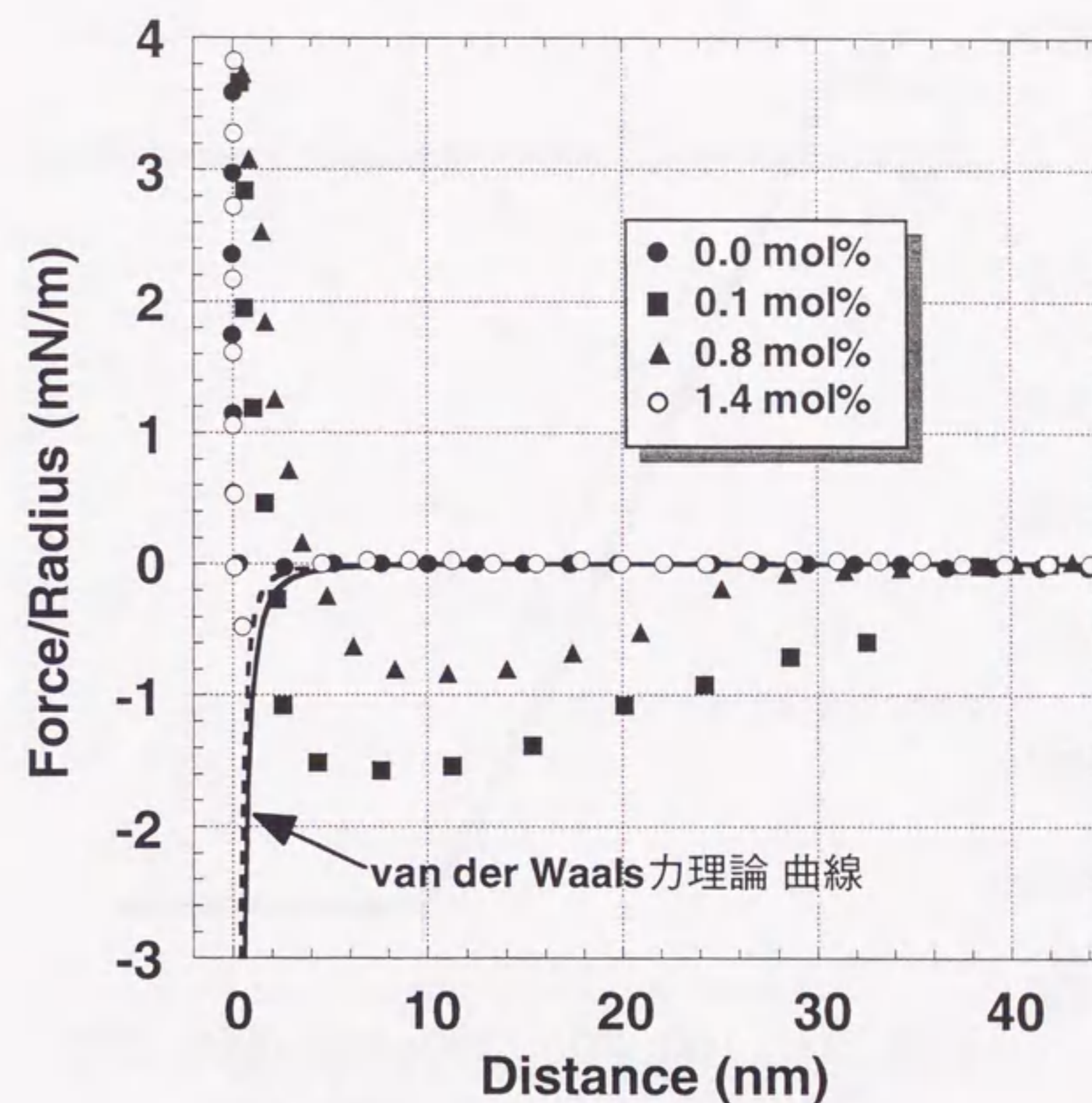


図4.3.1.1d シクロヘキサン-エタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線(エタノール0~1.4 mol%)。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (ガラス/シクロヘキサン/ガラス)、実線は 0.6×10^{-20} J (ガラス/エタノール/ガラス)を用いた。

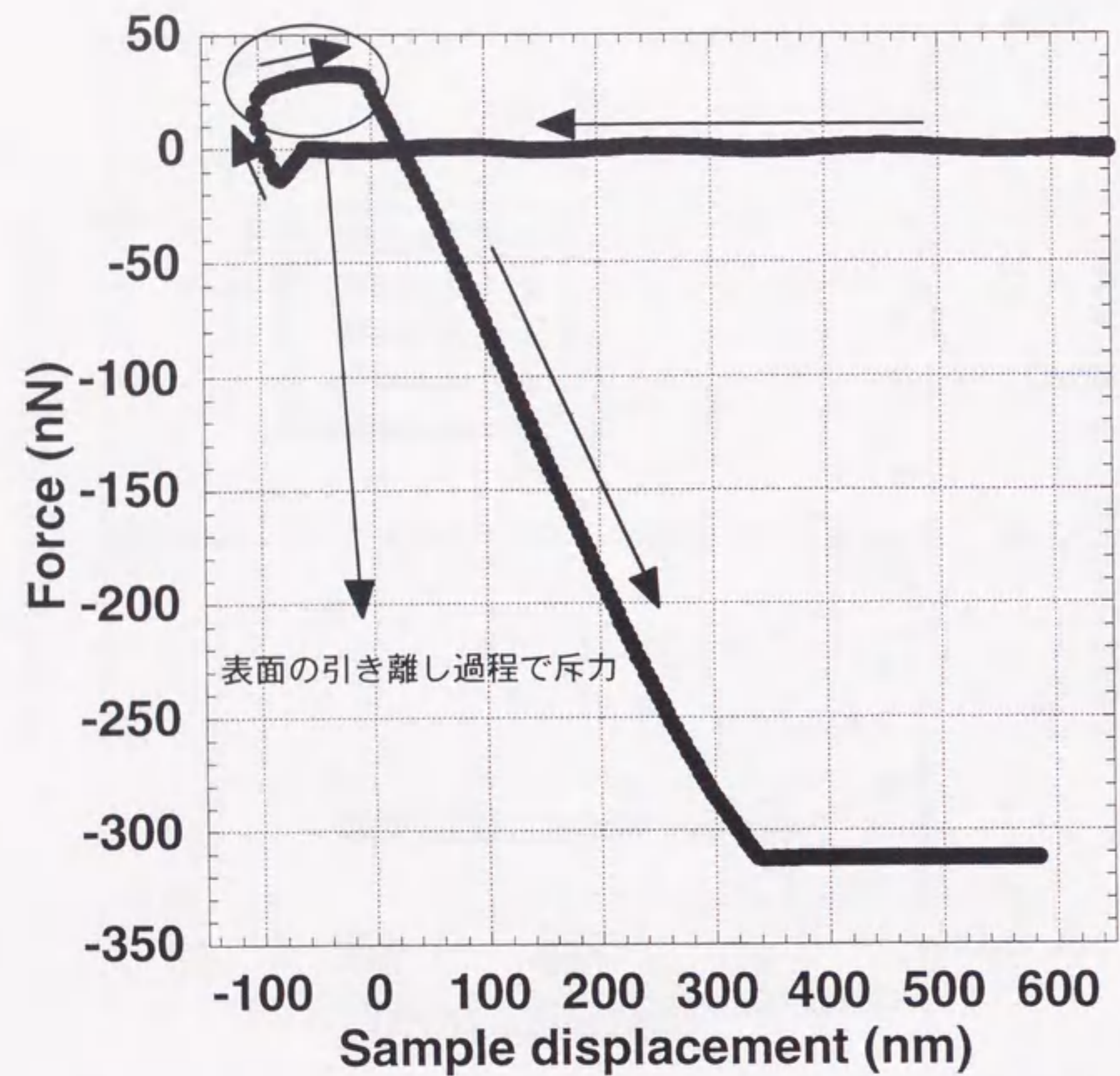


図4.3.1.1e シクロヘキサン-エタノール混合液体中（エタノール濃度0.1 mol%）での試料表面の変位に対する、表面間に働く力のプロット。表面を一度接触させた後、引き離す過程で斥力が観測された。

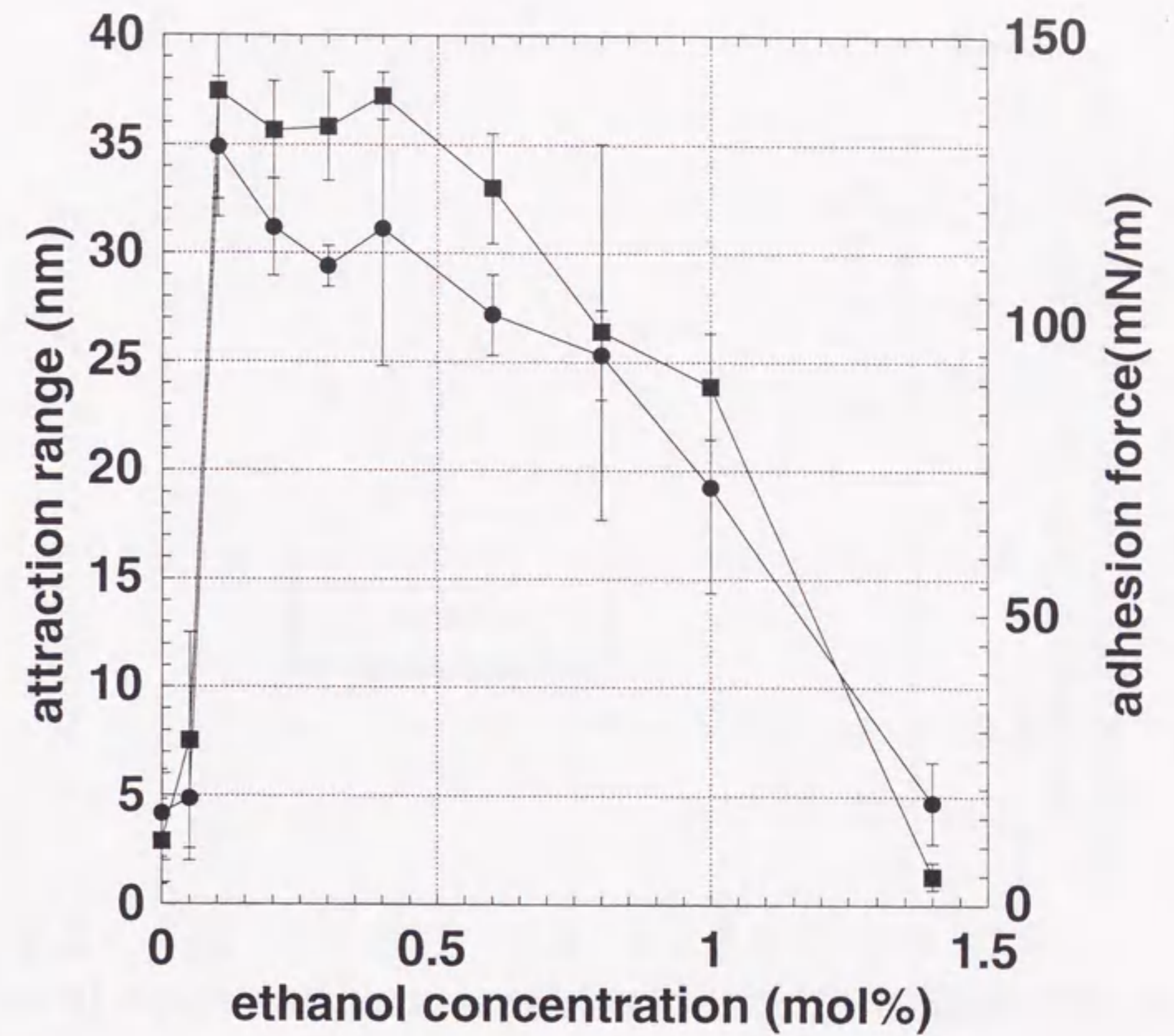


図4.3.1.1f シクロヘキサン-エタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より得られた「引力距離」(●)と「接着力」(■)をエタノール濃度に対してプロットした。

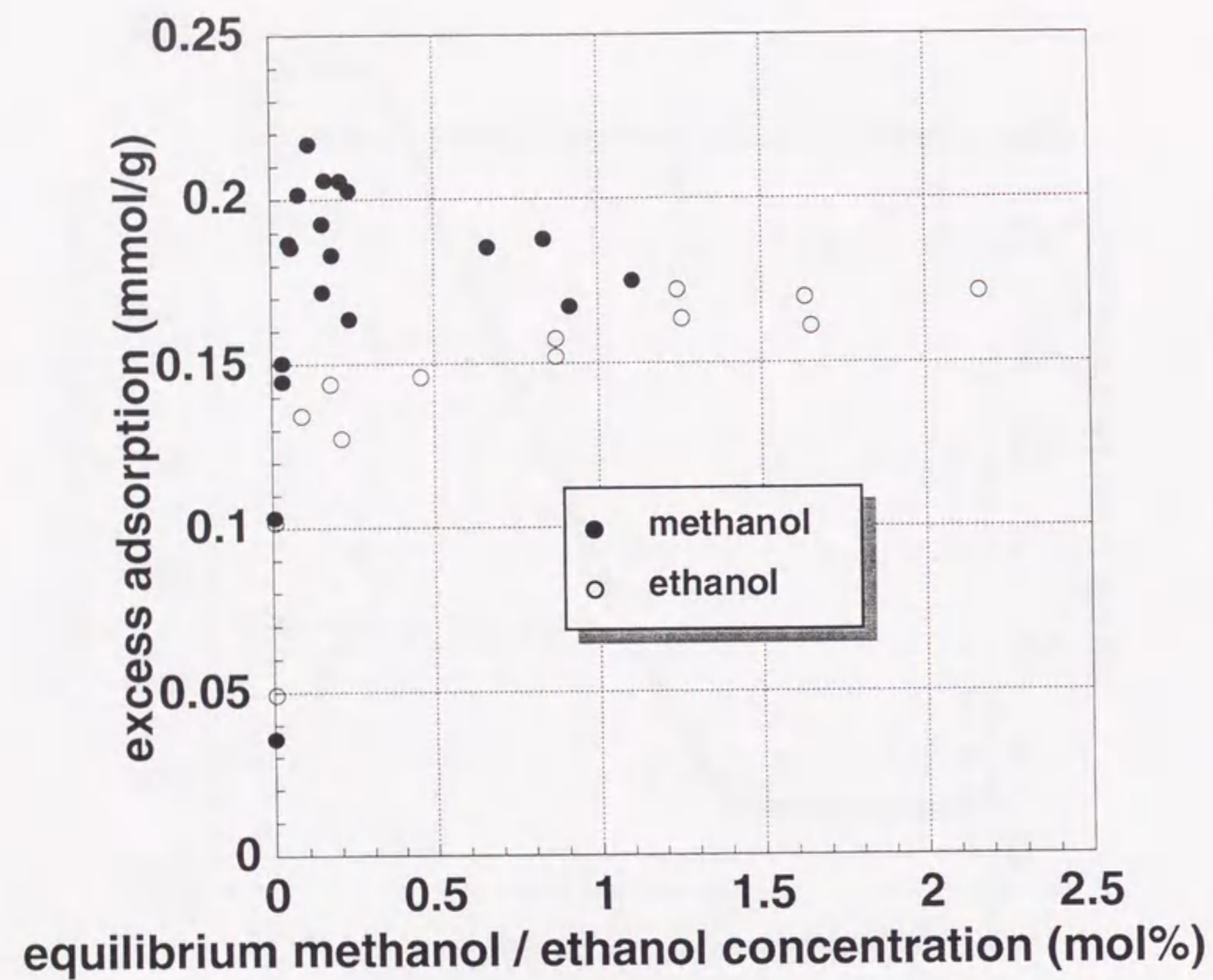


図4.3.1.3 シクロヘキサン-メタノール及びシクロヘキサン-エタノール2成分液体中でのガラス球表面への吸着等温線。

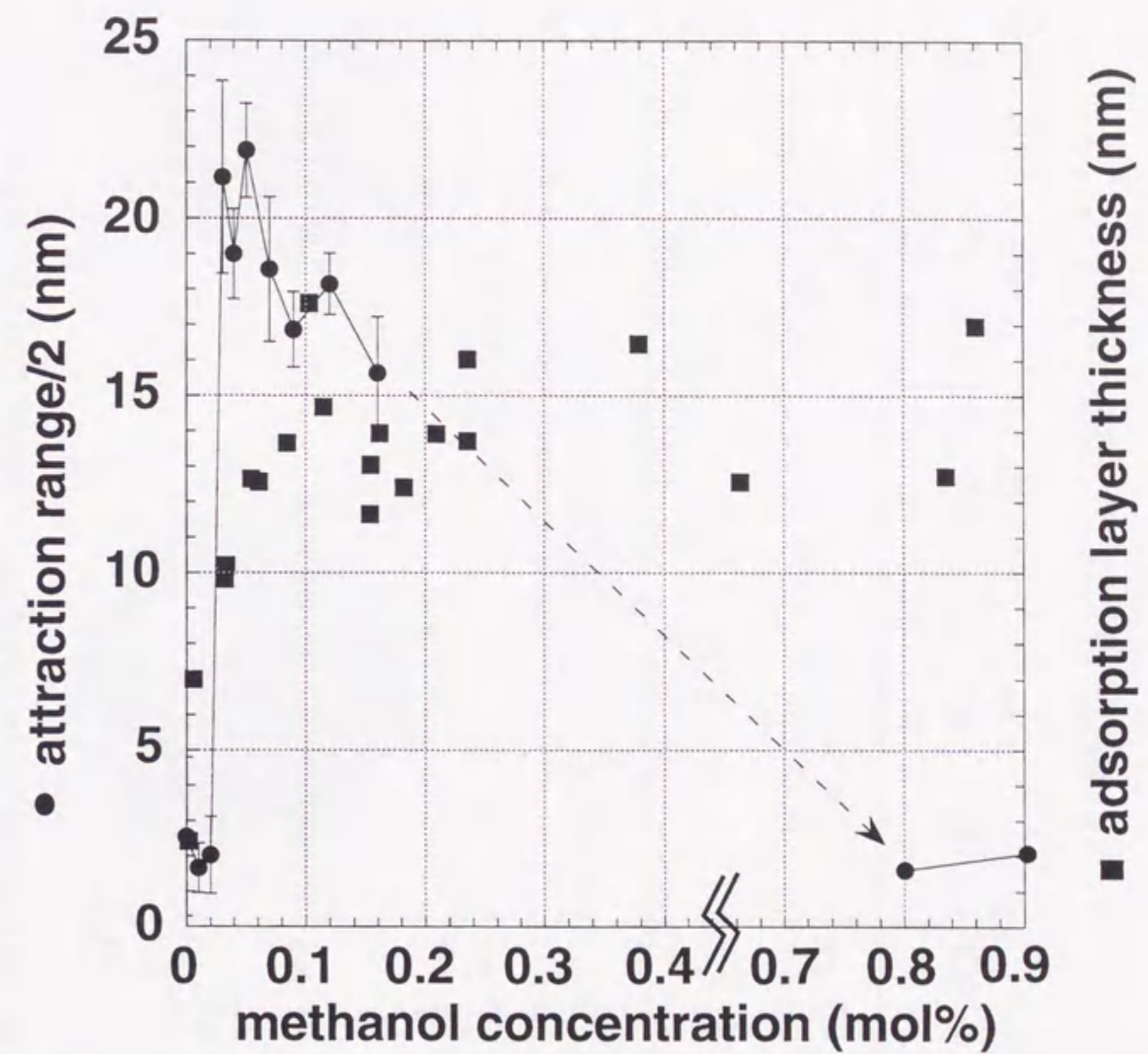


図4.3.1.4a シクロヘキサン-メタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より求めた「引力距離/2」(●)と吸着等温線測定より求めた「仮想的な吸着層厚さ」(■)をメタノール濃度に対してプロットした。

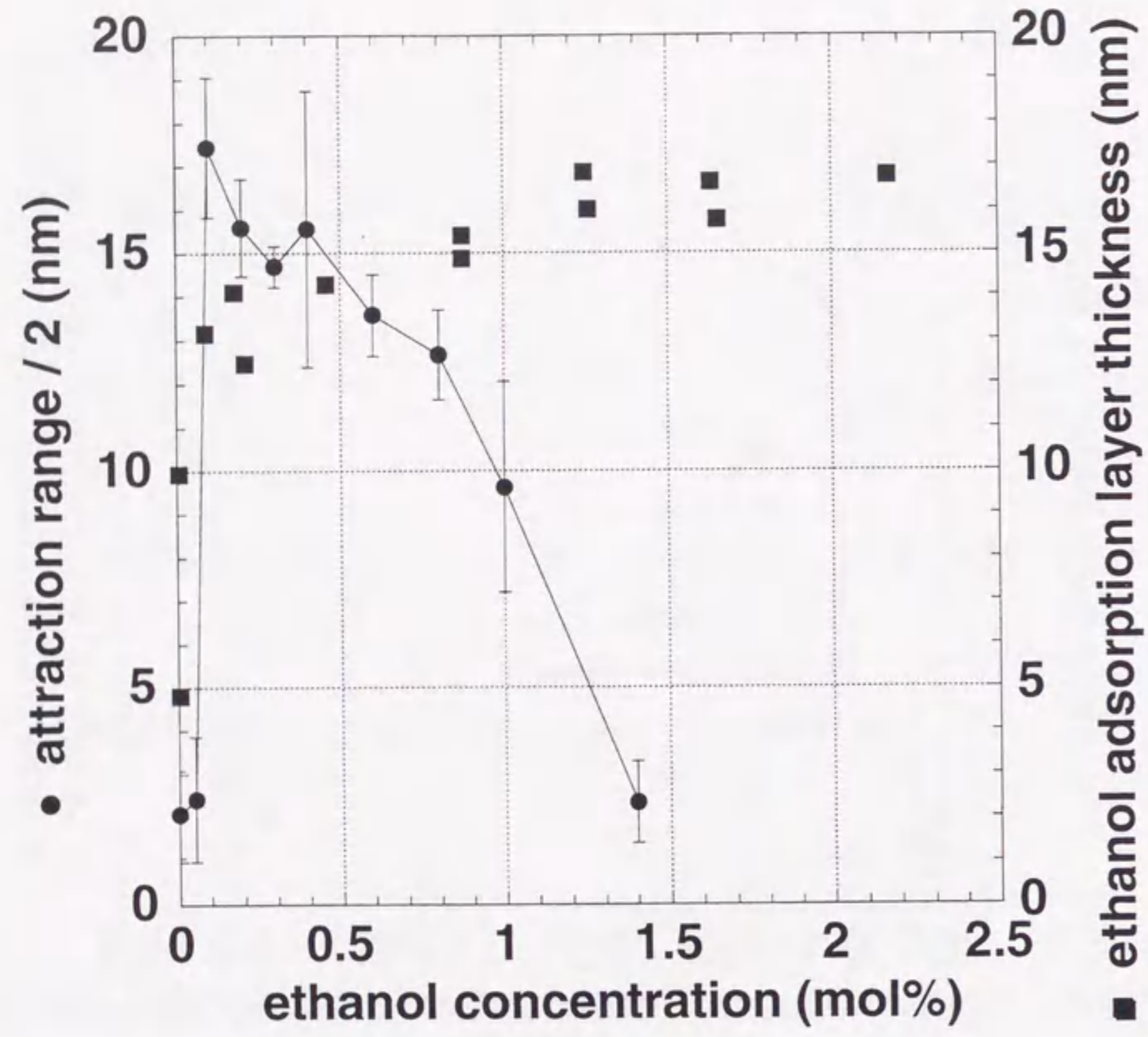


図4.3.1.4b シクロヘキサン-エタノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より求めた「引力距離/2」(●)と吸着等温線測定より求めた「仮想的な吸着層厚さ」(■)をエタノール濃度に対してプロットした。

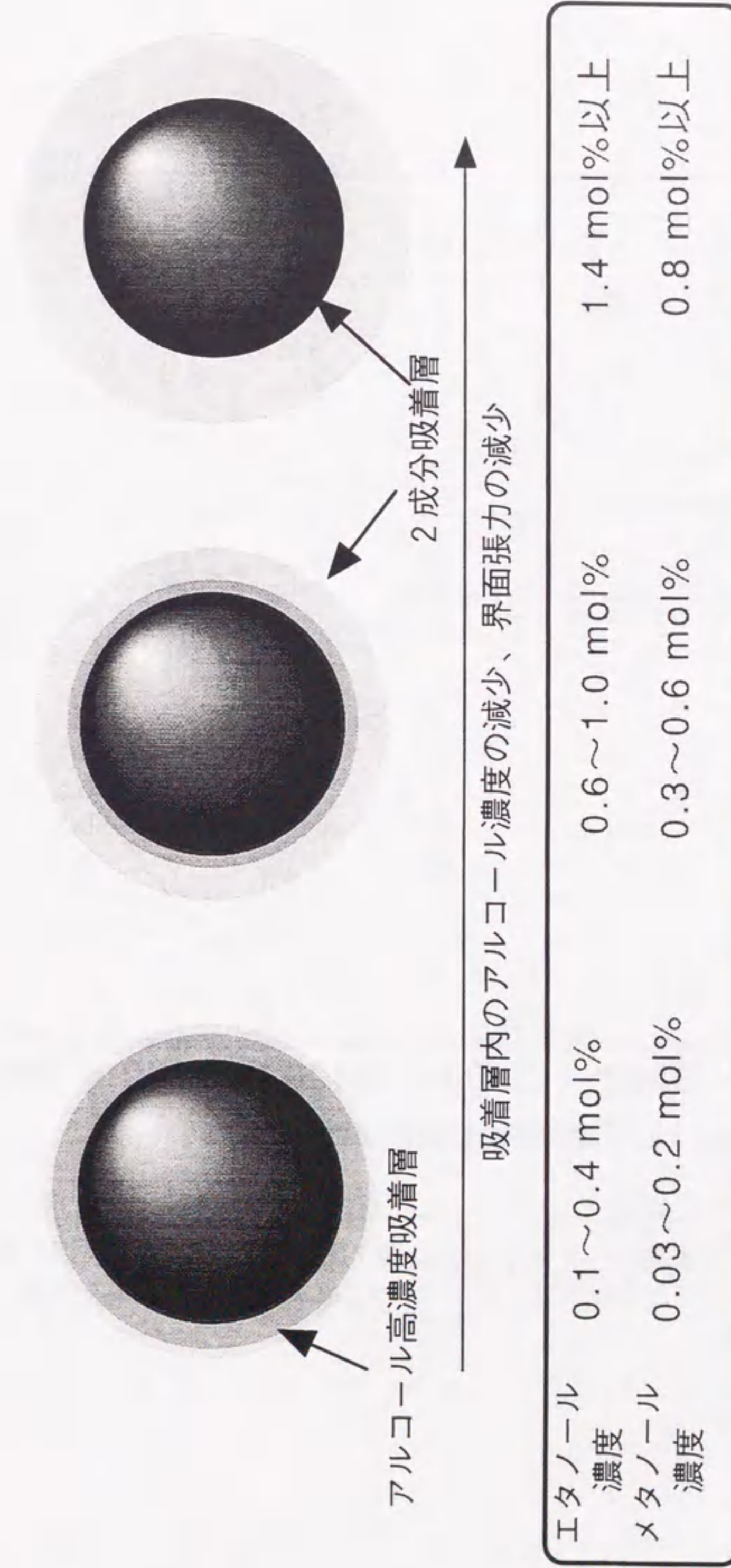


図4.3.1.4c シクロヘキサン-アルコール (エタノール、メタノール) 2成分液体中でのガラス表面へのアルコール吸着層状態の模式図。

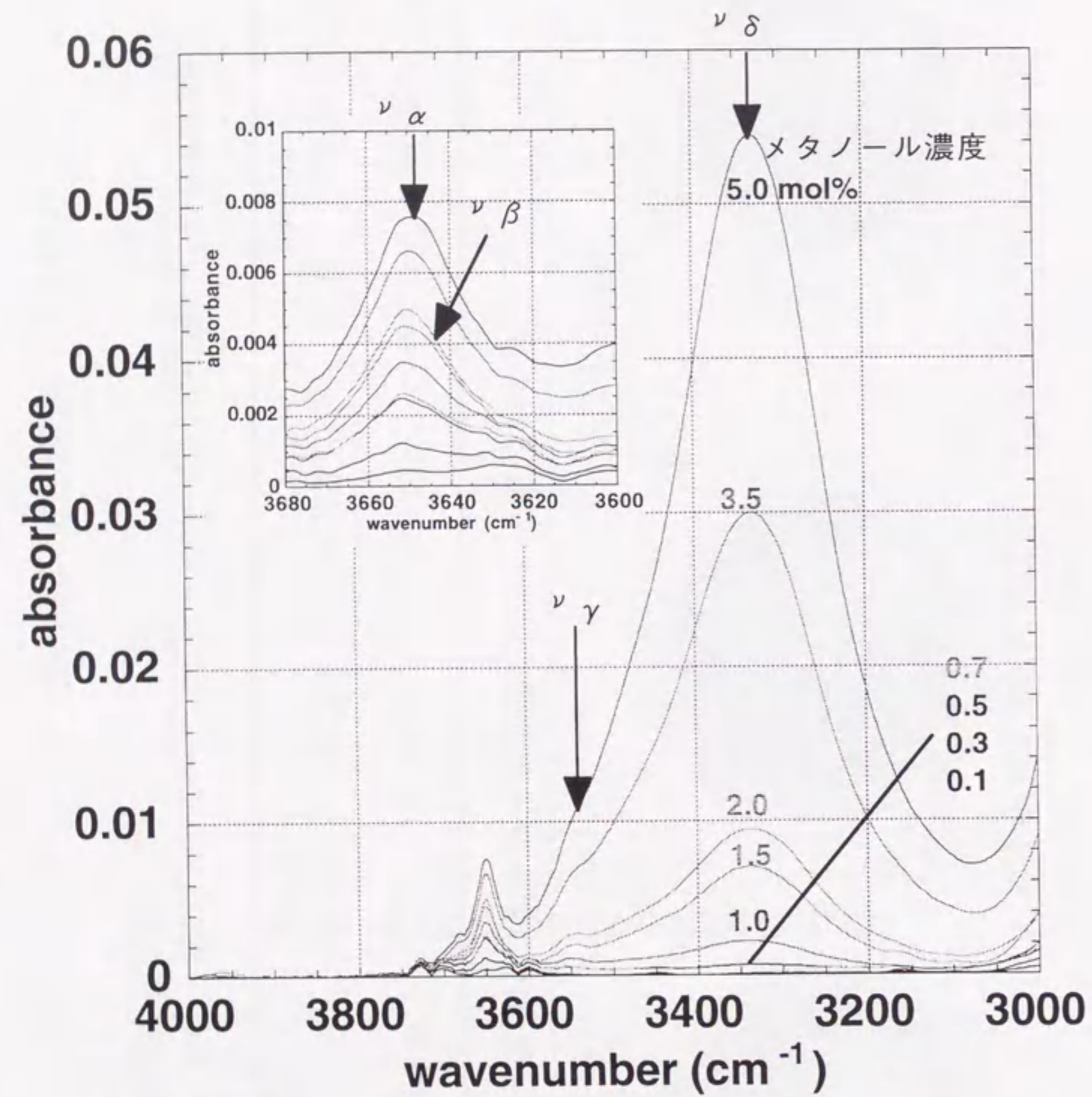


図4.3.1.5a シクロヘキサン中のメタノールの赤外吸収スペクトル (メタノール濃度0.1~5.0 mol%)。挿入図はfree OHの吸収付近の拡大図。バックグラウンドはシクロヘキサンのみのスペクトルを使用。

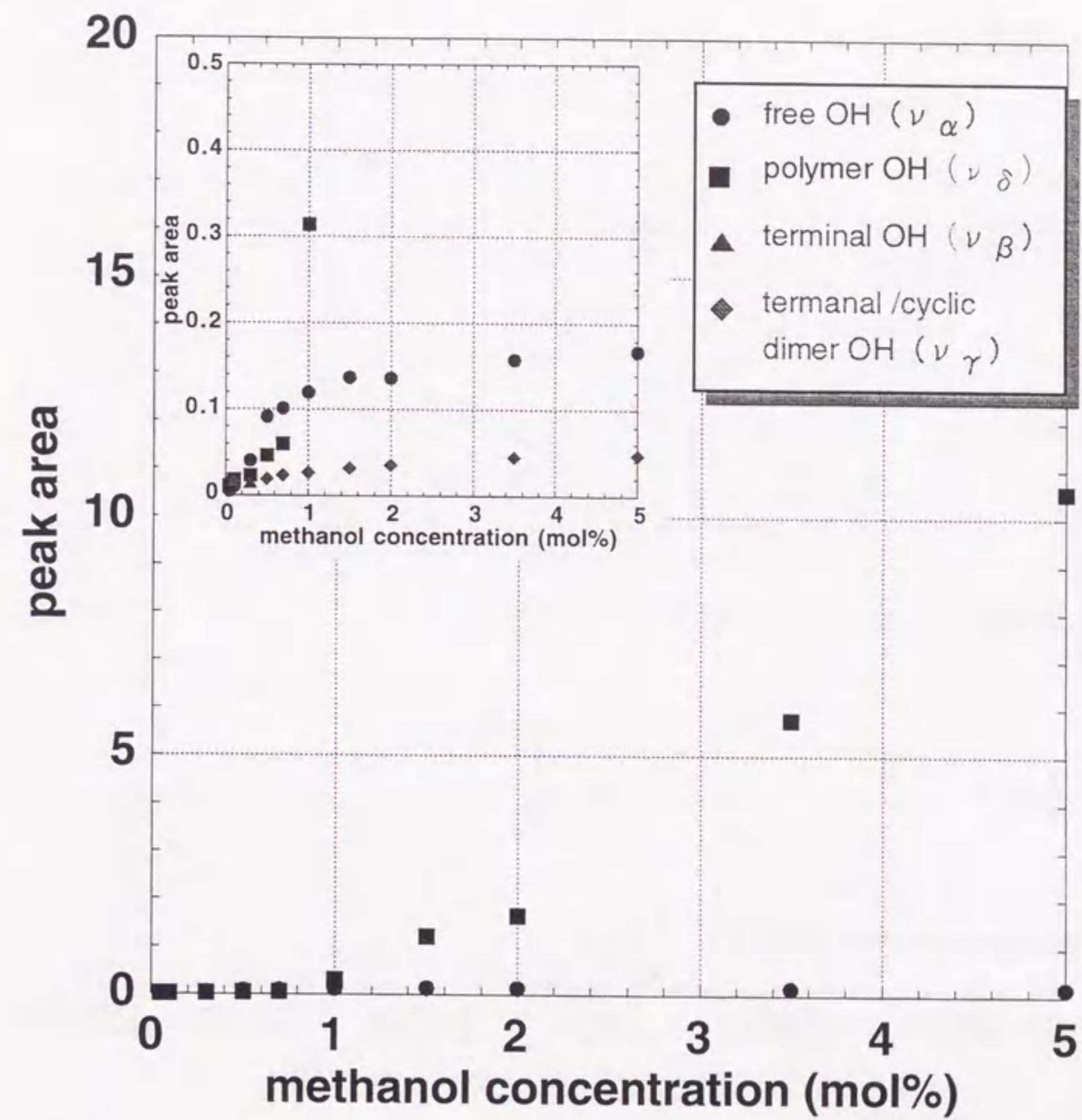


図4.3.1.5c シクロヘキサン中のメタノールのfree OH (ν_α) terminal OHの吸収 (ν_β)、terminal/dimer OHの吸収 (ν_γ)、polymer OH (ν_δ) の吸収ピーク面積のメタノール濃度依存性。

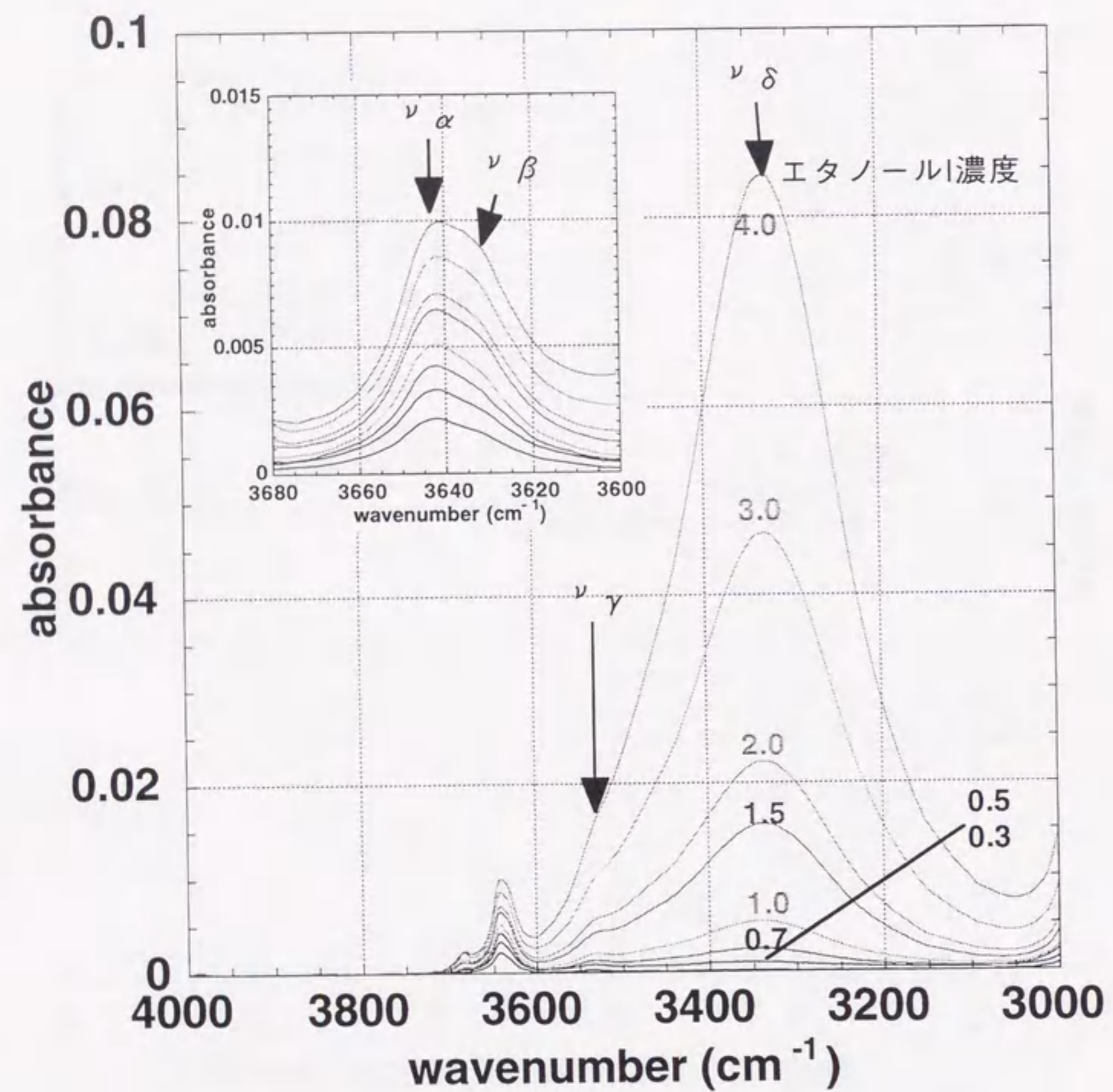


図4.3.1.5d シクロヘキサン中のエタノールの赤外吸収スペクトル (エタノール濃度0.1~4.0 mol%)。挿入図はfree OHの吸収付近の拡大図。バックグラウンドはシクロヘキサンのみのスペクトルを使用。

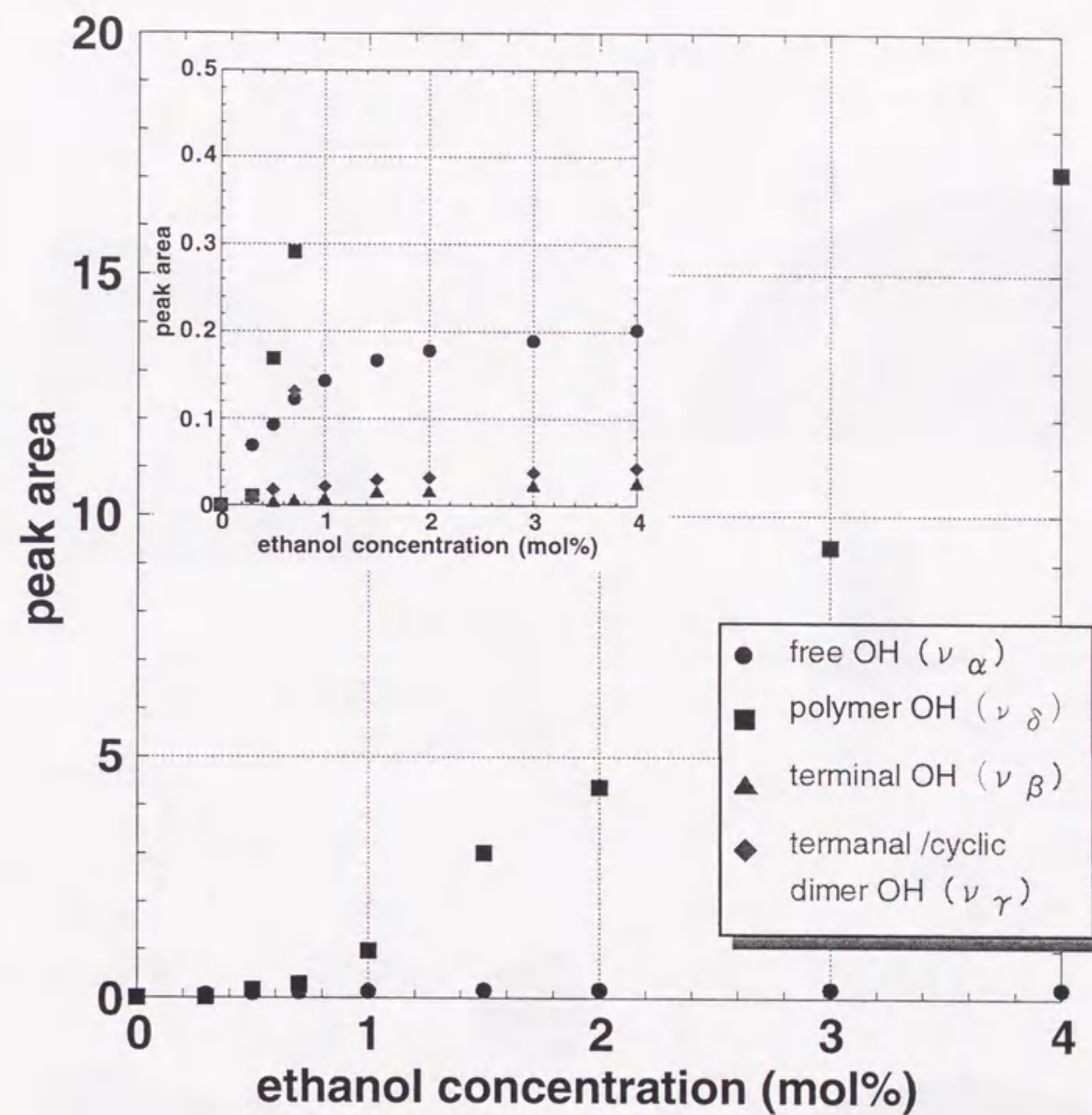
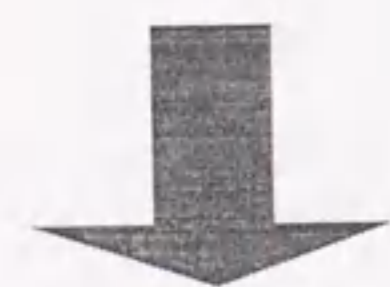
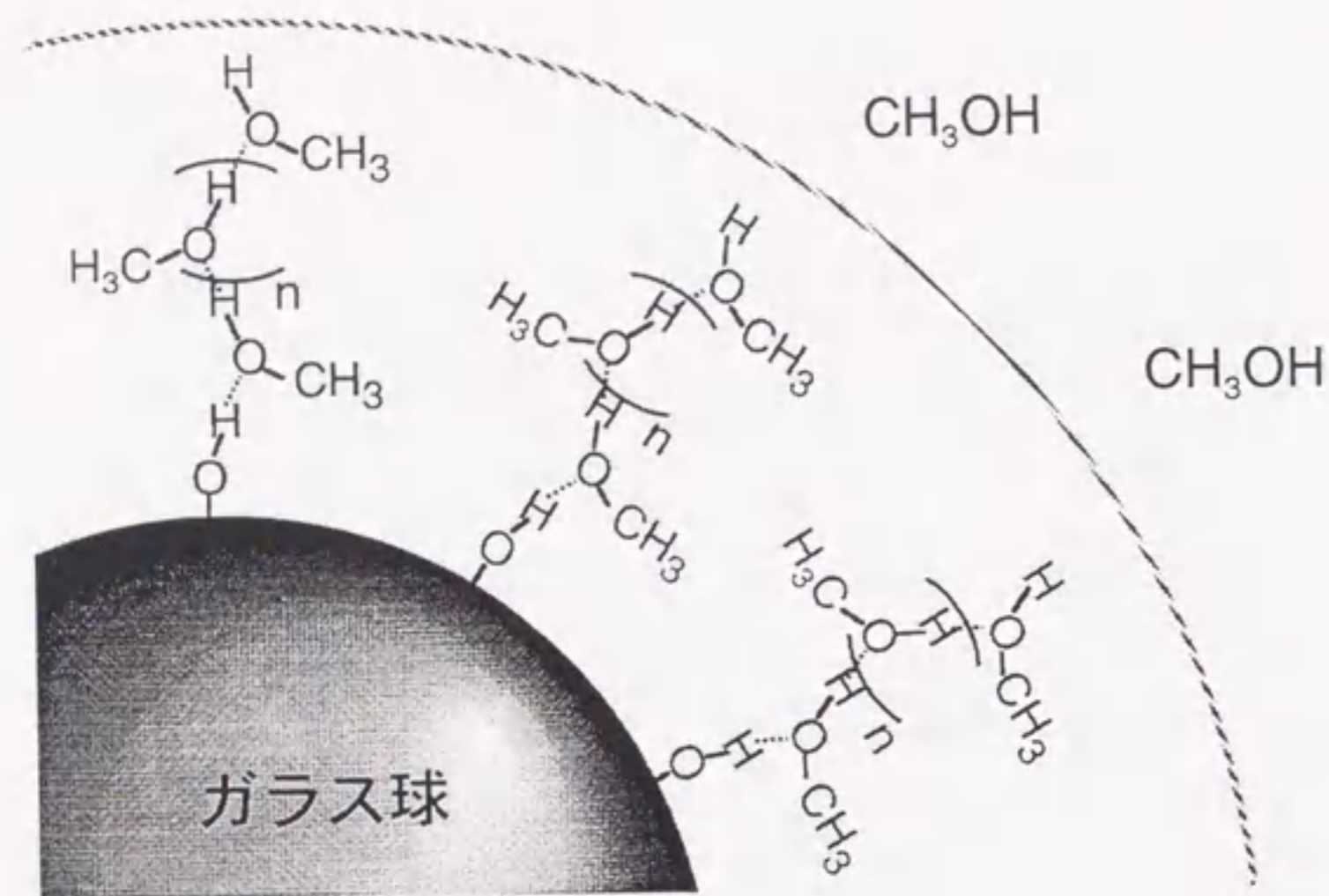


図4.3.1.5e シクロヘキサン中のエタノールのfreeOH (ν_{α}) terminal OHの吸収 (ν_{β})、terminal/dimer OHの吸収 (ν_{γ})、polymer OH (ν_{δ}) の吸収ピーク面積のエタノール濃度依存性。



メタノール濃度増加

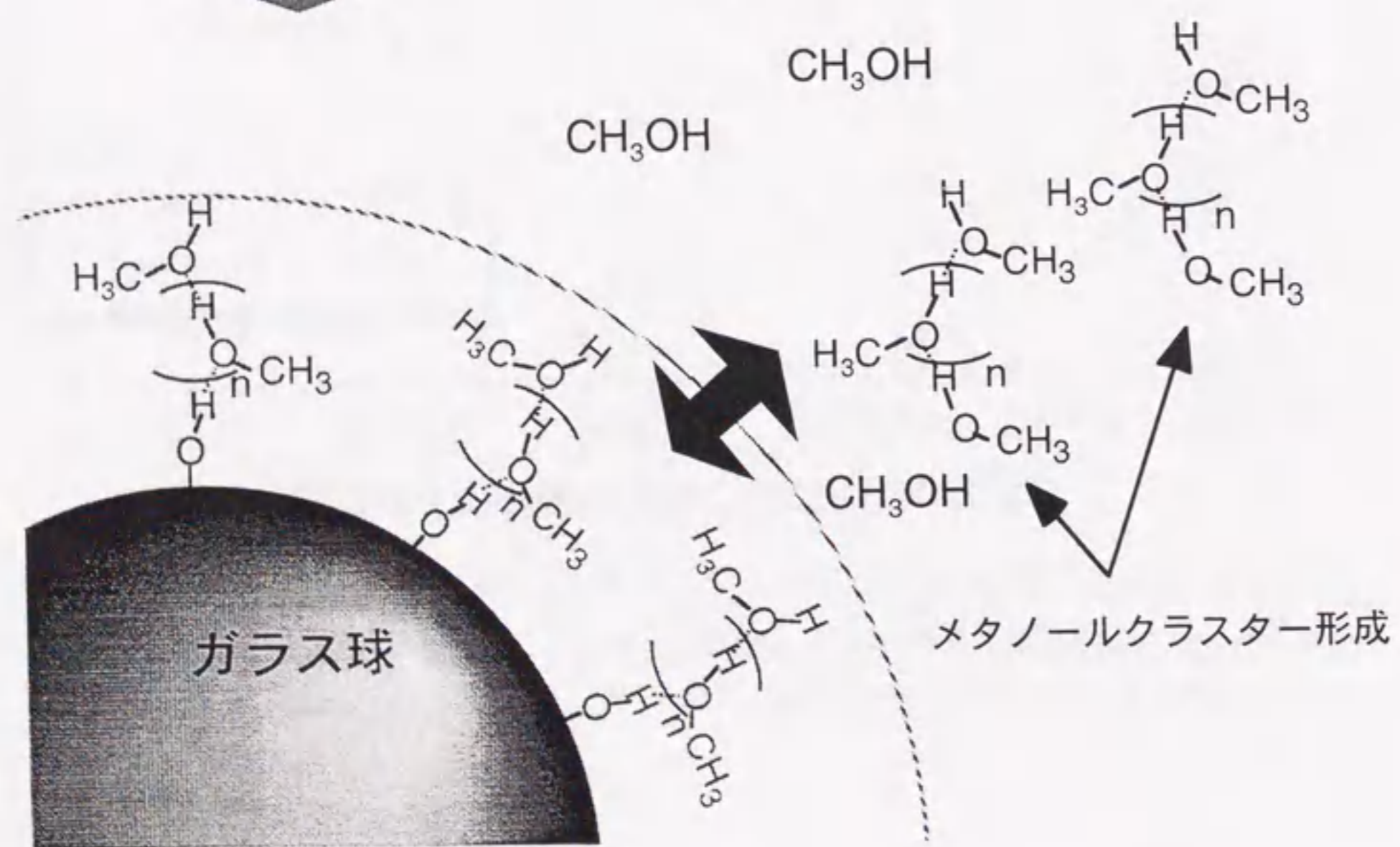
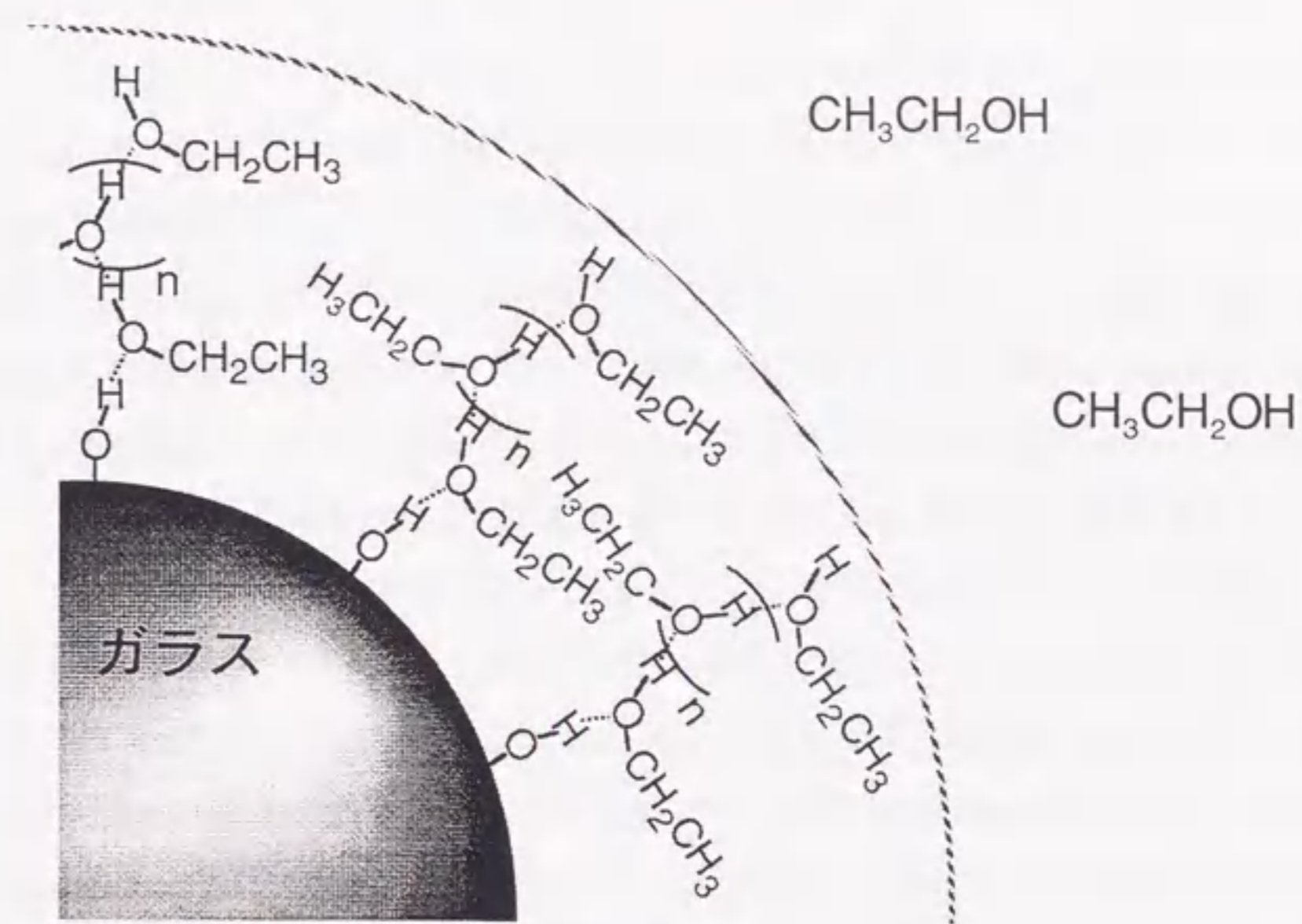


図4.3.1.6a メタノール吸着層の模式図



エタノール濃度増加

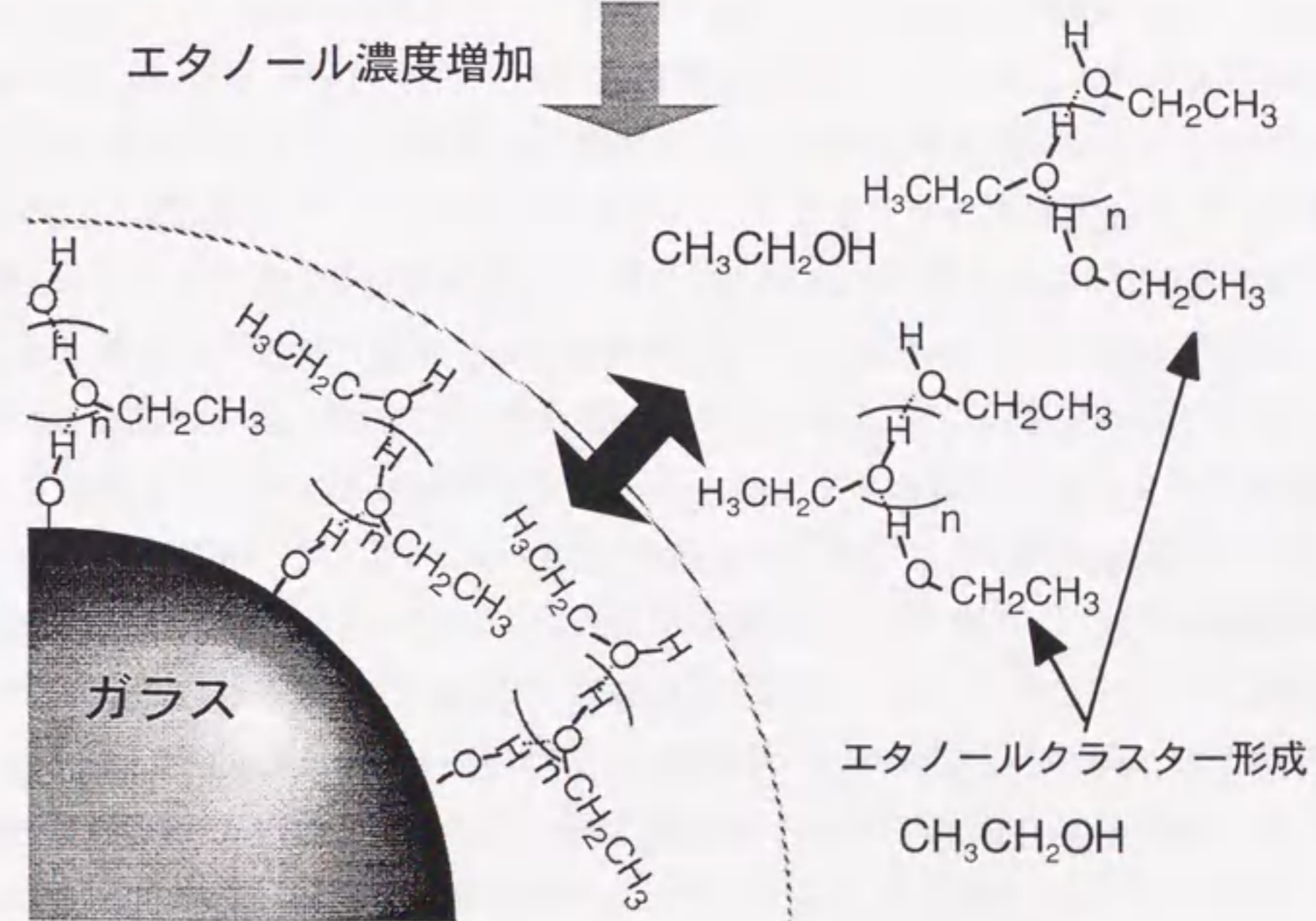


図4.3.1.6b エタノール吸着層の模式図

4.3.2 シクロヘキサン-1-プロパノール, 2-プロパノール2成分液体

4.3.2.1 表面力測定結果

図4.3.2.1aにシクロヘキサン-1-プロパノール2成分液体中(1-プロパノール濃度0.1~3.0 mol%)でのガラス表面間の表面力曲線(表面の接近速度156 nm/sの場合)とvan der Waals力理論曲線を示す。1-プロパノール濃度0.1 mol%でメタノールとエタノールの場合と同様の相互作用の大きな変化が観測された。1-プロパノール濃度0.1 mol%では、表面間距離 69 ± 9 nmより引力が観測された。この引力は表面間距離8 nm付近で最大(-2.7 mN/m)となり、さらに近距離では次第に減少し表面間距離2~3 nmにおいて斥力へと変化するのが観測された。このとき接着力も 117 ± 12 mN/mとなり大きく増大した。フォースプロファイルはエタノール・メタノールの場合に観測されたものと同様の形をしている。引力の働き始める距離は1-プロパノール濃度0.4 mol%で 54 ± 7 nm, 0.8 mol%で 31 ± 4 nm, 1.4 mol%で 18 ± 1 nm, 3.0 mol%で 10 ± 1 nmと濃度増加に伴い単調減少した。接着力は1-プロパノール濃度0.4 mol%で 92 ± 14 mN/m, 0.8 mol%で 78 ± 4 mN/m, 1.4 mol%で 50 ± 3 mN/m, 3.0 mol%で 19 ± 16 mN/mと濃度増加に伴い単調減少した。また長距離相互作用の表面の接近速度依存性が観測された。図4.3.2.1bに1-プロパノール濃度0.1 mol%における表面力曲線の表面接近速度依存性を示す(26~150 nm/s)。表面をゆっくり接近させた場合に引力はわずかに長距離から観測され、引力の勾配は大きくなり、引力の最大値も大きな値となった。図4.3.2.1cに1-プロパノール濃度0.1 mol%におけるガラス平板表面の接近・引き離しに対して、表面間に働く力をプロットしたものを示す(解析前のデータ)。表面を一度接触させた後、ガラス平板を引き離していく過程で、ガラス平板の動きとカンチレバー変位が一致していない領域が観測された。この領域はガラス平板によるカンチレバーへの負荷を減少させているにも関わらず、カンチレバーの変位が増大していることを意味している。これは1-プロパノールがガラス表面へ濃縮しており、表面を引き離す過程において、1-プロパノール吸着層の再形成、構造化が起こり、斥力が生じていることを示唆している。この構造化によると考えられる斥力の及ぶ範囲も1-プロパノール濃度の上昇に伴い減少した。図4.3.2.1dに「引力距離」と「接着力」の1-プロパノール濃度に対するプロットを示す。ここでは表面の接近速度は26~510 nm/sで得られた全てのデータの平均と誤差を示した。相互作用ポテンシャルが大きく変化する濃度は平均的には0.1 mol%であるが(典型例図4.3.2.1a)、時には0.3 mol%の場合もある。これは溶媒の脱水、精製、表面の特性の僅かな違いによると考えられるが、相互作用の距離範囲、強度、濃度依存性に差は見られていない。1-プロパノール濃度0.1 mol%以上では「引力距離」と「接着力」ともに単調に減少した。

この傾向もメタノール・エタノールの場合と同様である。1-プロパノールの場合に長距離相互作用が完全に消えるのは5.0 mol%以上であった。

図4.3.2.1eにシクロヘキサン-2-プロパノール2成分液体中(2-プロパノール濃度0.1~6.0 mol%)でのガラス表面間の表面力曲線(表面の接近速度180 nm/sの場合)とvan der Waals力理論曲線を示す。2-プロパノールの添加により相互作用の変化が観測された。引力が働き始める距離は0.4 mol%~3.0 mol%の濃度範囲で10 nm程度とほぼ一定である。引力は表面間距離5 nm程度で最大(最大値は1.0 mol%での-0.8 mN/m)となり、表面間距離2 nm程度で斥力へと変化した。2-プロパノール濃度6.0 mol%以上では引力はシクロヘキサン中と同程度まで減少した。接着力は2-プロパノール濃度0.4 mol%で 33 ± 27 mN/m, 1.0 mol%で 33 ± 4 mN/m, 3.0 mol%で 8 ± 4 mN/m, 6.0 mol%で4 mN/mと濃度増加に伴い単調減少が観測された。また相互作用には表面の接近速度依存性が観測された。図4.3.2.1fに2-プロパノール濃度1.8 mol%における表面力曲線の表面接近速度依存性を示す(9~180 nm/s)。表面の接近速度9 nm/sでは引力は20 nmから、27 nm/sでは17 nmから、180 nm/sでは10 nmから観測された。引力の最大値は0.5 mN/m程度でほぼ一定である。図4.3.2.1gに2-プロパノール濃度1.0 mol%におけるガラス平板表面の接近・引き離しに対して、表面間に働く力をプロットしたものを示す(解析前のデータ)。表面を一度接触させた後、ガラス平板を引き離していく過程で、ガラス平板の動きとカンチレバー変位が一致していない領域が観測された。この領域はガラス平板によるカンチレバーへの負荷を減少させているにも関わらず、カンチレバーの変位が増大していることを意味している。これは2-プロパノールがガラス表面へ濃縮しており、表面を引き離す過程において、2-プロパノール吸着層の再形成、構造化が起こり、斥力が生じていることを示唆している。ただしこの構造化の厚さは20 nm程度である(メタノール・エタノール・1-プロパノールの場合には最大で100 nm以上)。この構造化によると考えられる斥力の及ぶ範囲も2-プロパノール濃度の上昇に伴い減少した。図4.3.2.1hに「引力距離」と「接着力」の2-プロパノール濃度に対するプロットを示す。ここでは表面の接近速度は9~180 nm/sで得られた全てのデータを元に統計した結果を示した。「引力距離」は0.4 mol%以上の濃度で10 nm程度まで増大した後、6.0 mol%までほぼ一定である。「接着力」は30 mN/m程度まで増大した後、濃度増加に対して減少し、6.0 mol%以上ではシクロヘキサン中の値と同程度となった。

4.3.2.2 表面力測定結果の考察

まず直鎖アルコールである1-プロパノールとメタノール・エタノールの比較を行う。1-プロパノールの場合にはメタノール・エタノールの場合と類似の形状の長距離相互作用

用が観測された。濃度上昇に伴い「引力距離」と「接着力」が減少するという傾向も一致している。よってこの場合もメタノール・エタノールの場合と同様のメカニズムで長距離相互作用が生じていると考えられる。ただし、定量的にはそれぞれのアルコールで違いがみられる。

まず「接着力」の最大値を比較するとメタノール (216 ± 9 mN/m) > エタノール (140 ± 19 mN/m) > 1-プロパノール (117 ± 12 mN/m) の順となっており、これは定性的には分子の大きさまたは極性の大きさに従っている。これは吸着層-バルクの界面エネルギーにより引力が生じているとする考えを支持する結果である。分子のサイズが大きく極性が低ければ、シクロヘキサンとの相溶性は高くなり界面エネルギーは減少すると考えられるからである。

一方「引力距離」の最大値を比較すると1-プロパノール (69 ± 9 nm) > メタノール (42 ± 5 nm) > エタノール (35 ± 3 nm) の順となっており、これは分子のサイズ、極性の大きさのどちらにも従っていない。これはアルコールのクラスターのガラス表面での安定化の程度、クラスターの大きさの違いによると考えられる。1-プロパノールではクラスターは何らかの理由でより安定化し、構造化が促進されてより大きなクラスターが形成されていると考えられる。これは1-プロパノールの場合に表面の接近速度依存性(遅いほど強い引力)が観測されたことから妥当である。これは1-プロパノールクラスターの構造化の程度が高く分子の流動性が低い、また分子サイズから水結合末端の密度がより低いなどの理由で、表面を接近させていったときの末端同士の水素結合形成がより遅い過程で起こっていると考えられるからである。以上の考察の結果、4.3.1.6節で提案したガラス表面での局所的なクラスター形成というメカニズムで1-プロパノールの場合の長距離相互作用も説明可能であると考えられる。ただしクラスターの安定化、サイズの違いのメカニズムは何なのか、またバルク中とガラス表面で異なるのかは現段階では不明である。この解明には何らかの方法でバルク中のクラスターサイズ、ガラス表面でのクラスターサイズの測定、また理論計算などが必要である。

次に2-プロパノールの場合とその他のアルコール(メタノール・エタノール・1-プロパノール)の場合の比較を行う。2-プロパノールでは相互作用の変化は観測されたが、他のアルコールと比較して非常に僅かな変化である。これは明らかに吸着層状態の違いを反映していると考えられる。考えられるのは、吸着量が少ないか、吸着構造が異なる場合である。これは次節以降で吸着等温線測定、2成分液体の赤外吸収スペクトル測定の結果から検討する。接近速度依存性では、1-プロパノールの場合と同様に表面をゆっくり接近させた場合により長距離から引力が観測されている。このとき引力の最大値はほとんど変化していない。この場合も分子の流動性が低い、また分子サイズか

ら水結合末端の密度がより低いなどの理由で、表面を接近させていったときの末端同士の水素結合形成がより遅い過程で起こっていると考えられる。

4.3.2.3 吸着等温線測定結果

図4.3.2.3にシクロヘキサン-1-プロパノール、シクロヘキサン-2-プロパノール2成分液体中でのガラス表面への吸着等温線を示す。1-プロパノール・2-プロパノール共に吸着過剰量は共に0.5 mol%以下で急激に増大し、3.0 mol%程度までほぼ一定で両者の間に有為な差は観測されていない。

4.3.2.4 「仮想的な吸着層厚さ」と「引力距離/2」の比較と吸着層状態の評価

図4.3.2.4aに1-プロパノールの場合の「引力距離/2」と「仮想的な吸着層の厚さ」を1-プロパノール濃度に対してプロットしたものを示す。「仮想的な吸着層厚さ」は1-プロパノール濃度約3.0 mol%まで大きく変化せず 15 ± 3 nmの範囲内である。「引力距離/2」は1-プロパノール濃度が約0.1 mol%では 35 ± 5 nmと「仮想的な吸着層厚さ」の2倍以上の値を示し、濃度上昇に伴い減少し、0.8 mol%以上では「仮想的な吸着層厚さ」より小さい値を示している。1-プロパノール濃度上昇に伴い「引力距離/2」は敏感に減少するのに対して、「仮想的な吸着層厚さ」は一定という傾向からメタノール・エタノールの場合と同様の吸着層構造の変化が起こっていると考えられる。これはシクロヘキサン-1-プロパノール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定による、バルク中のクラスター形成の評価からさらに検討する。メタノール・エタノールの場合と異なるのは1-プロパノール濃度0.1 mol%で「引力距離/2」が最大の時に、「仮想的な吸着層厚さ」と全く一致していない点である。「仮想的な吸着層厚さ」の計算は吸着層は純粋なアルコールからなる、吸着層内のアルコールの密度はバルクのアルコールの密度と等しいと仮定をして行っている。これより1-プロパノールの場合には引力距離が最大となる0.1 mol%という非常に低濃度においても、吸着層内の1-プロパノール濃度は低い、または密度の低い構造をとっている、あるいはその両方と考えられる。この点についてもシクロヘキサン-1-プロパノール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定からクラスター構造の評価を行いさらに検討する。

図4.3.2.4bに2-プロパノールの場合の「引力距離/2」と「仮想的な吸着層厚さ」の比較を示す。「仮想的な吸着層厚さ」は約15 nmでほぼ一定で、1-プロパノールの場合と同様である。一方の「引力距離/2」は2-プロパノール濃度6.0 mol%まで約5 nmでほぼ一定で「仮想的な吸着層厚さ」より常に小さい値を示している。2-プロパノールは1-プロパノールと同程度に濃縮はしており、相互作用の距離範囲の違いはこれでは説明

出来ない。よって相互作用の距離範囲の違いは1-プロパノールと2-プロパノールでは吸着層の構造が異なることによると考えられる。この点もシクロヘキサン-2-プロパノール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定からクラスター構造の評価を行いさらに検討する。

4.3.2.5 シクロヘキサン-1-プロパノール・2-プロパノール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定結果

図4.3.2.5aにシクロヘキサン-1-プロパノール2成分液体の赤外吸収スペクトルを示す(1-プロパノール濃度0.3~5.0 mol%)。3644 cm⁻¹, 3631 cm⁻¹, 3535 cm⁻¹付近, 3335 cm⁻¹にピークが観測された。これらはそれぞれfree OHの吸収(ν_{α})、terminal OHの吸収(ν_{β})、terminal/dimer OHの吸収(ν_{γ})、polymer OHの吸収(ν_{δ})に対応すると考えられる(4.3.1.5節参照)。1-プロパノール濃度0.3 mol%以下ではfree OHの吸収(ν_{α})が最も強く観測された。1-プロパノール濃度増加に対してpolymer OHの吸収(ν_{δ})は非常に敏感に増大し、0.7 mol%以上ではpolymer OHの吸収(ν_{δ})が最も強く観測された。free OHの吸収(ν_{α})とterminal/cyclic dimer OHの吸収(ν_{γ})は1-プロパノール濃度増加により増大傾向が見られたが、増大の程度はpolymer OHの吸収(ν_{δ})と比較して僅かであった。1-プロパノール濃度図4.3.2.5bにそれぞれのピーク面積を計算し1-プロパノール濃度に対してプロットしたものを示す。free OHの吸収(ν_{α})、terminal OHの吸収(ν_{β})、terminal/dimer OHの吸収(ν_{γ})の増大は濃度上昇とともに緩やかになり、3.0 mol%以上ではほぼ濃度に比例して増大するのが観測された。polymer OHの吸収(ν_{δ})は1-プロパノール濃度2.0 mol%以下では濃度に対して比例せずに急増し、3.0 mol%以上ではほぼ濃度に比例して増大するのが観測された。これより1-プロパノールの低濃度領域(特に2.0 mol%以下)でバルク中に3量体以上の1-プロパノールクラスター形成とクラスターサイズの増大が急激に起こっていると考えられる。この濃度範囲(1-プロパノール濃度2.0 mol%以下)は「引力距離」と接着力が減少する濃度範囲と一致している。

図4.3.2.5cにシクロヘキサン-2-プロパノール2成分液体の赤外吸収スペクトルを示す(1-プロパノール濃度0.3~5.0 mol%)。3632 cm⁻¹, 3520 cm⁻¹付近, 3344 cm⁻¹にピークが観測された。これらはそれぞれfree OHの吸収(ν_{α})、terminal/dimer OHの吸収(ν_{γ})、polymer OHの吸収(ν_{δ})に対応する(二級アルコールではfree OHの吸収(ν_{α})は3630 cm⁻¹付近に観測されることが知られている⁴⁾)。ここで他のアルコール(メタノール・エタノール・1-プロパノール)の場合と異なるのはterminal OHの吸収(ν_{β})がほとんど観測されていないという点である。これより2-プロパノールでは直鎖状構造のクラスターは非常に少なく、環状に閉じた構造のクラスターが多いと考えられる。2-プロ

パノール濃度0.3 mol%以下ではfree OHの吸収(ν_{α})が最も強く観測された。2-プロパノール濃度増加に対してpolymer OHの吸収(ν_{δ})は大きく増大し、0.7 mol%以上ではpolymer OHの吸収(ν_{δ})が最も強く観測された。free OHの吸収(ν_{α})とterminal/cyclic dimer OHの吸収(ν_{γ})は2-プロパノール濃度増加により増大傾向が見られたが、増大の程度はpolymer OHの吸収(ν_{δ})と比較して僅かであった。図4.3.2.5dにそれぞれのピーク面積を計算し、2-プロパノール濃度に対してプロットしたものを示す。free OHの吸収(ν_{α})とterminal/dimer OHの吸収(ν_{γ})の増大は濃度上昇とともに緩やかになり、3.0 mol%以上では濃度上昇にほぼ比例して増大している。polymer OHの吸収(ν_{δ})は2-プロパノール濃度2.0 mol%以下で急増し、3.0 mol%以上ではほぼ濃度に比例して増大している。これより2-プロパノールの低濃度領域(特に2.0 mol%以下)でバルク中に3量体以上の2-プロパノールクラスター形成とクラスターサイズの増大が急激に起こっていると考えられる。

4.3.2.6 吸着層構造の検討

ここでは前節に示した2成分液体中でのアルコールのクラスター形成の評価に基づいて吸着層構造を検討する。2成分液体の赤外吸収スペクトル測定の結果から、シクロヘキサン中の1-プロパノール・2-プロパノールは共にある程度以上の量存在すれば、非極性溶媒中では水素結合によりクラスターを形成して安定化する性質を持っていることが分かる。しかし0.3 mol%以下ではクラスターを形成しているアルコールは非常に僅かで、ほとんどは水素結合を形成していない状態で存在している。よってメタノール・エタノールの場合と同様にアルコール低濃度ではガラス表面で局所的にクラスター形成により10 nm以上の吸着層が形成されていると考えられる。(高密度のシラノール基をもつガラス表面の近傍では状況は異なることが予想される。ガラス表面近傍ではシラノール基との水素結合形成により1-プロパノール・2-プロパノールの濃度が必然的に高くなり、クラスターの核形成及び成長が促進されることが考えられる。)

1-プロパノールの場合にはメタノール・エタノールの場合と同様に直鎖状のクラスターの形成を示すterminal OH(ν_{β})の吸収が観測された。よって1-プロパノールの場合にも一方の末端でガラス表面のシラノール基と水素結合して固定された直鎖状にクラスターが成長していると考えられる。直鎖状のクラスターの末端が存在するために、吸着層-バルクの界面エネルギーが生じ、この吸着層の接触により引力が生じていると考えられる。引力距離と接着力の減少はメタノール・エタノールの場合と同様に以下に示す吸着層状態の変化によるものと考えられる。1-プロパノール濃度の上昇に伴いバルク中にも1-プロパノールのクラスターが形成され始め、吸着層とバルク間でアルコール分

子の平衡が生じ、1-プロパノール分子の運動性が高まり実効の界面エネルギーが低下、及び構造を形成している吸着層の厚さが減少する。これは温度上昇により分子の運動性が増し、表面張力が減少するのと同様の現象が生じているとも解釈できる。以上の考察に基づいた吸着層構造の模式図を図4.3.2.6aに示す。この吸着層構造を考えると、1-プロパノール濃度が0.8 mol%以下の領域で「引力距離/2」が「仮想的な吸着層厚さ」よりずっと大きな値（0.1 mol%では2倍以上）となっていることを定性的には説明できる。直鎖状のクラスターの占有面積は炭化水素鎖の長さで決まり、クラスター間の立体障害により吸着層内の1-プロパノールの密度はバルクの密度より低くなっていると考えられる。（バルク中のアルコールの密度は20℃において1-プロパノールが0.80361, エタノールが0.7892, メタノールが0.79104である。）

2-プロパノールの場合にも同様にガラス表面で非常に低濃度でクラスター形成が起こり、「仮想的な吸着層厚さ」が約15 nmになる程に2-プロパノールの濃縮が起こっていると考えられる。ただし2-プロパノールの場合には直鎖状のクラスター形成を示す terminal OH (ν_p) がほとんど観測されていない。これより2-プロパノールは分子の構造上、直鎖状のクラスターを形成しにくく、環状のクラスターを形成しやすいと考えられる。この結果からガラス表面上での2-プロパノールのクラスターは直鎖状に成長しにくいか、両方の末端をガラス表面のシラノール基と水素結合を形成しているか、またはその両方の効果により引力は10 nm程度から観測されていると考えられる。図4.3.2.6bに以上の考察より考えられる2-プロパノール吸着層の構造の模式図を示す。

ここで示した吸着層構造を確かめるためには界面での赤外吸収スペクトル測定を行う必要がある。

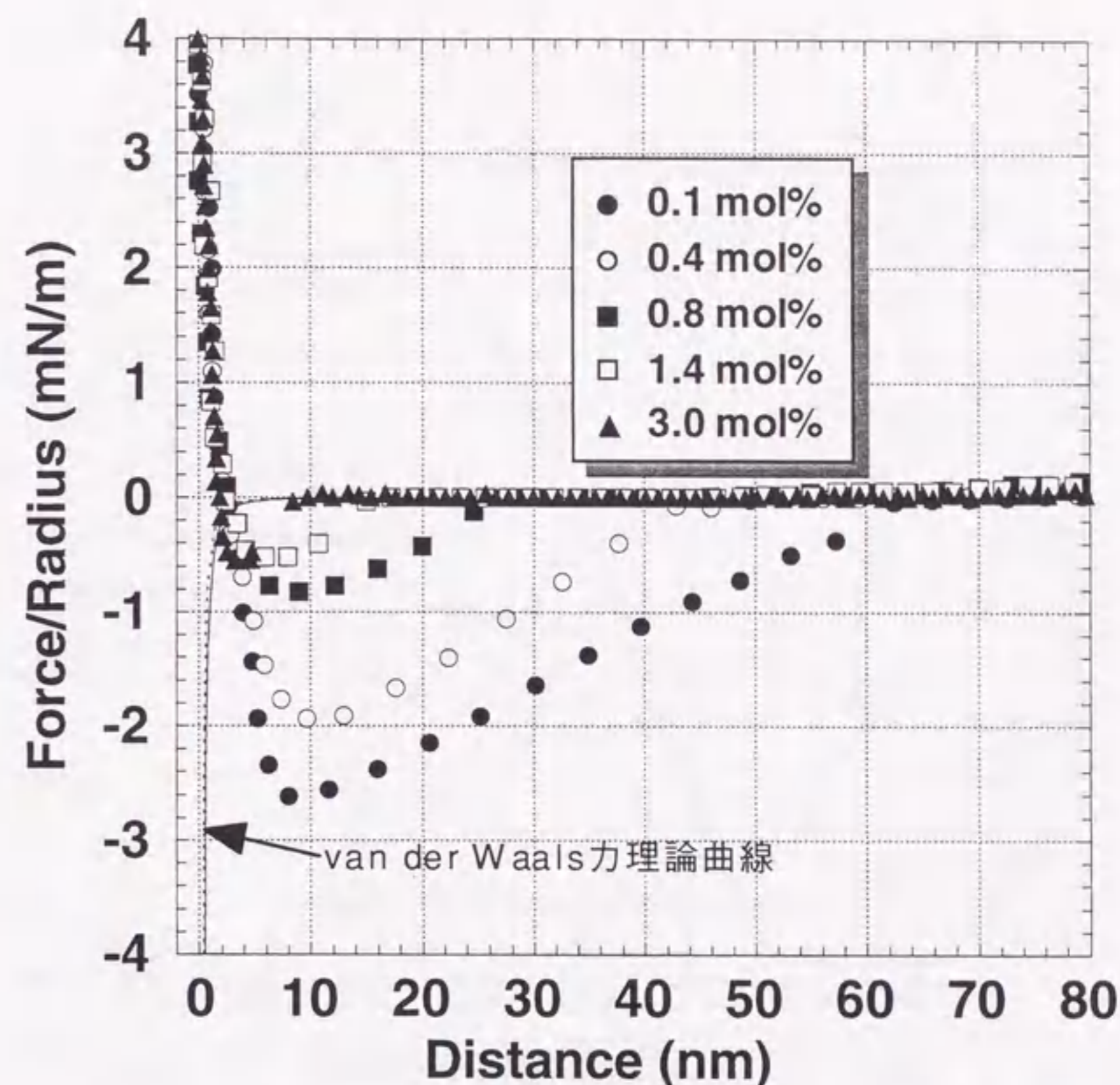


図4.3.2.1a シクロヘキサン-1プロパノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線、1-プロパノール濃度0~3.0 mol%。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (ガラス/シクロヘキサン/ガラス)、実線は 0.5×10^{-20} J (ガラス/1-プロパノール/ガラス)を用いた。

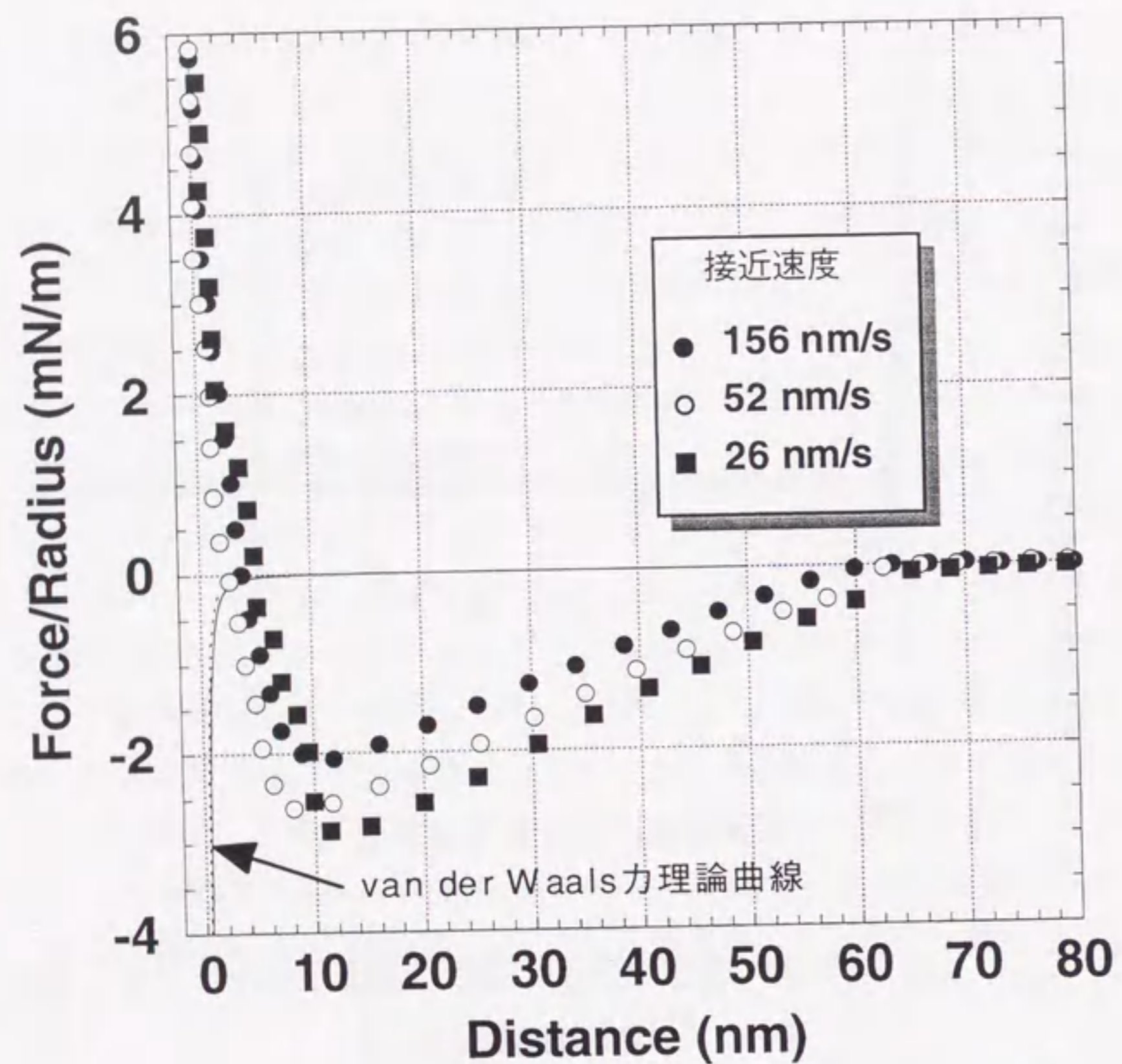


図4.3.2.1b 1-プロパノール濃度0.1 mol%中でのガラス表面間の表面力曲線の表面接近速度依存性。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (ガラス/シクロヘキサン/ガラス)、実線は 0.5×10^{-20} J (ガラス/1-プロパノール/ガラス)を用いた。

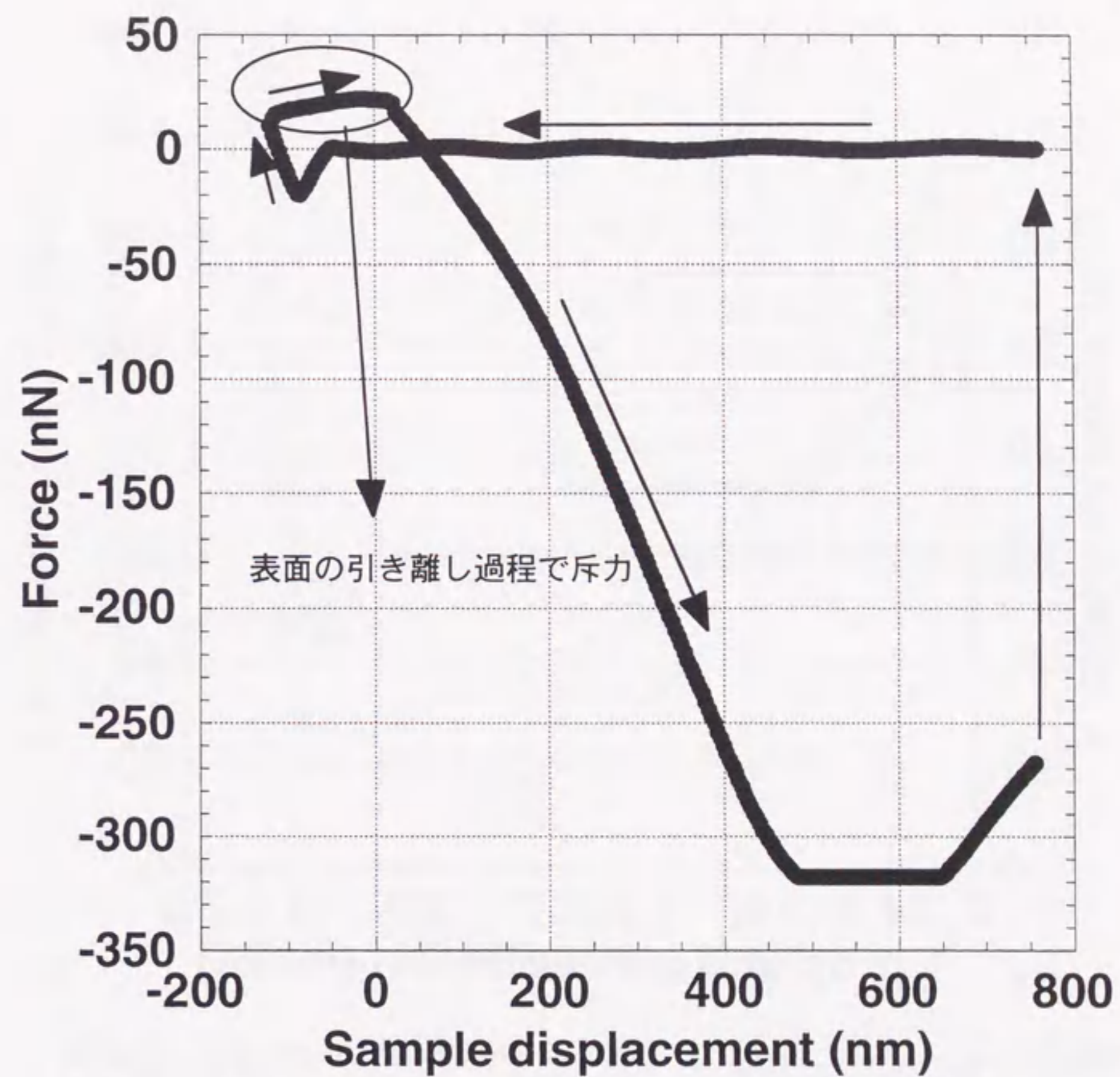


図4.3.2.1c シクロヘキサン-1-プロパノール混合液体中 (1-プロパノール濃度0.1 mol%) での試料表面の変位に対する、表面間に働く力のプロット。表面を一度接触させた後、引き離す過程で斥力が観測された。

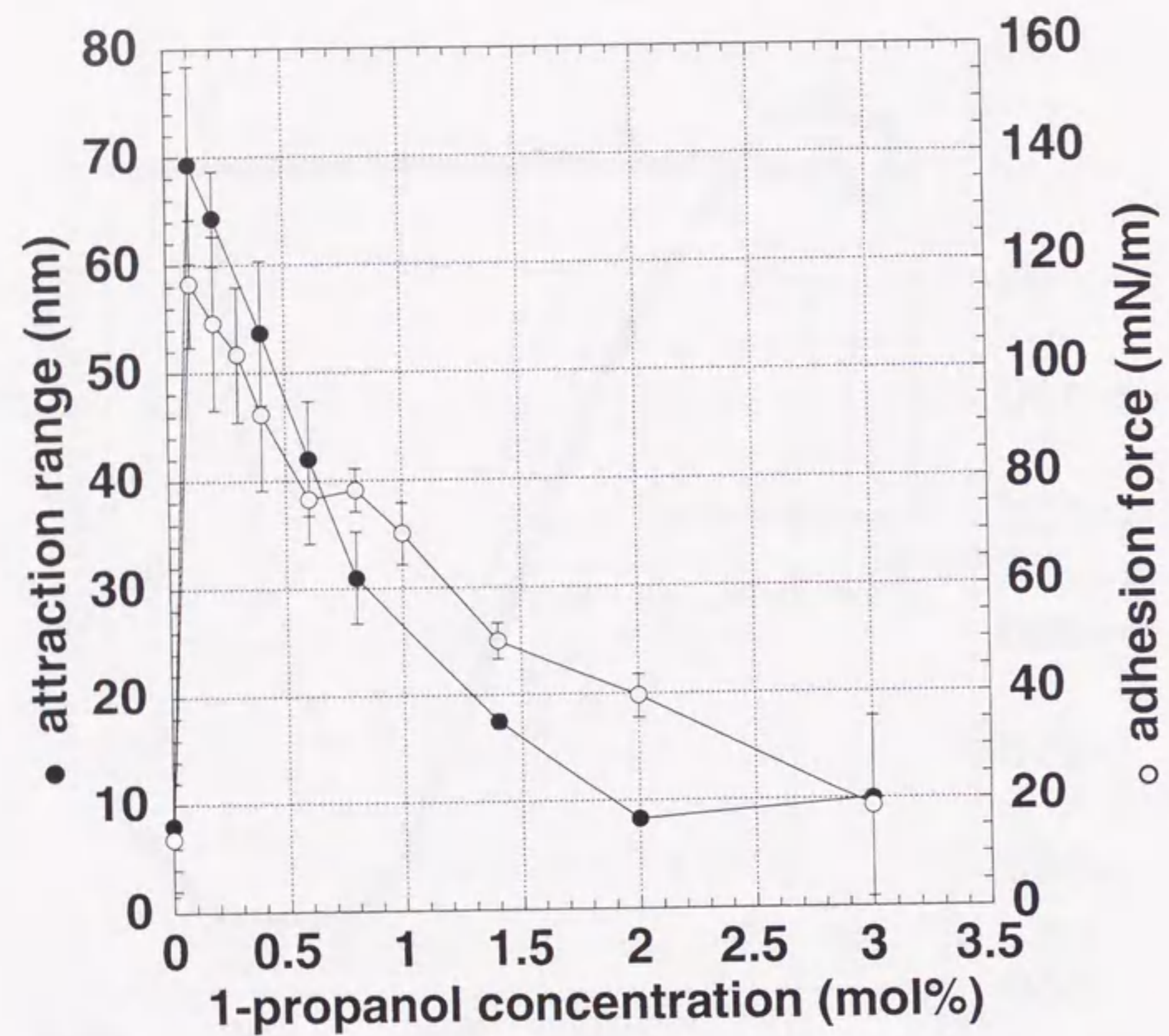


図4.3.2.1d シクロヘキサン-1-プロパノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より求めた「引力距離」(●)と「接着力」(○)を1-プロパノール濃度に対してプロットした。

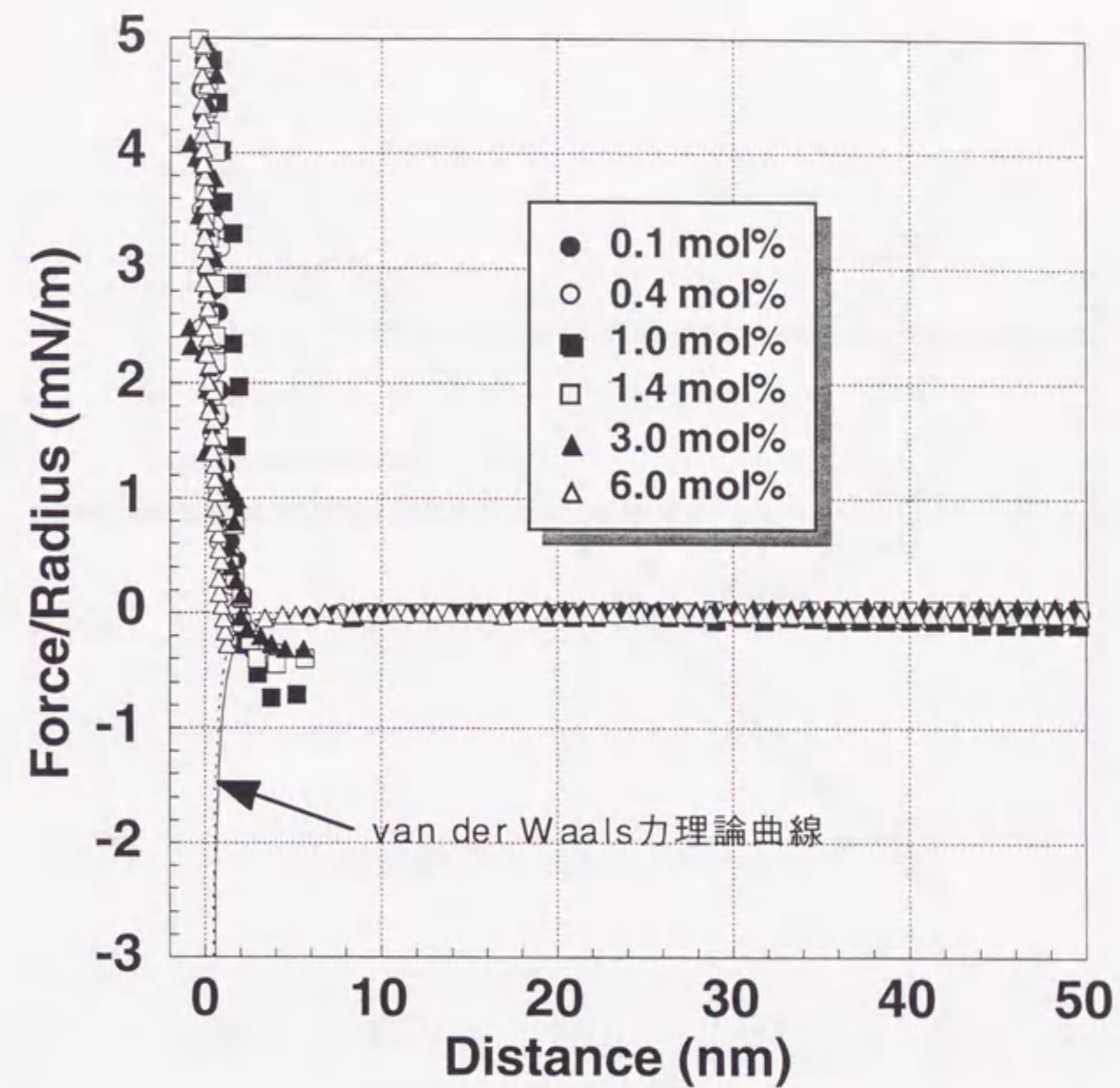


図4.3.2.1e シクロヘキサン-2-プロパノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線(1-プロパノール濃度0~6.0 mol%)。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として、破線は 0.3×10^{-20} J (ガラス/シクロヘキサン/ガラス), 実線は 0.5×10^{-20} J (ガラス/2-プロパノール/ガラス)を用いた。

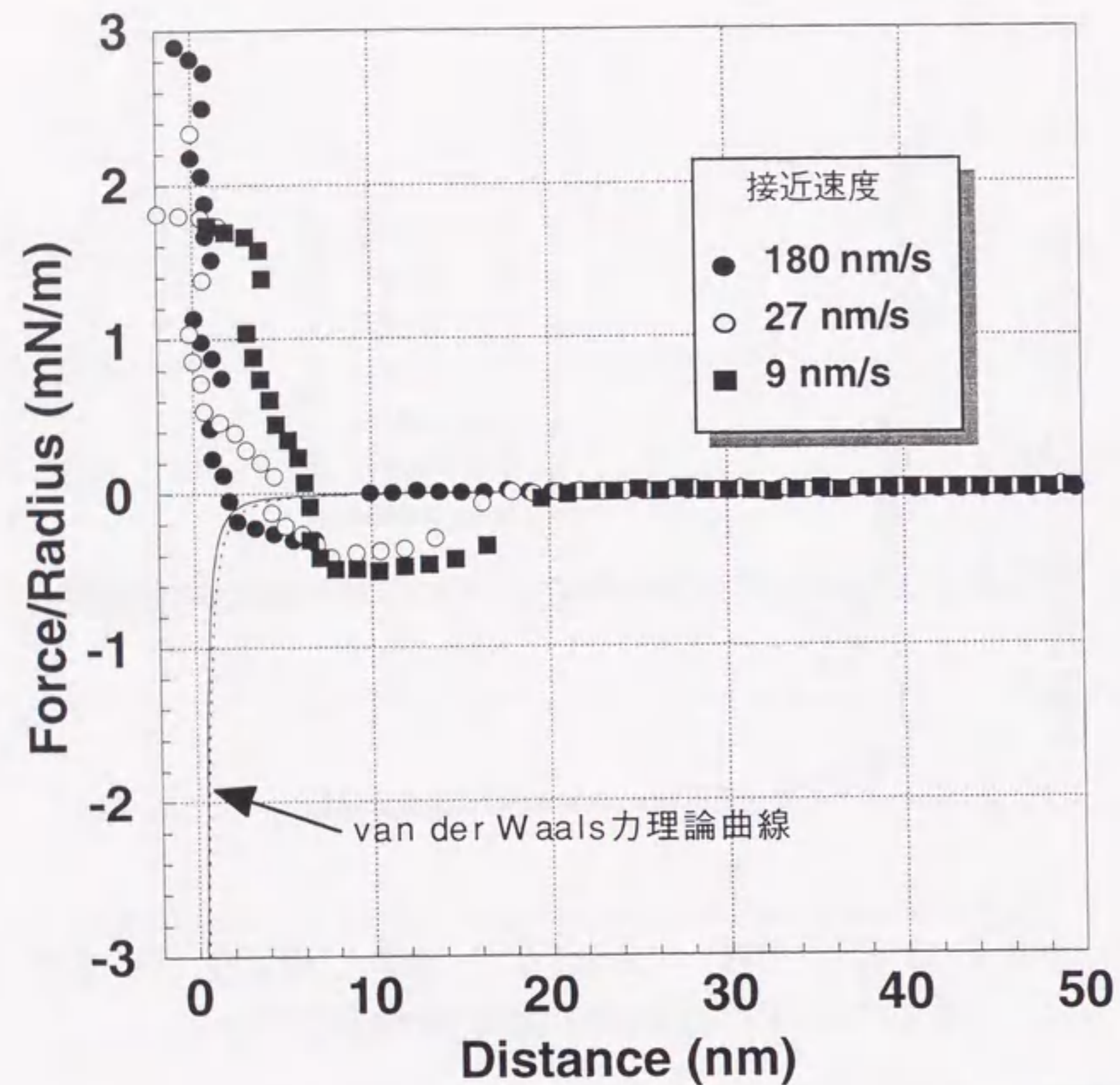


図4.3.2.1f 2-プロパノール濃度1.8 mol%中でのガラス表面間の表面力曲線の表面接近速度依存性。実線と破線はvan der Waals力理論曲線。非遅延Hamaker定数として破線は 0.3×10^{-20} J (ガラス/シクロヘキサン/ガラス)、実線は 0.5×10^{-20} J (ガラス/1-プロパノール/ガラス)を用いた。

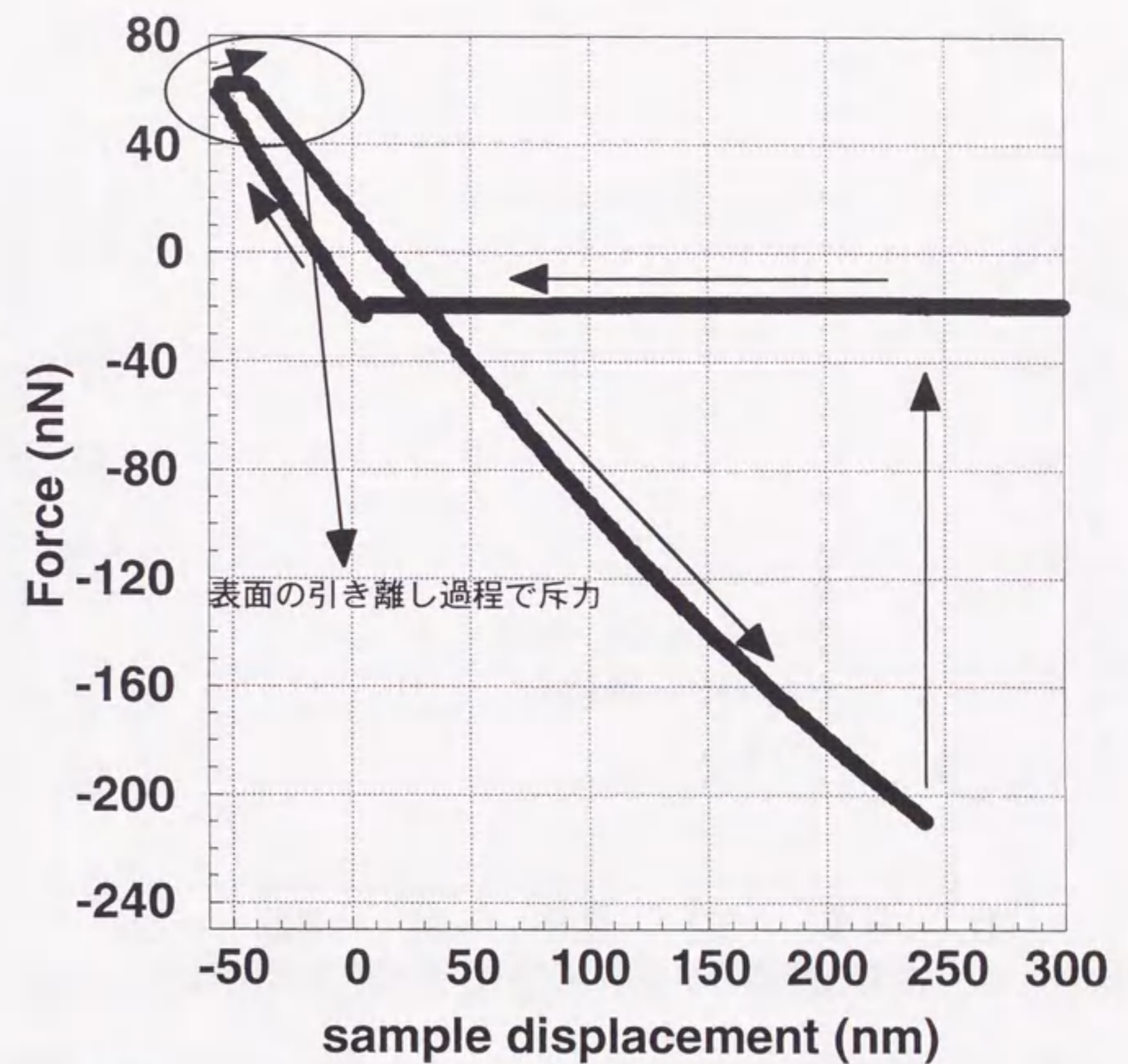


図4.3.2.1g シクロヘキサン-2-プロパノール混合液体中 (2-プロパノール濃度1.0 mol%) での試料表面の変位に対する、表面間に働く力のプロット。表面を一度接触させた後、引き離す過程で斥力が観測された。

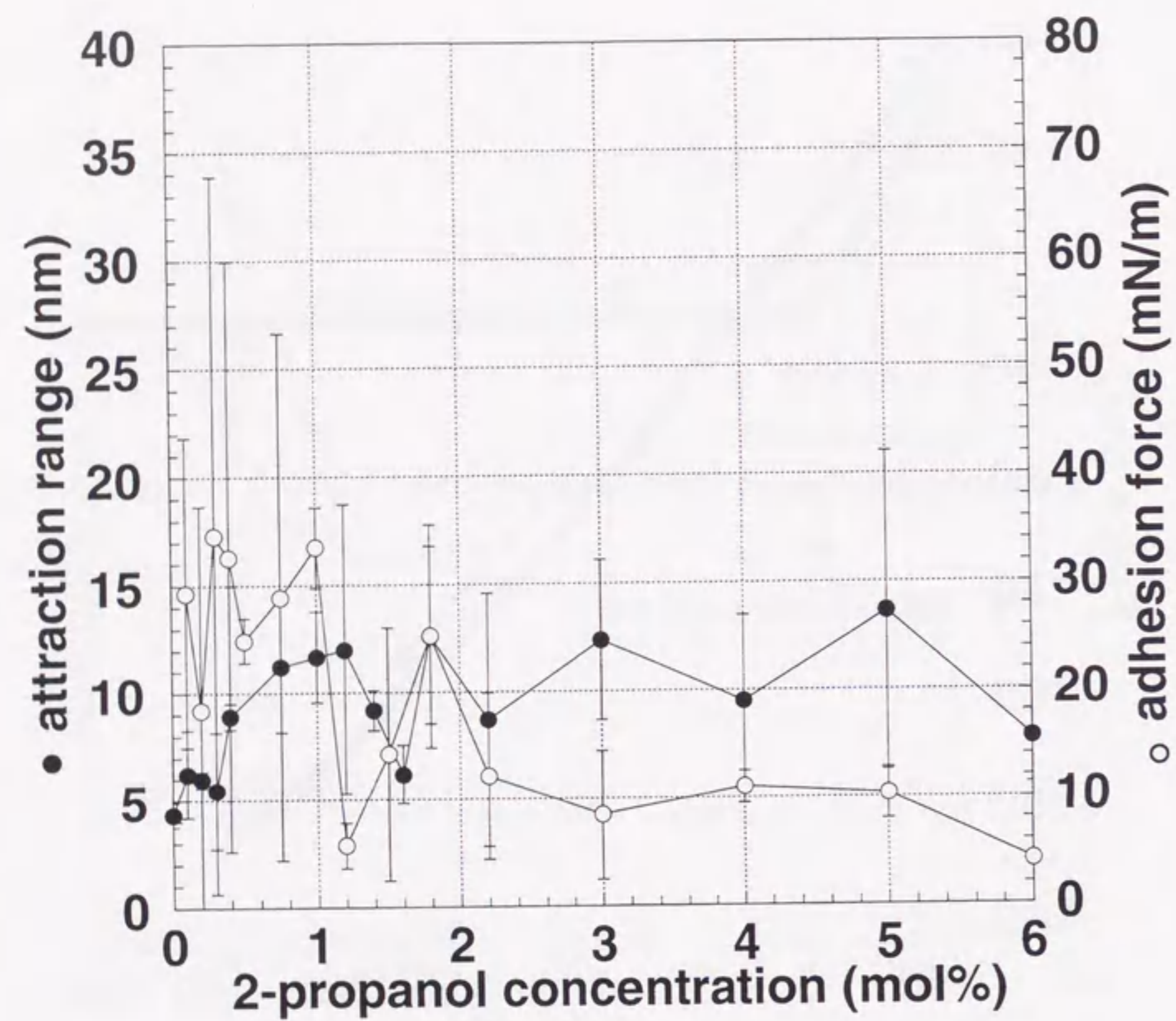


図4.3.2.1h シクロヘキサン-2-プロパノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線 (2-プロパノール濃度0~6.0 mol%) より求めた「引力距離」 (●) と「接着力」 (○) をメタノール濃度に対してプロットした。

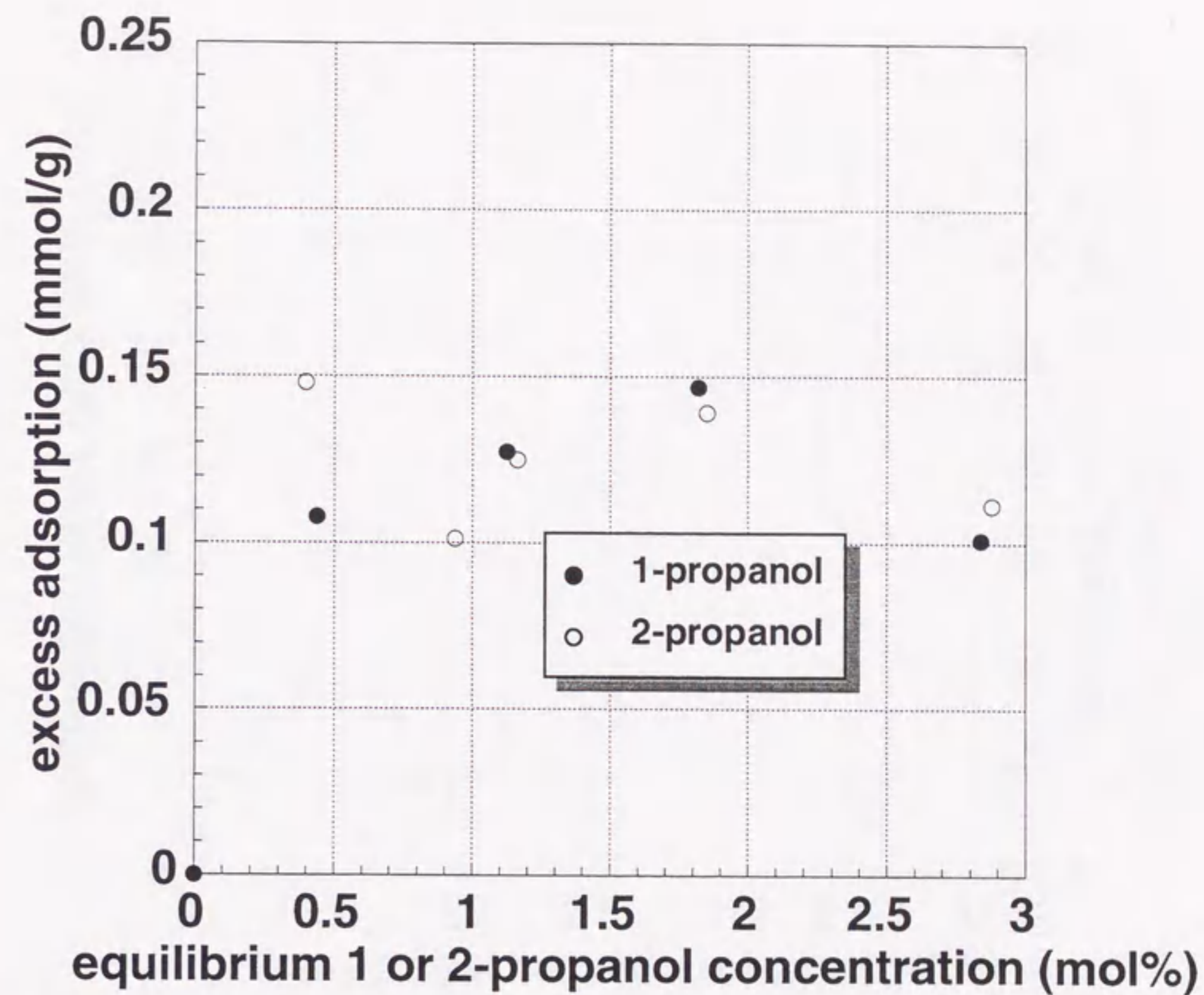


図4.3.2.3 シクロヘキサン-1-プロパノール及びシクロヘキサン-2-プロパノール混合液体中でのガラス表面への吸着等温線。

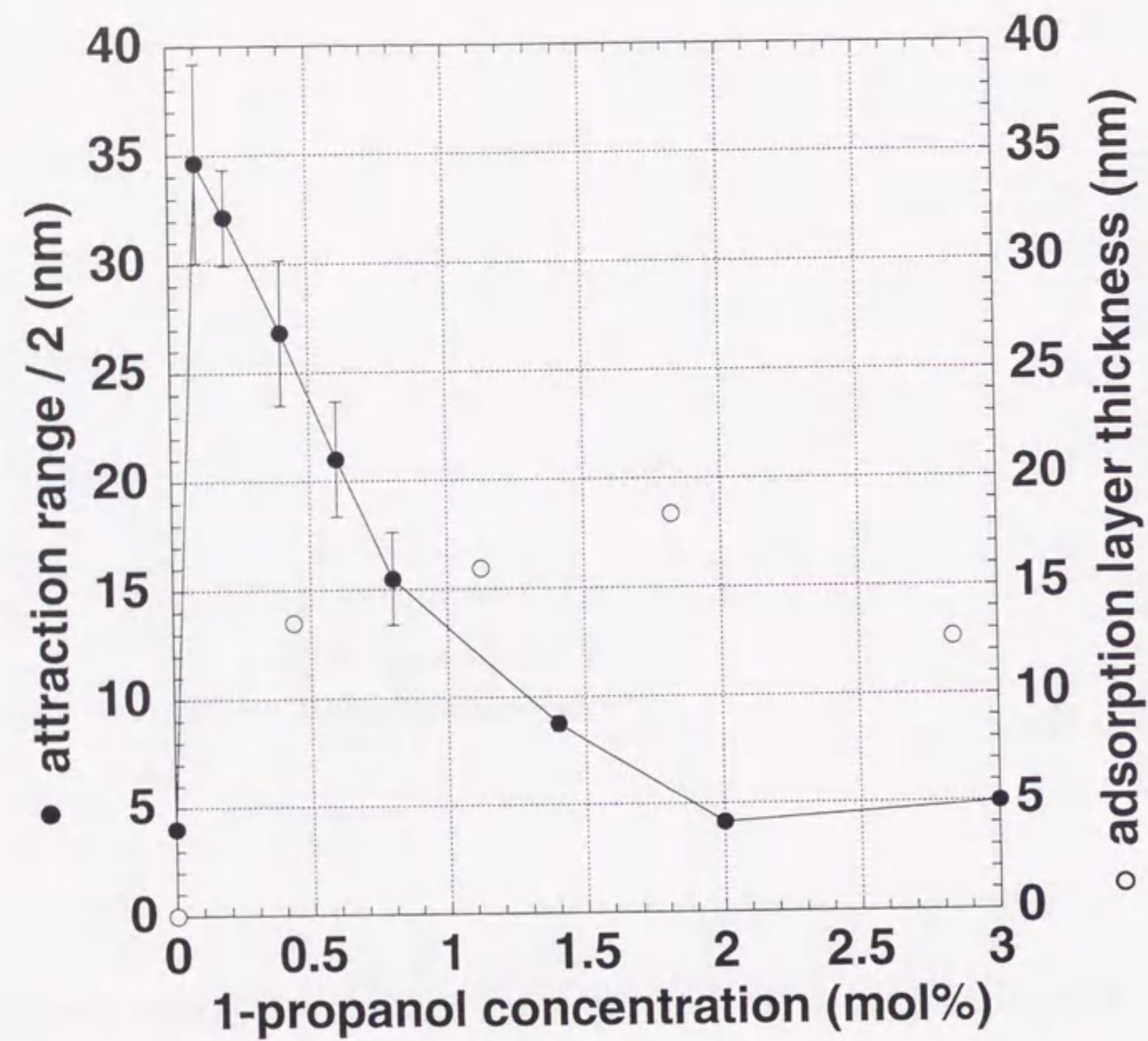


図4.3.2.4a シクロヘキサン-1-プロパノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より求めた「引力距離/2」(●)と吸着等温線測定より「仮想的な吸着層厚さ」(○)を1-プロパノール濃度に対してプロットした。

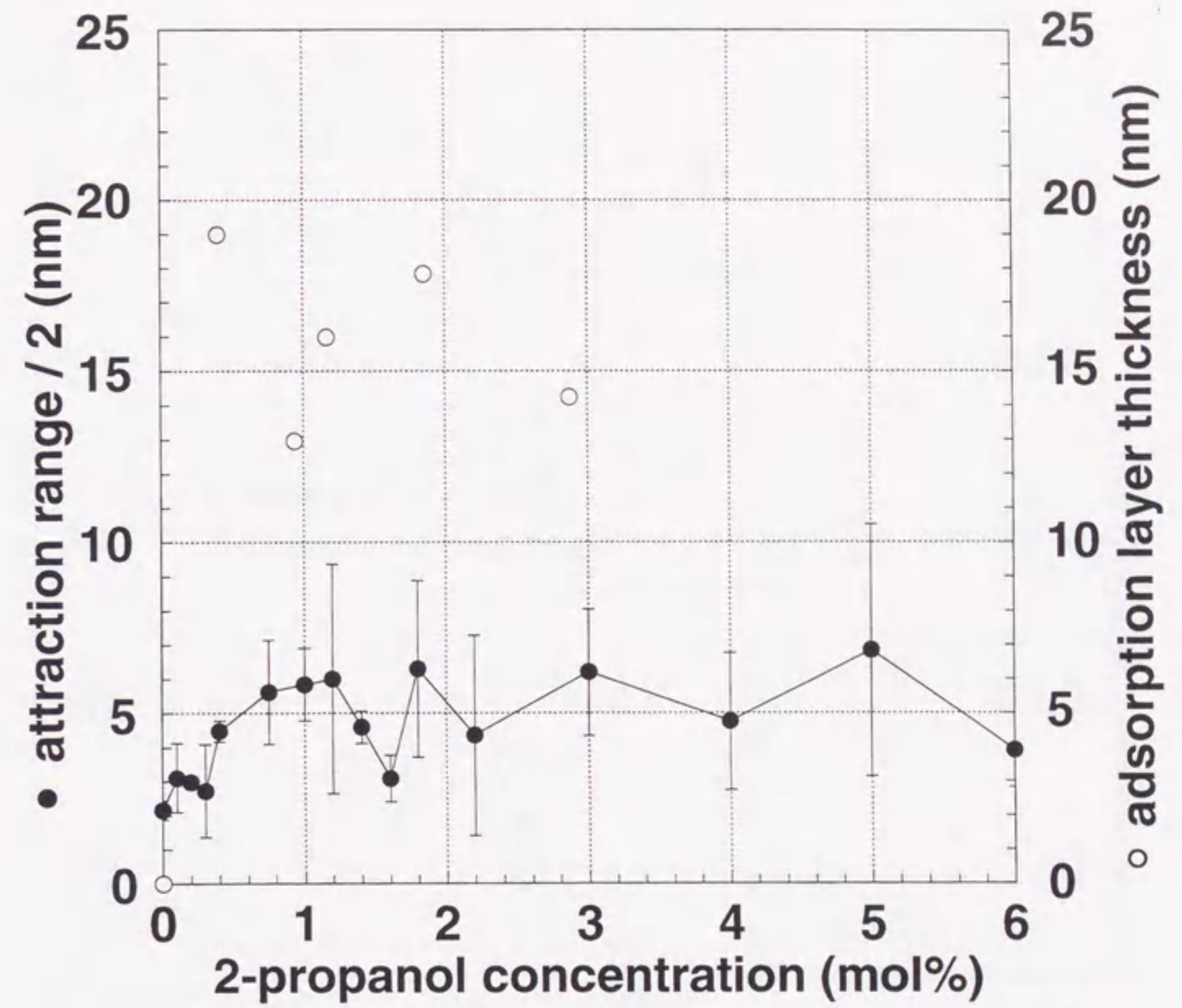


図4.3.2.4b シクロヘキサン-2-プロパノール混合液体中でのガラス表面間の表面力曲線より求めた「引力距離/2」(●)と吸着等温線測定より「仮想的に見積もった吸着層厚さ」(○)を2-プロパノール濃度に対してプロットした。

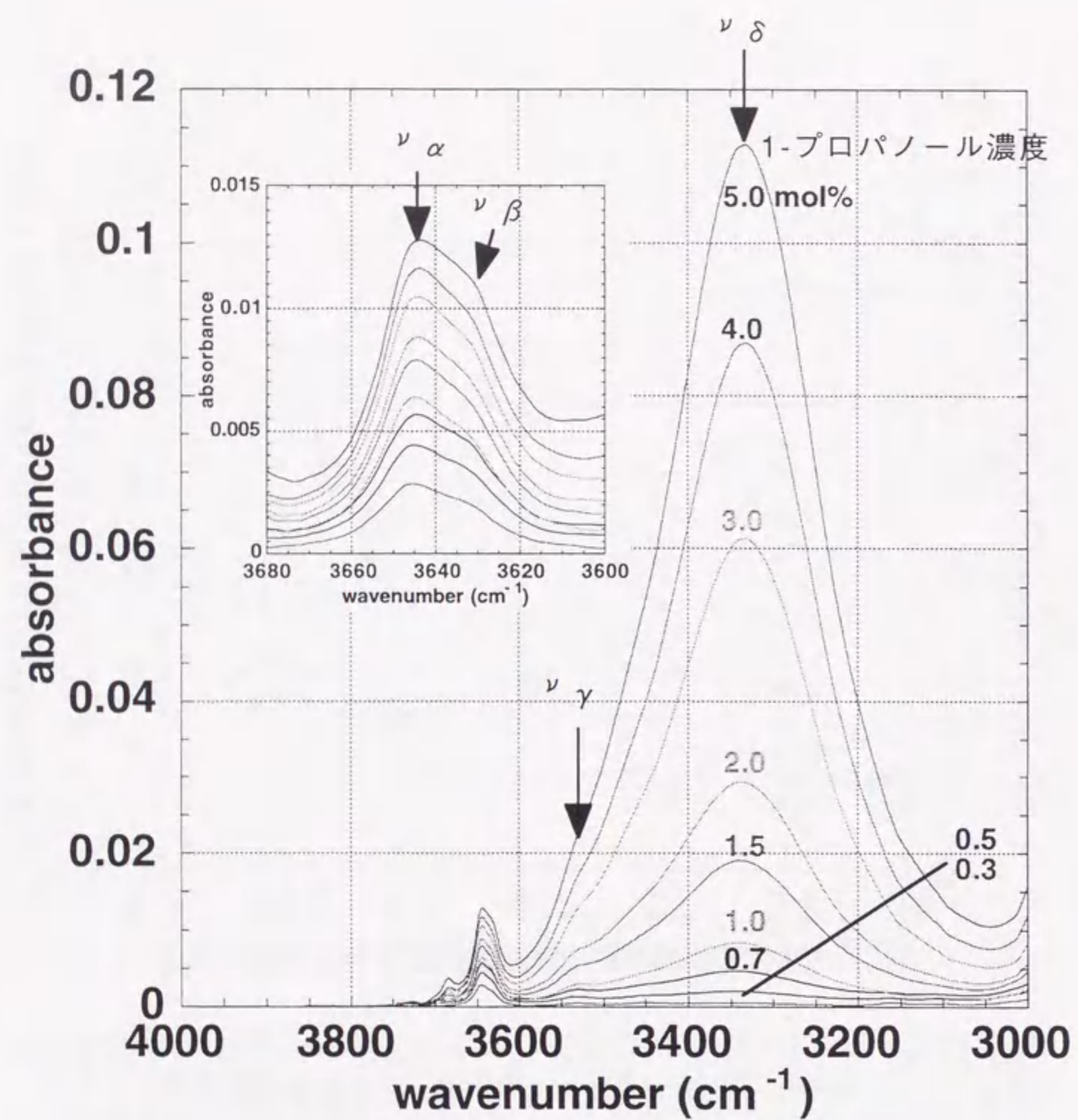


図4.3.2.5a シクロヘキサン中の1-プロパノールの赤外吸収スペクトル (1-プロパノール濃度0.3~5.0 mol%)。挿入図はfree OHの吸収付近の拡大図。バックグラウンドはシクロヘキサンのみのスペクトルを使用。

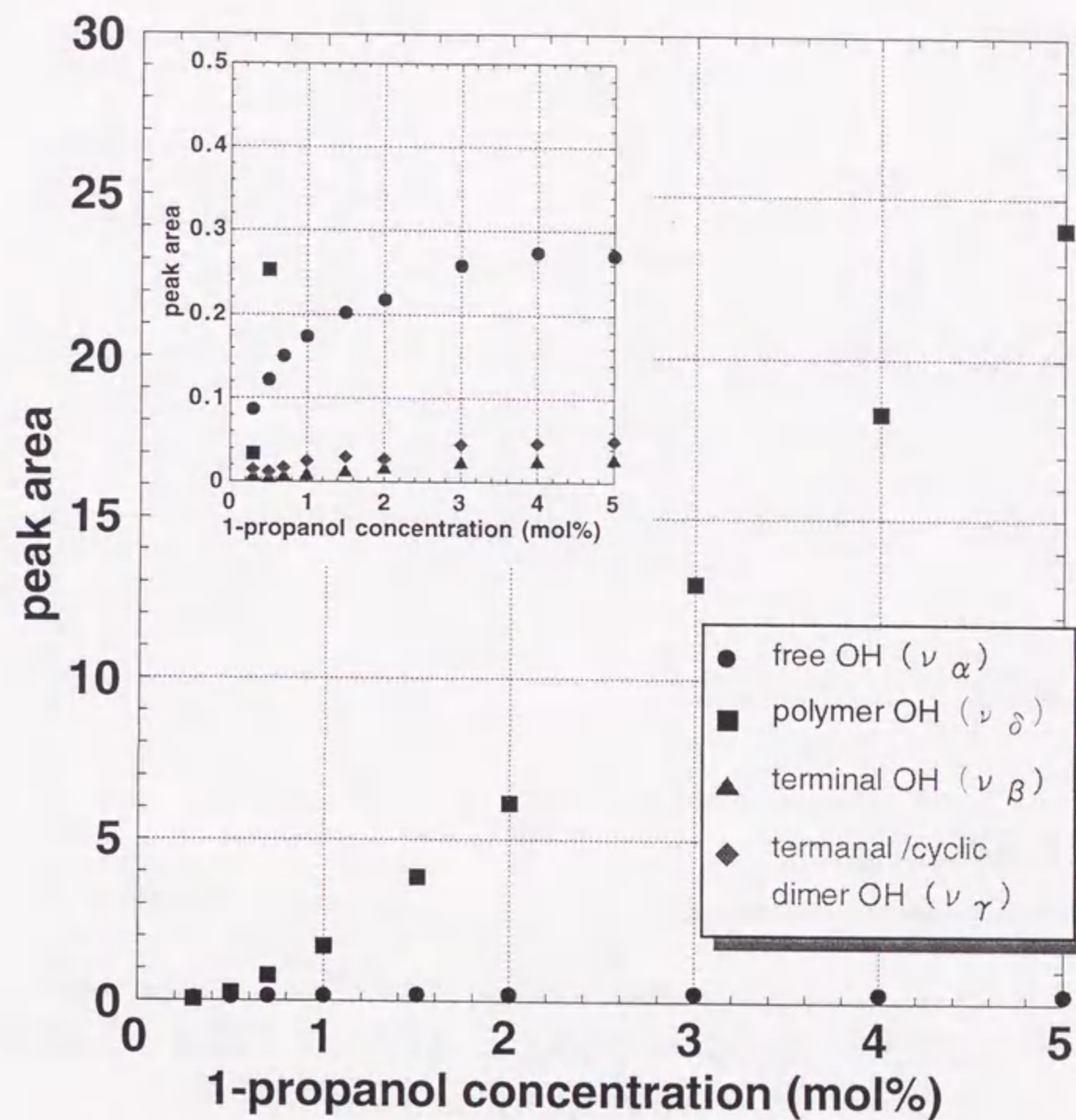


図4.3.2.5b シクロヘキサン中の1-プロパノールのfreeOH (ν_{α}) terminal OHの吸収 (ν_{β})、terminal/dimer OHの吸収 (ν_{γ})、polymer OH (ν_{δ})の吸収ピーク面積の1-プロパノール濃度依存性。

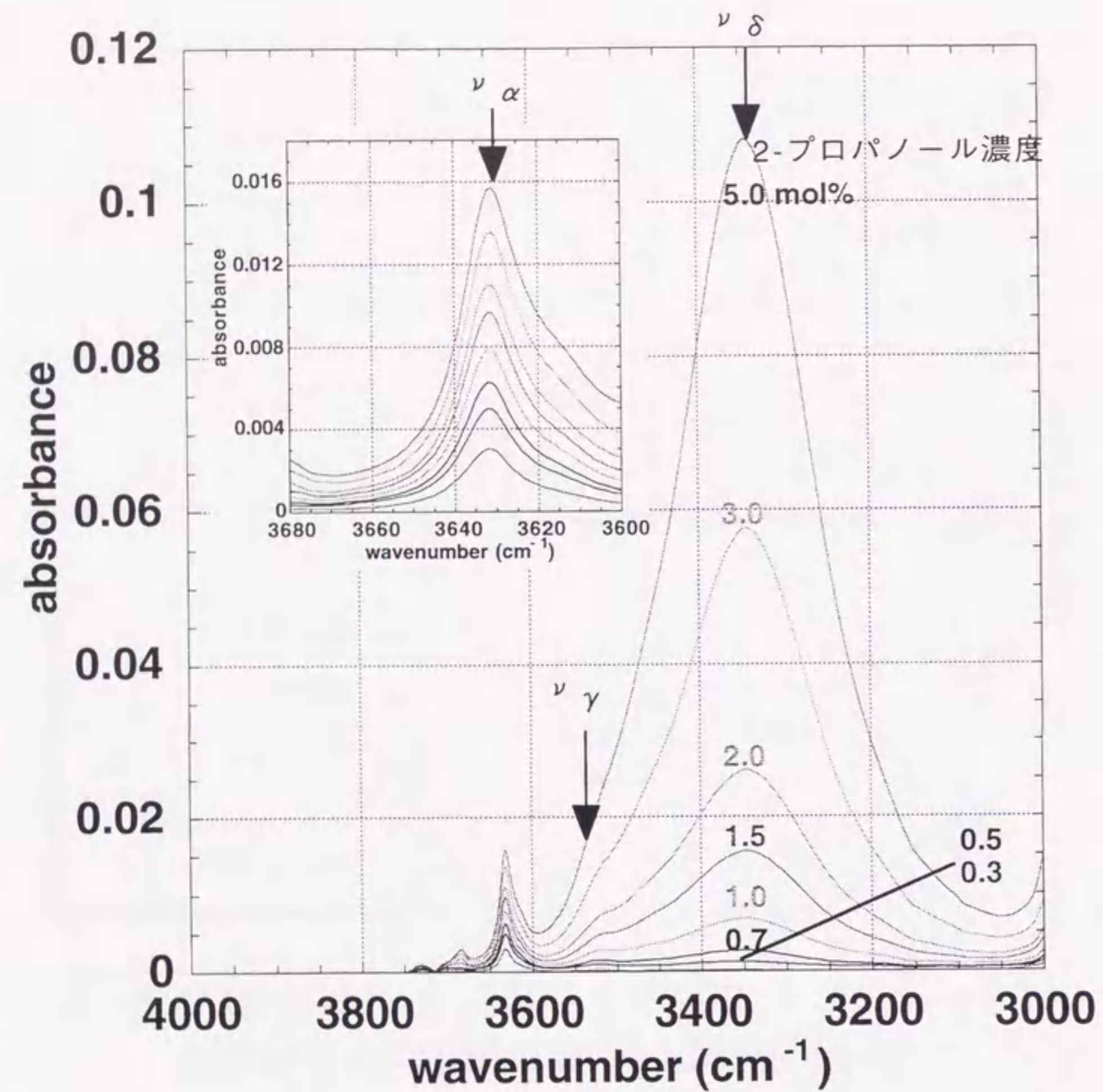


図4.4.3.2c シクロヘキサン中の2-プロパノールの赤外吸収スペクトル (2-プロパノール濃度0.3~5.0 mol%)。挿入図はfree OHの吸収付近の拡大図。バックグラウンドはシクロヘキサンのみのスペクトルを使用。

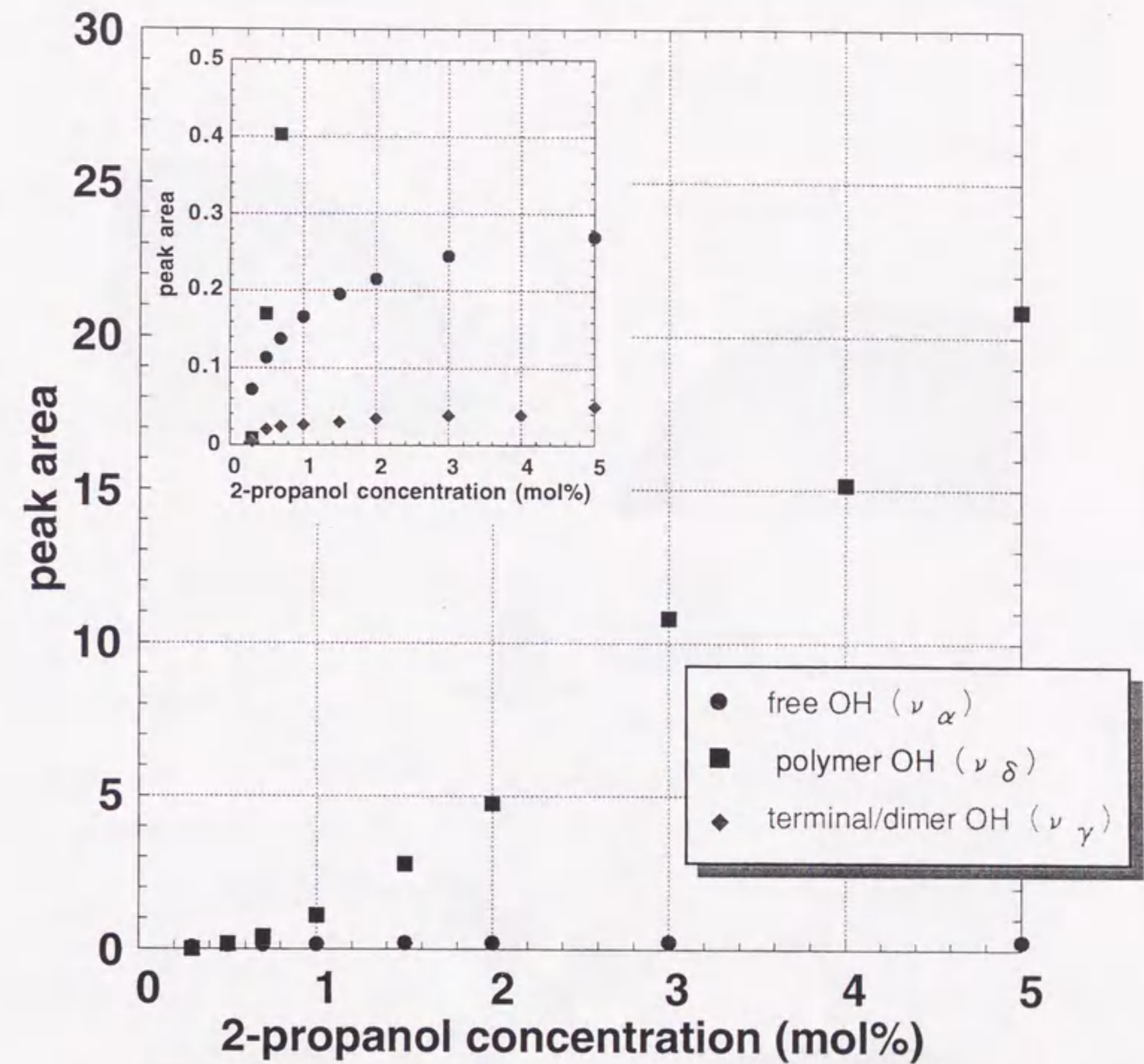


図4.3.2.5d シクロヘキサン中の2-プロパノール2成分液体中のfreeOH (ν_α) terminal OHの吸収 (ν_β)、terminal/dimer OHの吸収 (ν_γ)、polymer OH (ν_δ) の吸収ピーク面積の2-プロパノール濃度依存性。

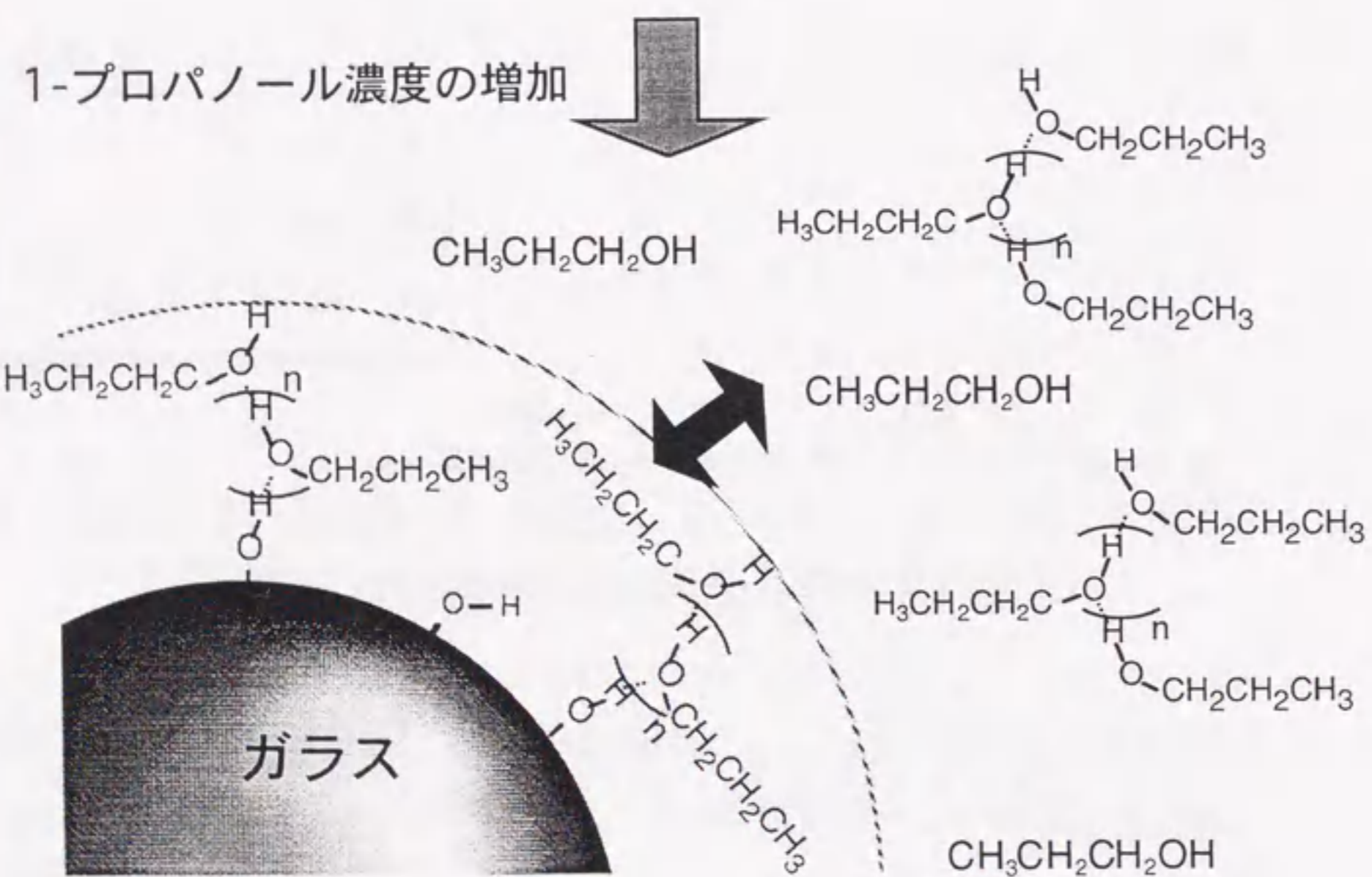
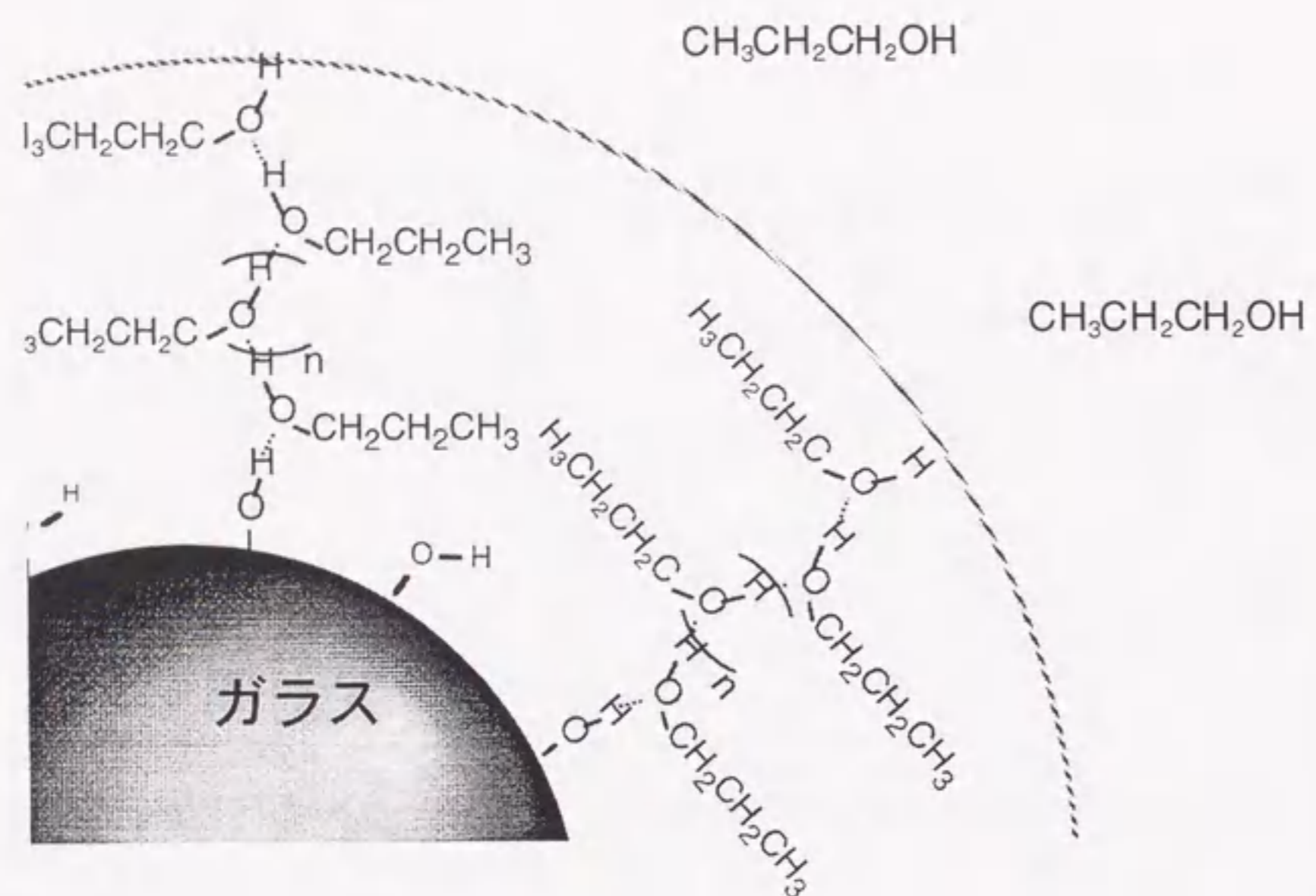
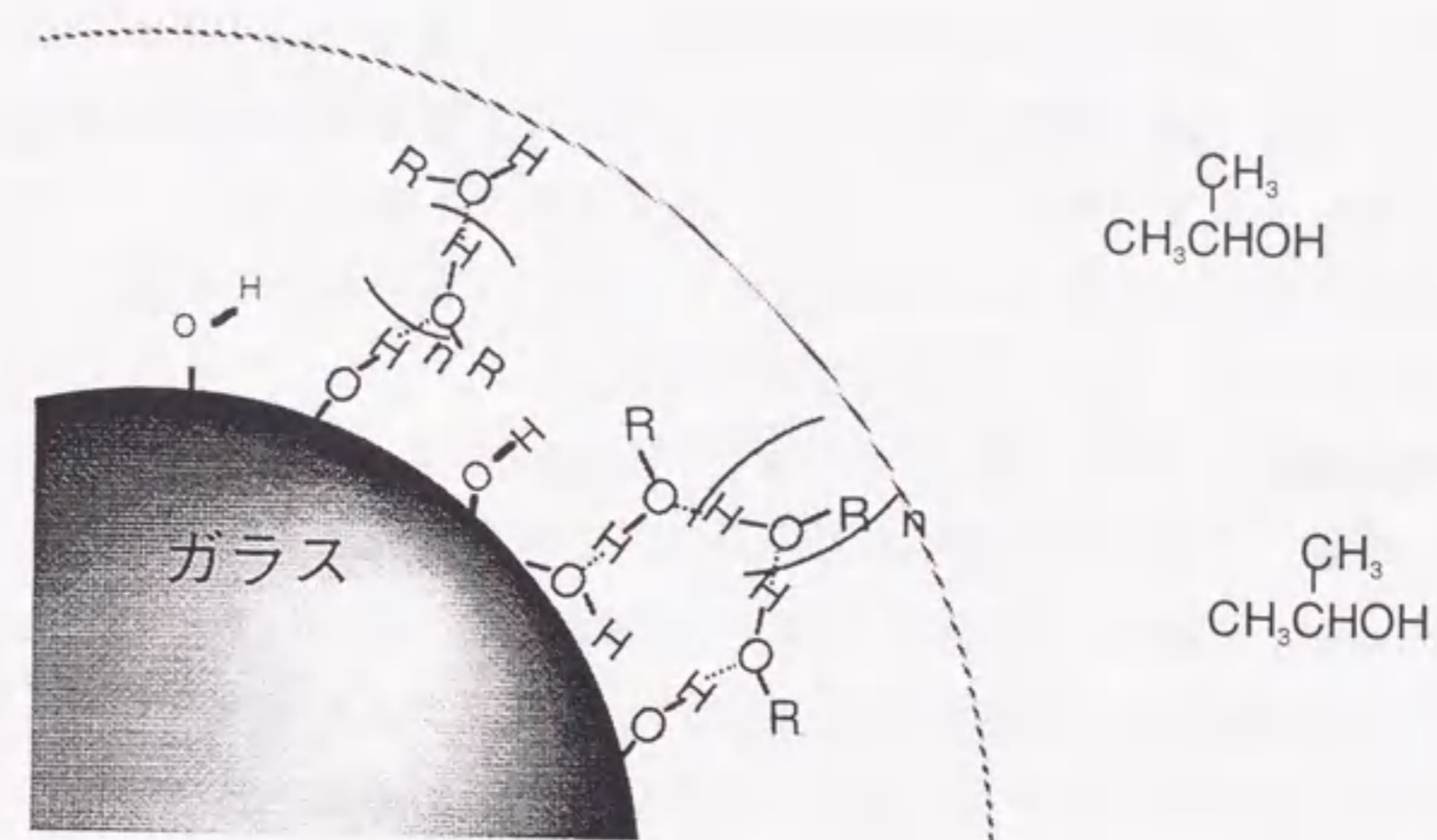


図4.3.2.6a 1-プロパノール吸着層の模式図



2-プロパノール濃度増加

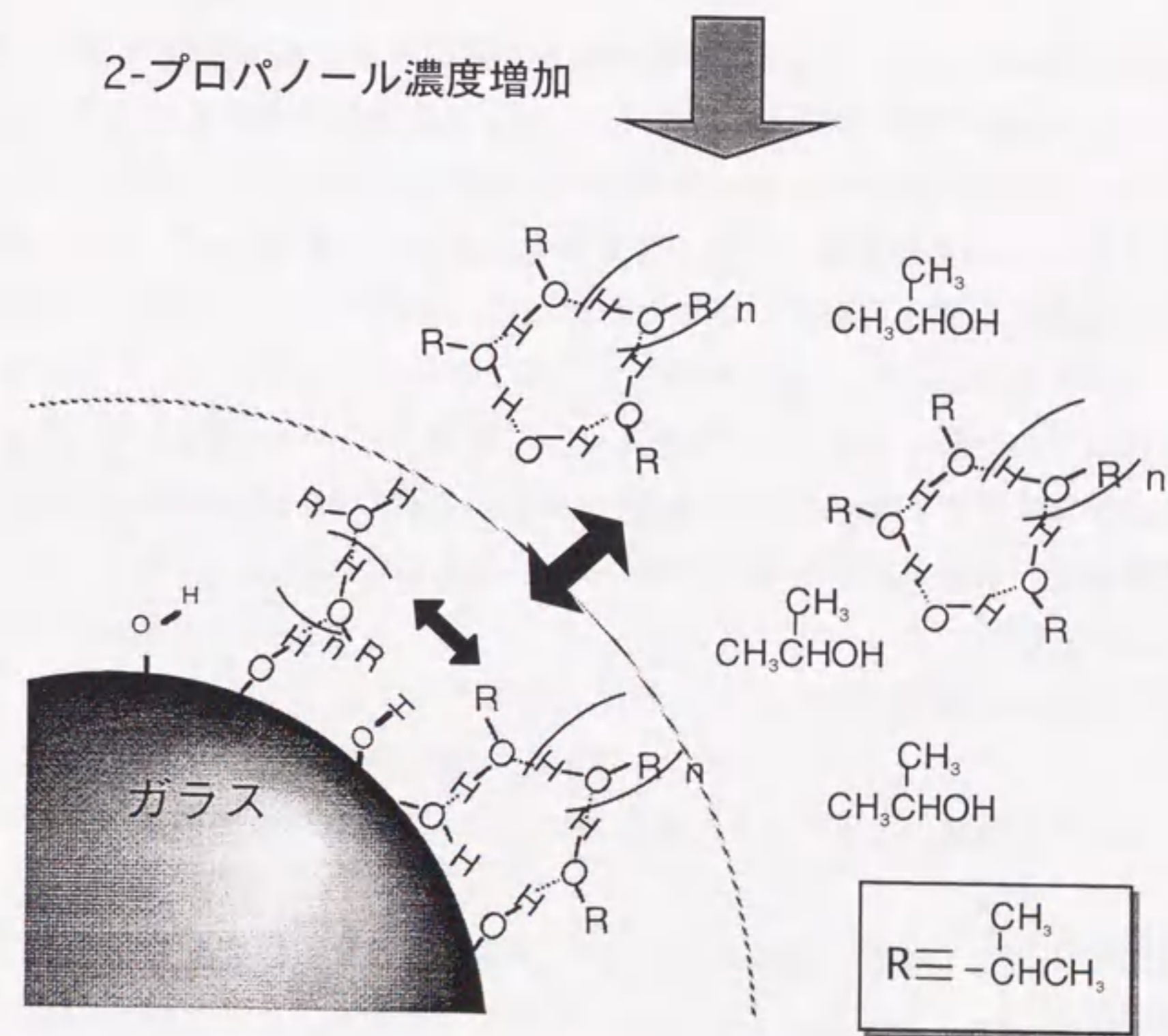


図4.3.2.6b 2-プロパノール吸着層の模式図

4.4 過去の吸着測定との比較

過去の同様の系で行われている吸着等温線測定による研究では、アルコール濃度が数 mol%以上でアルコールの吸着過剰が観測されて、吸着層の厚さは数 nm 程度かそれ以下という見積もりがなされている。また吸着層内のアルコール濃度はバルクのアルコール濃度増加に伴い、増加すると考えられている^{11,12}。この違いの原因は以下のものであると考えられる。

(i) 本研究では溶媒を（特に大量に用いるシクロヘキサン）金属 Na, Mg を用いて徹底的に脱水し、蒸留してすぐを使用した。従来の吸着等温線測定で用いられている溶媒は通常、モレキュラーシーブで脱水する程度で、それ以上の精製は行われていない。

(ii) ガラス表面を徹底的に洗浄し、測定直前に水蒸気プラズマ処理を行い、表面にシラノール基を積極的に生成した。これによりガラス表面とアルコールの親和性をより高めた。

本研究では (i), (ii) に示した溶媒の脱水、表面の親水化の効果により、アルコール濃度が 0.1 mol% 以下からガラス表面にアルコールを濃縮が起こったと考えられる。この非常に低濃度での濃縮によりガラス表面での局所的なアルコールクラスター形成が起こり、数十 nm もの吸着層が形成されたと考えられる。比較として行ったモレキュラーシーブで脱水した程度の溶媒を用いた測定では、アルコールの添加により長距離相互作用は観測されなかった。また水蒸気プラズマ処理していないガラス球を用いた吸着等温線測定の結果から求めた「仮想的な吸着層厚さ」は 5 nm 程度となった。

このように本研究と従来の報告では系は類似していても、実験条件が大きく異なり、吸着層構造が、吸着量が異なる可能性が考えられる。

4.5 本章のまとめ

シクロヘキサン-アルコール2成分液体中のガラス表面間相互作用測定と吸着等温線測定、また2成分液体の赤外スペクトルを行い、吸着現象と相互作用のメカニズムの研究を行った。

(1) シクロヘキサン-アルコール2成分液体中のガラス表面にアルコール 0.1 mol% 程度において、数 10 nm にも及ぶ長距離引力が観測された。これは吸着等温線測定の結果からガラス表面に形成されたアルコール吸着層の接触、重なりによると考えられる。さらにシクロヘキサン-アルコール2成分液体の赤外吸収スペクトル測定の結果から、この非常に厚い吸着層はガラス表面での局所的なアルコールのクラスターの形成によるものと考えられる。これは表面の親水化、溶媒の脱水・精製を徹底した効果によるものであり、また表面力測定を行うことにより初めて見出された現象である。

(2) アルコール濃度増加に伴う長距離相互作用の減少から、ガラス表面での局所的なクラスター形成による吸着層の構造は、僅かなアルコールの濃度増加により大きく変化することが見出された。吸着等温線、赤外吸収スペクトル測定の結果との検討より、これはバルク中にも会合体が形成され、吸着層-バルク間のアルコールの運動性が増加することにより、ガラス表面のアルコールのクラスターの構造化が乱されるためと考えられる。

(3) 2-プロパノールの場合には相互作用の到達範囲は 10 nm 以下で、メタノール・エタノール・1-プロパノールの場合と比較して非常に小さい値となった。2成分液体の赤外吸収スペクトル測定の結果から、2-プロパノールは環状クラスター構造を形成する傾向が強いことが分かった。よってガラス表面でのアルコールの構造が伸びにくいため相互作用は他のアルコール程は長距離に及ばないと考えられる。このようにアルコールの種類による吸着層構造の違いが、相互作用の違いとして敏感に観測された。

以上の結果は表面力測定を行って初めて見出された現象である。吸着等温線でアルコールの濃縮は検出されているが、アルコールの分子の違いによる、多様な変化は全く検出されていない。これは相互作用直接測定の検出感度の高さ、情報の豊富さを示している。

参考文献

- (1) Dékány, I.; Turi, L. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *126*, 69-66.
- (2) 近藤精一; 石川達雄; 安部郁夫 吸着の科学; 丸善: 東京, 1991.
- (3) Dékány, I.; Szántó, F.; Nagy, L. G. *Prog. Colloid & Polymer Sci.* **1978**, *65*, 125-132.
- (4) 中西 香爾; Solomon, P. H.; 古舘 信夫 赤外線吸収スペクトル-定性と演習- (改訂版); 南江堂: 東京, 1993.
- (5) Kuhn, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2492-2499.
- (6) Liddle, U.; Becker, E. D. *Spectrochimica Acta* **1957**, *10*, 70-84.
- (7) Thiel, M. v.; Becker, E. D.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 95-99.
- (8) Tsubomura, H. *J. Chem. Phys.* **1955**, *24*, 927-931.
- (9) Bellamy, L. J. *Advances in Infrared Group Frequencies*; Barnes & Noble, Inc.: 1968.
- (10) Graener, H.; Ye, T. Q.; Laubereau, A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3413-3416.
- (11) Dékány, I. *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1499-1509.
- (12) Dékány, I.; Nagy, L.; Turi, L.; Király, Z.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1996**, *12*, 3709-3715.

第5章

モノマー選択吸着層のその場重合による
高分子ナノ薄膜の作製

5.1 緒言

本章では4章で行った吸着層状態の評価に基づいた新しい高分子薄膜の作製法の開発を行った。我々の行った測定によれば、シクロヘキサン中のメタノール・エタノール濃度が0.1 mol%程度では純粋なアルコールの吸着層が形成されていると考えられる。この選択吸着層をそのまま固めることが出来れば、不純物・欠陥のない、また非常に平滑な有機物ナノ薄膜が得られることになる。

そこで吸着分子としてメタノール・エタノールと同程度の分子サイズ・極性を持ち、水素結合性をもつアクリル酸を用いた。吸着層を重合開始剤AIBN (Azobisisobutyronitrile) 存在下で光重合し、高分子薄膜を調整した。表5.1にメタノール・エタノールとアクリル酸の種々の物性値を示す^{1,2}。またそれぞれの分子構造のスペースフィリングモデルを図5.1に示す。

表5.1 メタノール、エタノール、アクリル酸の種々の物性値

	メタノール	エタノール	アクリル酸
分子量	32.04	46.07	72.06
沸点 (°C), 1 atm	64.65	78.32	141.2
融点 (°C)	-97.78	-114.49	13.5
密度 (g/cm ³)	0.79142	0.7892	1.0511
屈折率	1.32840	1.36143	1.4224
誘電率	32.66	24.55	
双極子モーメント (Debye)	2.87	1.66	2.13

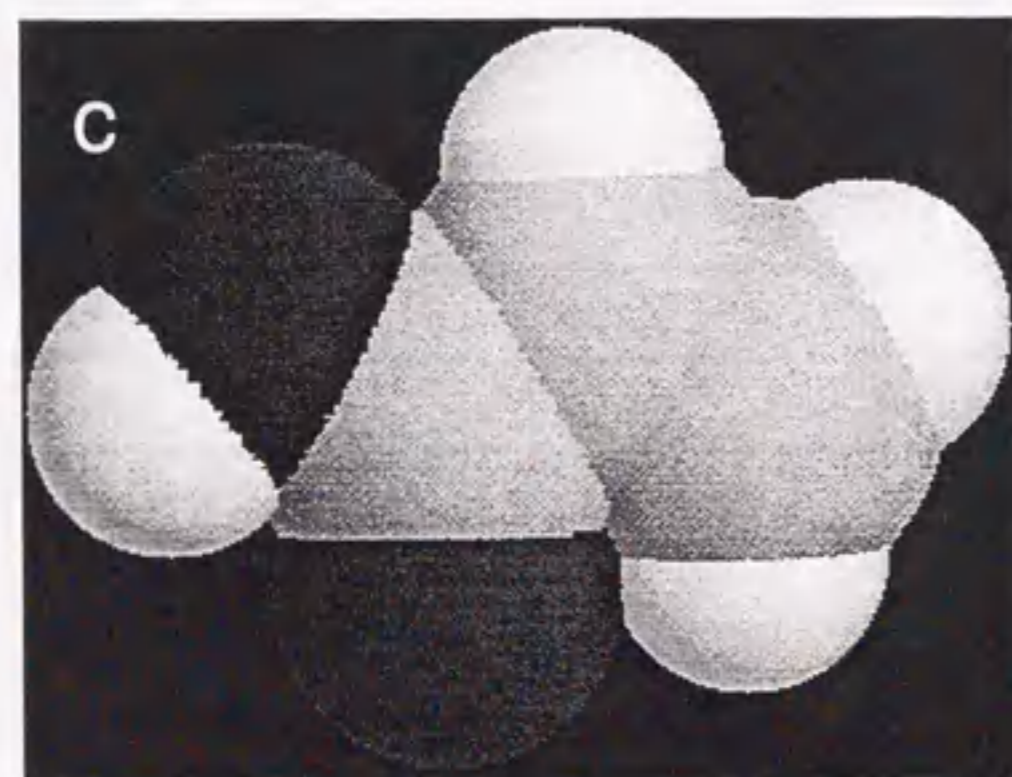
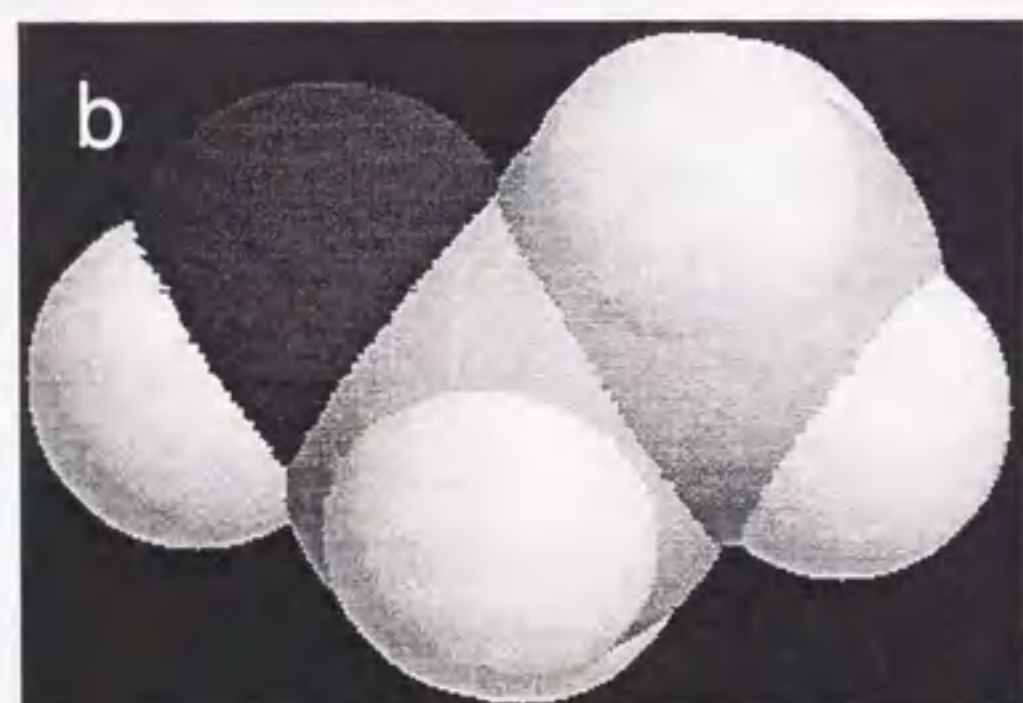
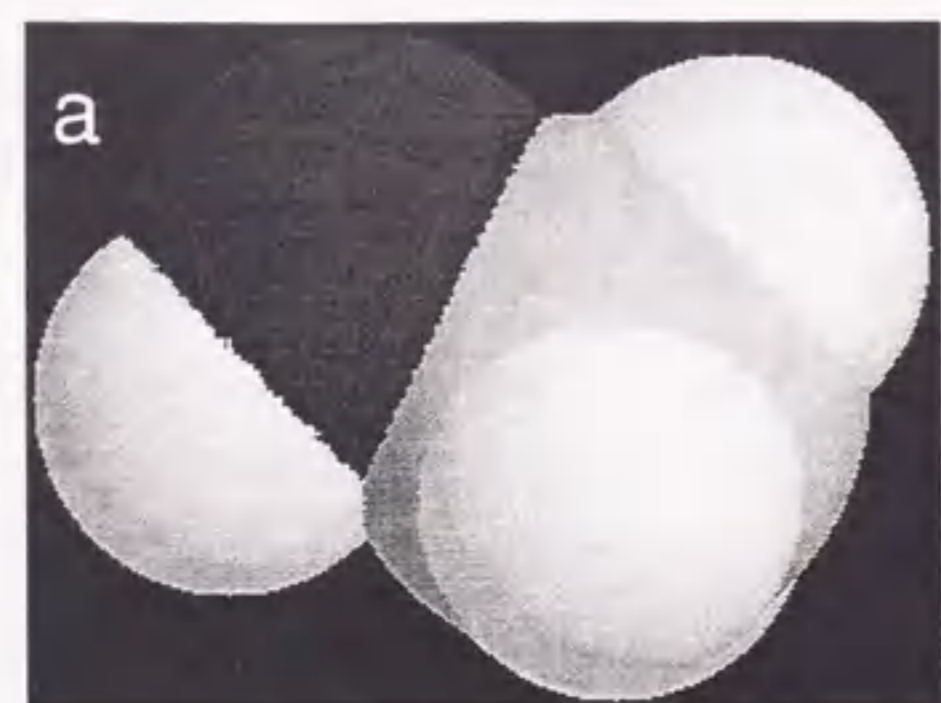


図5.1 a.メタノール, b.エタノール, c.アクリル酸分子のスペースフィリングモデル。白は水素原子、灰色は炭素原子、赤は酸素原子を表す。

5.2 実験

5.2.1 溶媒、モノマーの精製

シクロヘキサンは4.2.3節で示したのと同様に、金属Naで脱水した後、蒸留して使用した。アクリル酸 (Nacalai Tesque) は重合している分子と、重合防止剤の除去のために、減圧蒸留 (約5 mmHg, 30 °C) して使用した¹。

5.2.2 重合膜調整方法

アクリル酸の重合膜の作製法を以下に示す。まず基板は表面力測定と同じくカバーガラス (Matsunami, microcoverglass) を硫酸：過酸化水素=4：1 (v/v) 中に1 h浸して有機物を除去した後、超純水で十分にゆすぎ乾燥させた。このガラス基板を3.2.3節に示した水蒸気プラズマ処理を行い、処理後すぐに脱水蒸量済みのシクロヘキサン中に移した。ここに精製したアクリル酸を加えて所定の濃度に調製する。これをよく攪拌した後、1 h静置して吸着平衡をまった。シクロヘキサン-アルコール中での表面力測定では測定溶液の注入後10~15分以内に吸着層形成による相互作用の変化 (長距離相互作用の出現) が観測されており、それ以降の時間経過による変化は観測されていない。よって1 hの静置により十分に吸着平衡に達していると考えられる。次に重合開始剤としてAIBN (Azobis-isobutyronitrile) をモノマーの1/1000となる量だけ添加し、Hgランプによる紫外線の照射を行い吸着層をそのまま重合させた³。所定の時間Hgランプの照射を行った後カバーガラスを取り出して乾燥させた。

5.2.3 重合条件の設定

重合条件として変えたのは主にアクリル酸の濃度、Hgランプの照射時間の二つのパラメーターである。アクリル酸の濃度は4章で行った吸着層状態の評価に基づいて設定した。図5.2.3に吸着層のモデルと重合条件設定の対応図を示す。吸着層の状態が異なると考えられる0.1 mol%, 1.0 mol%, 2.0 mol%の3つの濃度でアクリル酸を吸着させて重合を行った。それぞれの濃度で得られた高分子重合膜の違いを比較することにより、吸着層状態の評価の妥当性を検討出来ると考えられる。またバルク中からの拡散による影響を検討するために、Hgランプの照射時間 (以後は反応時間と略す) は0~3 hの範囲で変えて重合を行った。

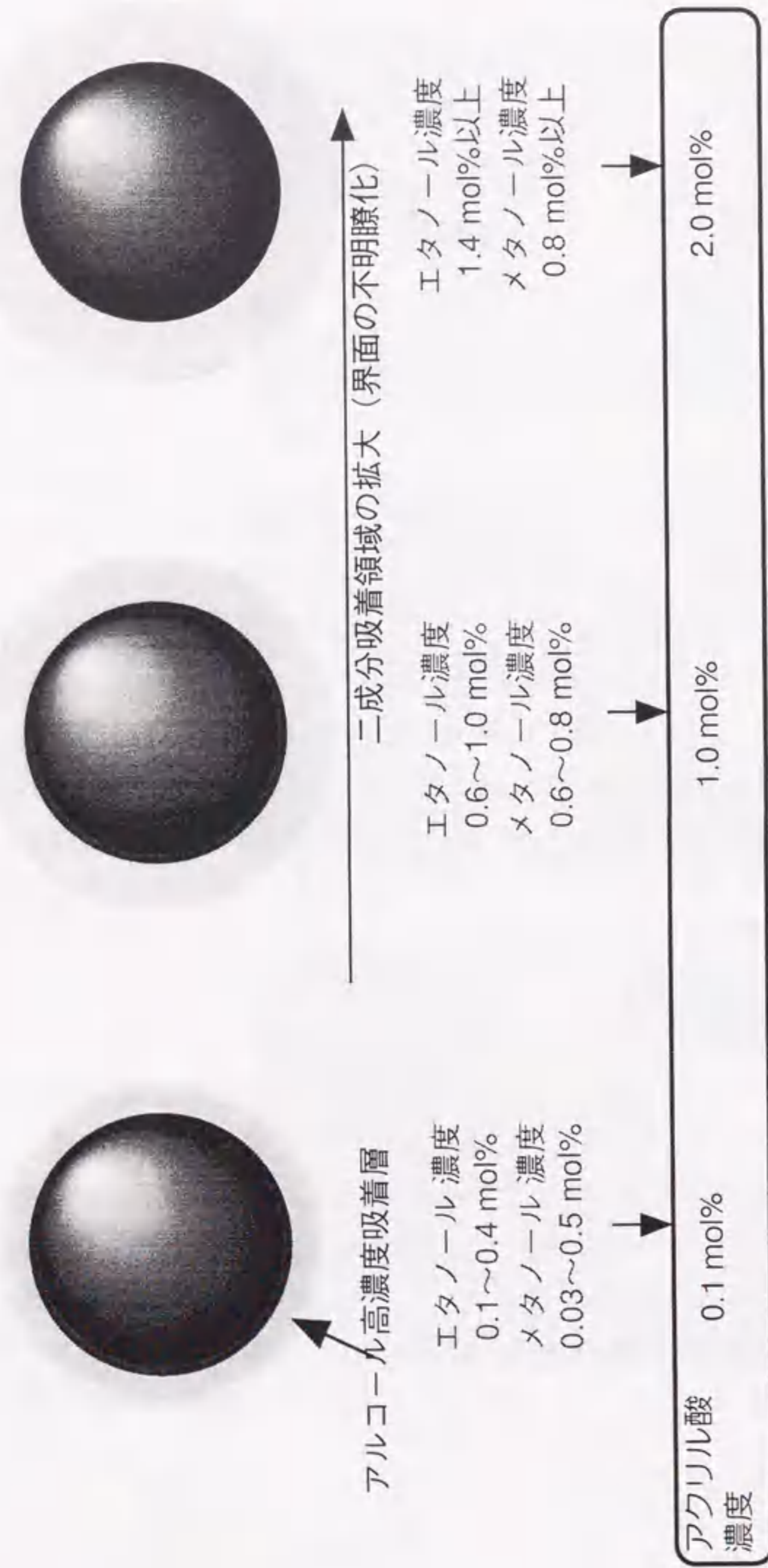


図5.2.3 アルコールの吸着層状態の評価と、アクリル酸の重合条件の対応。

5.2.4 重合表面の評価法

原子間力顕微鏡 (AFM) でのイメージングより表面の形態観察を行った。AFMによるイメージングは大気中でコンタクトモードで行った。カンチレバーはOLYMPUS Opt. Co. LTD., Micro cantilever OMCL-TR400PS-2のバネ定数0.09 N/mのものを用いた。

5.3 結果及び考察

5.3.1 アクリル酸濃度0.1 mol%中でのその場重合表面のAFM観察

図5.3.1aにアクリル酸0.1 mol%, 反応時間20 minで得られた重合表面のAFM像を示す。1×1 μm²の範囲内で表面の最高低差は1.5 nm以下で非常に平滑である。この平滑さは3×3 μm²の範囲内においても同程度である。またLB膜に見られるような欠陥は見られていない。ただしこの平滑さは基板として用いたガラス表面とほぼ同じであり、表面の形態観察からだけでは重合膜が形成されているかどうかは判別できない。そこでバネ定数が0.75 N/mの硬いカンチレバーを用いて、重合表面上に数100 nNの負荷をかけながらスキャンを行い (スクラッチ) を行い、表面の凹凸の変化を観察した。重合表面を50×50 nm²の範囲を300 nN程度の負荷をかけてスクラッチした後の表面のイメージング像を図5.3.1bに示す。スクラッチした場所に、サイズ100×100 nm²、最深部の6~8 nmの穴の形成が観察された。スクラッチ範囲より穴のサイズが大きいのには探針先端のサイズによると考えられる。同様のスクラッチをガラス表面に行ったところ表面形状の変化は観察されなかった。よって図5.3.1aに示したAFM像は非常に平滑に形成されたアクリル酸重合膜表面であると考えられる。図5.3.1c, 図5.3.1dにそれぞれ反応時間を40 min, 60 minとして得られたアクリル酸重合表面のAFM像を示す。反応時間が長くなるにつれて表面には部分的に凸部が形成されはじめている。凸部が形成されていない領域の凹凸はほとんど変化していない。また40 min反応と60 min反応で形成された凸部の数とサイズは大きくは変化していないことから、20 minで形成された重合表面は元々の吸着層状態を反映していると考えられる。

5.3.2 アクリル酸濃度1.0 mol%中でのその場重合表面のAFM観察

図5.3.2aにアクリル酸1.0 mol%, 反応時間20 minで得られた表面のAFM像を示す。0.1 mol%中で20 min反応させて得られた表面と比較して明らかに表面の凹凸は大きく、円形の凹部 (直径20~30 nm, 深さ2~3 nm) が多数観測された。図5.3.2bに反応時間40

minで得られた表面のAFM像を示す。20 minよりさらに凹凸が増大し、直径約100 nm、高さ約5 nmの凸部が多数形成されているのが観測された。この条件ではバルク中に存在するアクリル酸の濃度が0.1 mol%と比較して高いため、バルクからの拡散により吸着する分子が多く経時変化により凹凸が大きく変化していると考えられる。さらに反応時間を長くすることにより、凸部の数密度が次第に高くなるのが観測された。このときに凸部のサイズは変化せず、新たに形成される凸部のサイズもほぼ揃っている。図5.3.2cに反応時間180 minで得られた表面のAFM像を示す。ここでaは $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ の範囲で深さ約30 nmの穴(凹部)が二ヶ所観測されているが、このような穴の部分は非常に少なく $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ 中で2ヶ所程度しか観測されていない。図5.3.2dに図5.3.2cの穴のない部分を拡大図を示す。穴の部分以外の領域では数 μm^2 の範囲で最高低差は1.0 nm程度で、アクリル酸0.1 mol%で20 min反応して得られた表面と同等の平滑さであった。この平滑な表面は図5.3.2bで観測されたサイズの揃った凸部が表面全体を埋め尽くすことにより得られたと考えられる。アクリル酸濃度1.0 mol%では反応時間をうまく調節することにより、厚さの異なる平滑な重合膜を得ることも可能と考えられる。

5.3.3 アクリル酸濃度2.0 mol%中でのその場重合表面のAFM観察

図5.3.3aにアクリル酸2.0 mol%、反応時間20 minで得られた表面のAFM像を示す。サイズが揃っていない凸部が多数形成、また1.0 mol%の場合と同様に直径20~30 nm、深さ2~3 nmの凹部の形成が観測された。図5.3.3bに反応時間40 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像で20 min反応したものと比較して凸部のサイズの増大が観測された。アクリル酸濃度1.0 mol%と比較して形成される凸部の大きさは一定せずに非常に大きなものも観測された。また時間経過によるサイズの増大も観測された。この条件では反応時間を60, 180 minとさらに長くして重合表面を調製して、表面の観察を行ったが、再び平滑な表面となる条件は得られなかった。これは拡散により形成される凸部のサイズが一定でないためと考えられる。

5.3.4 吸着層モデルとの対応の検討

アクリル酸重合表面のAFM像より $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域中の最高低差をそれぞれの条件につき約10画面について求め平均を取り、アクリル酸の濃度と反応時間についてプロットしたものを図5.3.4に示す。アクリル酸0.1 mol%では反応時間20, 40, 60 minで表面の凹凸は大きく変化していない。これよりアクリル酸0.1 mol%、反応時間20 minで得られた重合膜は、反応開始前に形成されていたアクリル酸モノマーの吸着層の重合によるもので、吸着層状態を反映していると考えられる。この条件で得られた重合膜は数 μm^2 の

範囲で最高低差が1.5 nm以下と非常に平滑である。吸着層モデルからは0.1 mol%では非常に高濃度の吸着層が形成されていると考えられる。この場合、重合の際の分子の移動は僅かで重合膜は欠陥がなく、平滑な表面が得られると予想され、これはAFM観察の結果と非常によく対応している。アクリル酸1.0 mol%では反応時間20 minで表面の凹凸は約8 nmと0.1 mol%より明らかに大きく、表面には円形の凹部も観測されている。吸着層モデルからは1.0 mol%では構造化している吸着層の厚さは減少し、2成分吸着層が拡大が起こっていると考えられる。この場合には、重合の際に分子の移動がおこり重合膜は不均一となると考えられる。これはAFM観察の結果とよく対応している。アクリル酸2.0 mol%では反応時間20 minで表面の凹凸は約10 nmとさらに大きく、1.0 mol%の場合と同様に円形の凸部も観測されている。吸着層モデルからは2.0 mol%では構造化している吸着層はほとんど消えて、2成分吸着層がさらに拡大していると考えられる。この場合には、1.0 mol%よりさらに重合膜は不均一となると考えられる。これはAFM観察の結果とよく対応している。このように反応時間20 minで得られた重合膜のAFM観察結果は、吸着層モデルから予想される重合膜の形態とよく対応しており、吸着層モデルの妥当性が間接的に示された。

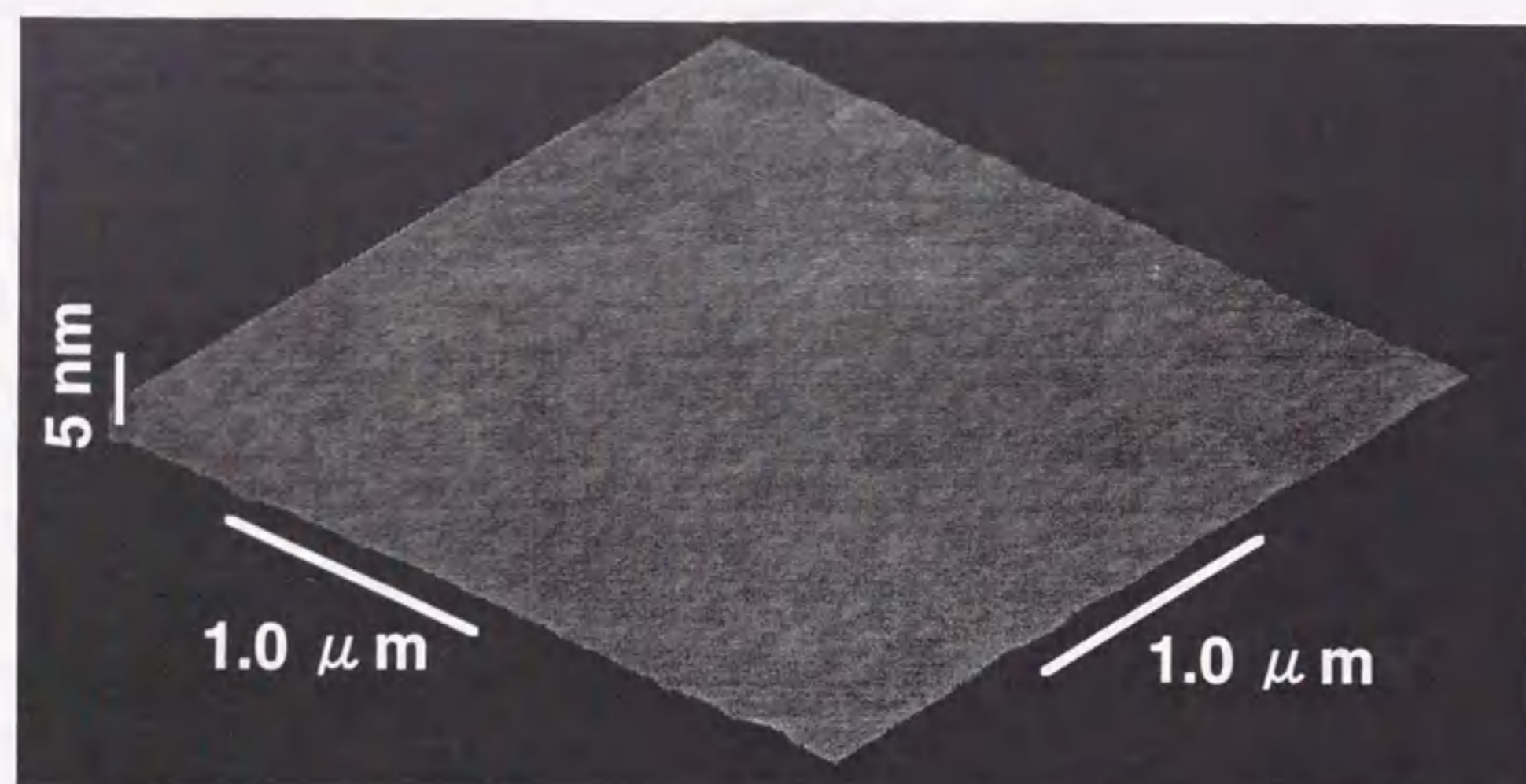


図5.3.1a a.アクリル酸 0.1 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間20 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。最高低差は1.5 nm以下。

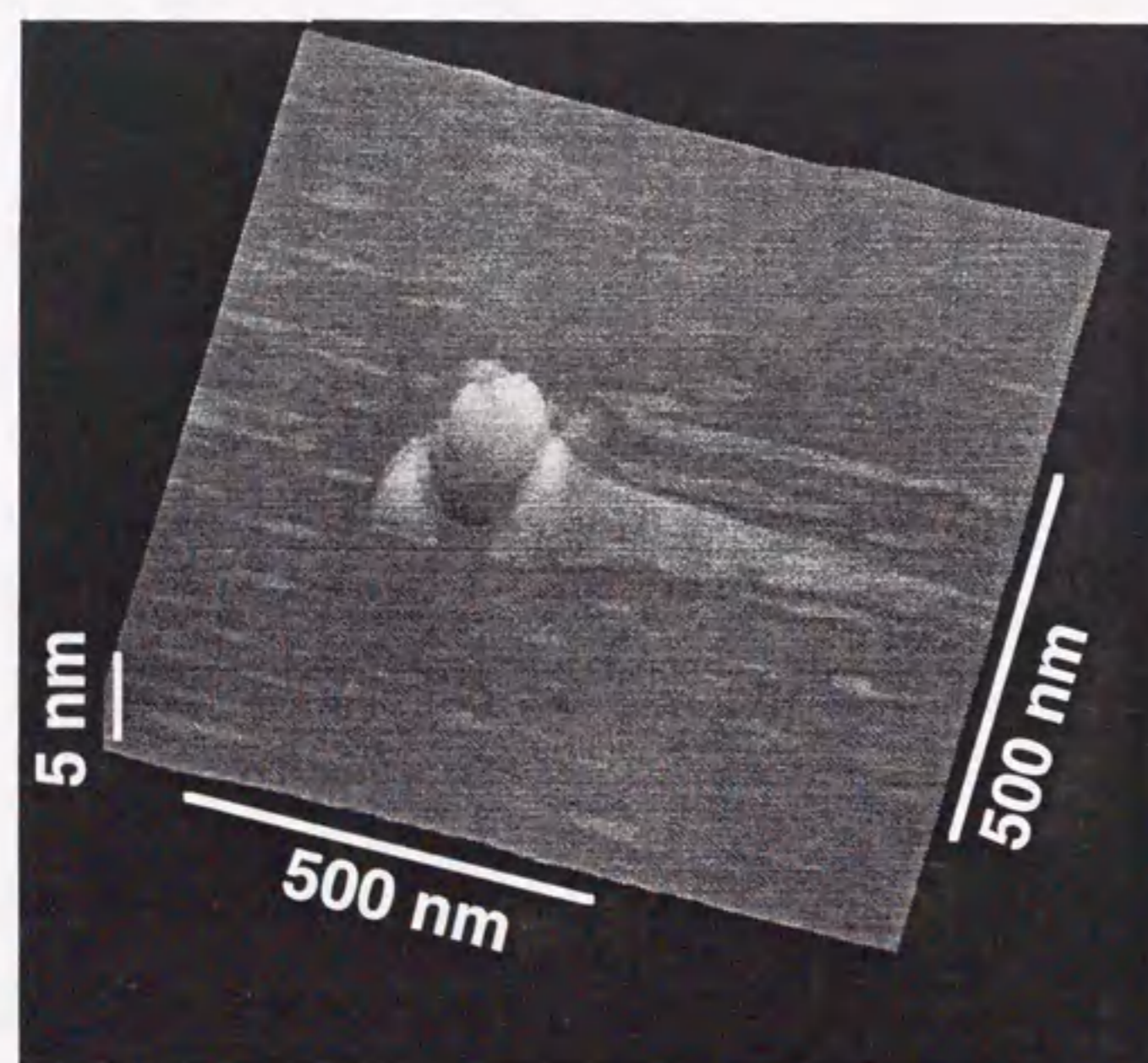


図5.3.1b a.アクリル酸 0.1 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間20 minにより得られたアクリル酸重合表面を約300 nNの負荷をかけて50 x 50 nm²の範囲スクラッチした後のAFM像。6~8 nmの深さの穴が形成された。のAFM像。

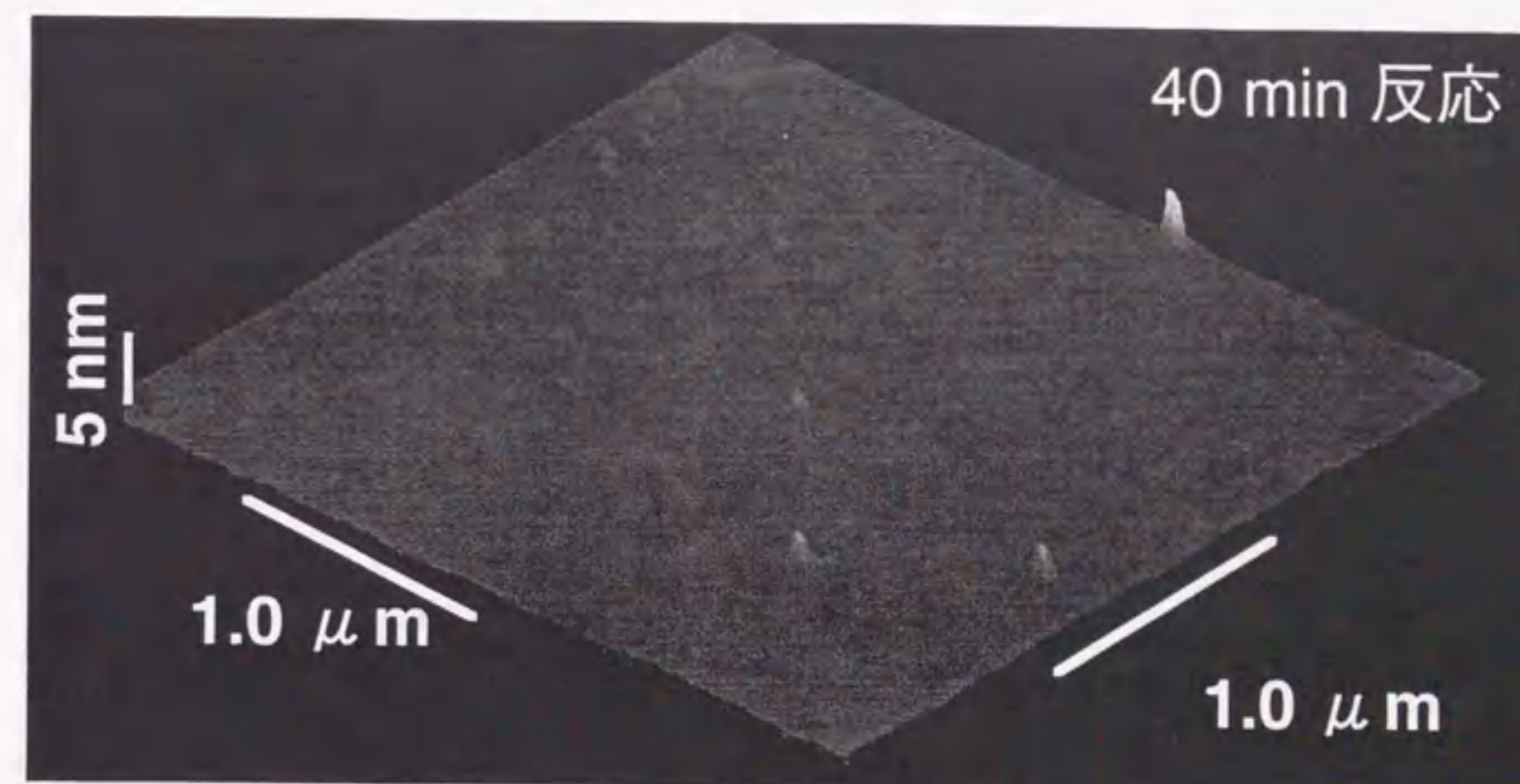


図5.3.1c アクリル酸 0.1 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間40 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。

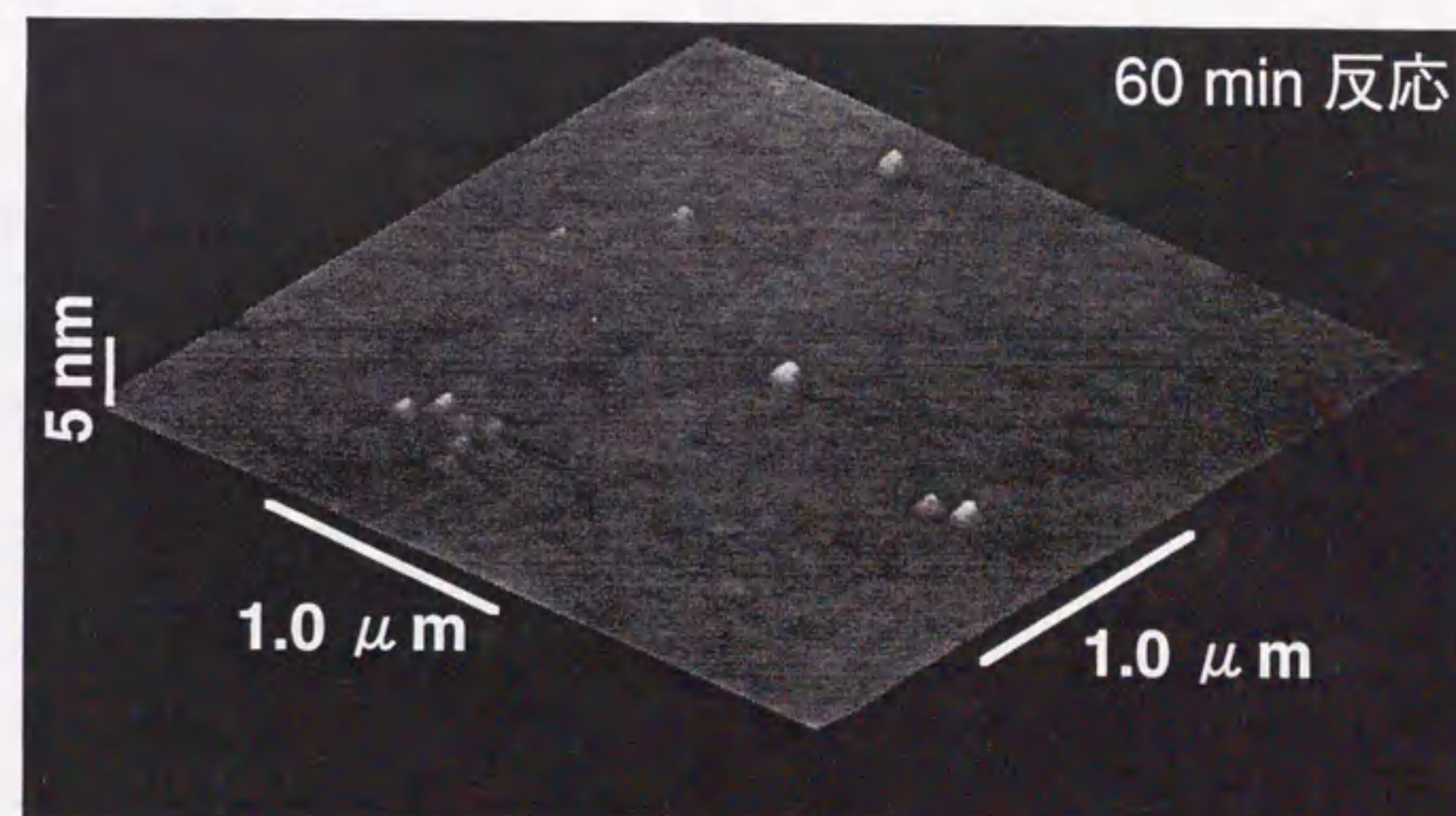


図5.3.1d アクリル酸 0.1 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間60 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。

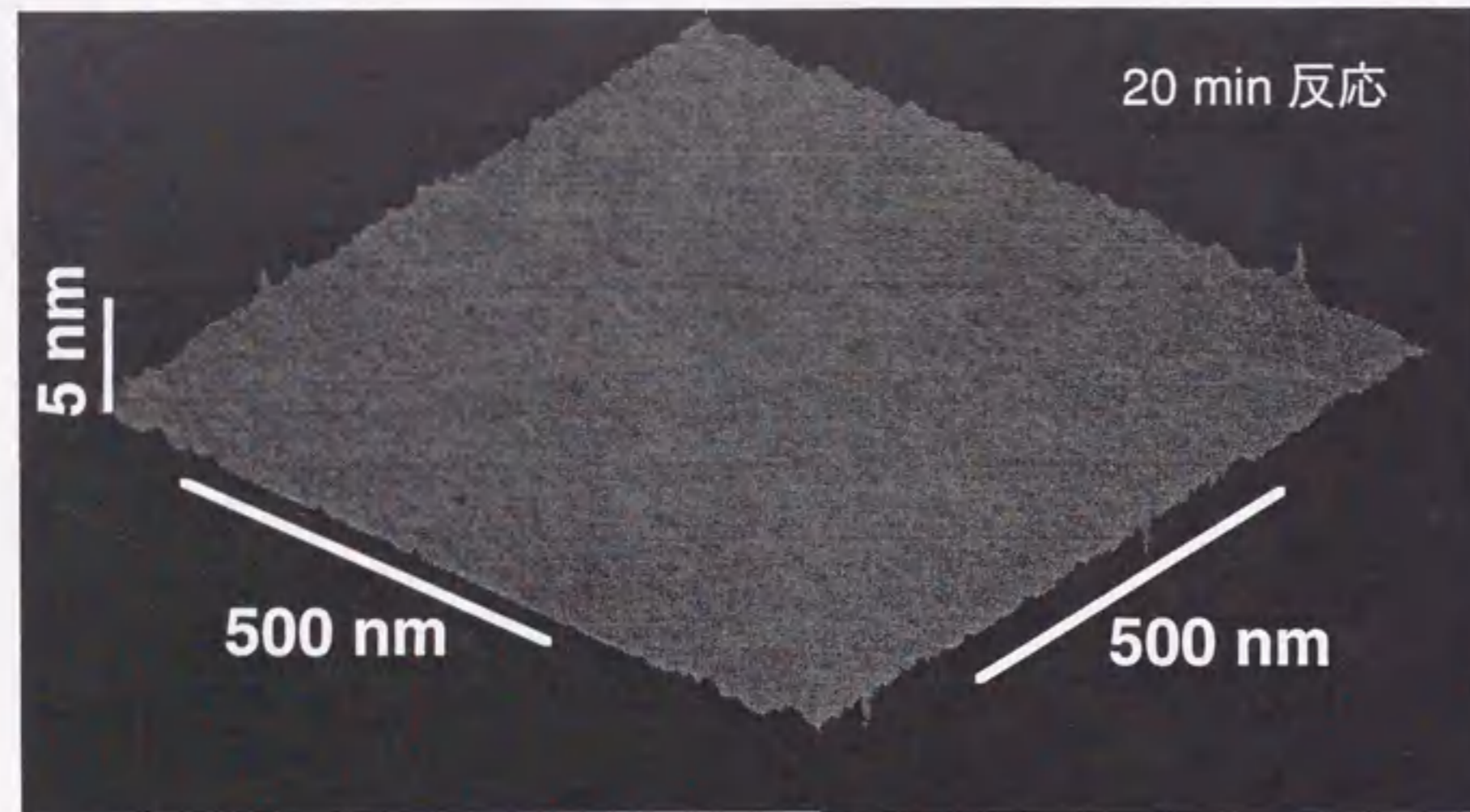


図5.3.2a アクリル酸 1.0 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間20 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。円形の凹部（直径20~30 nm, 深さ2~3 nm）が観測された。

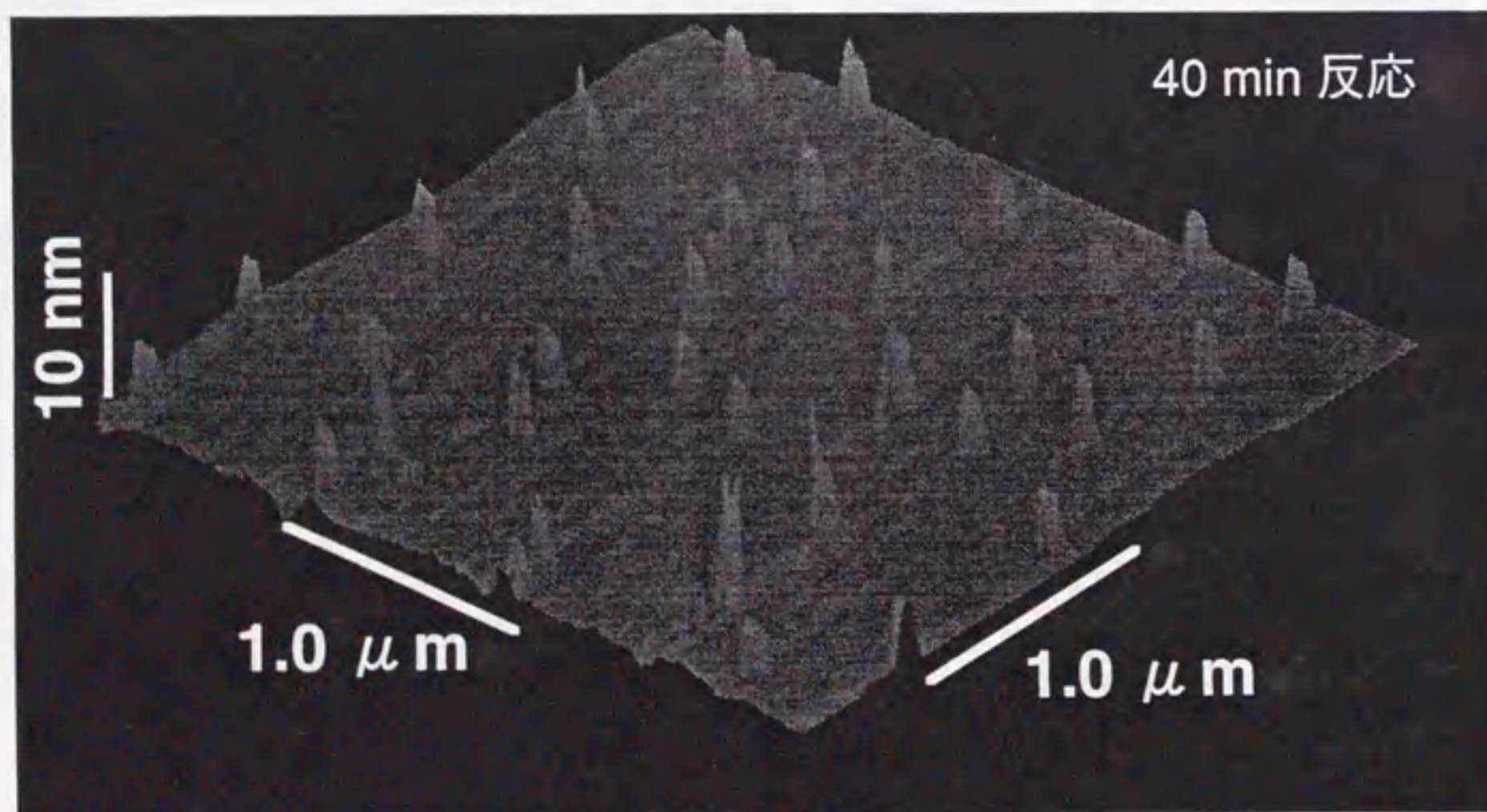


図5.3.2b アクリル酸 1.0 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間40 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。凸部の数密度, サイズの増加(直径約100 nm, 高さ約5 nm)が観測された。

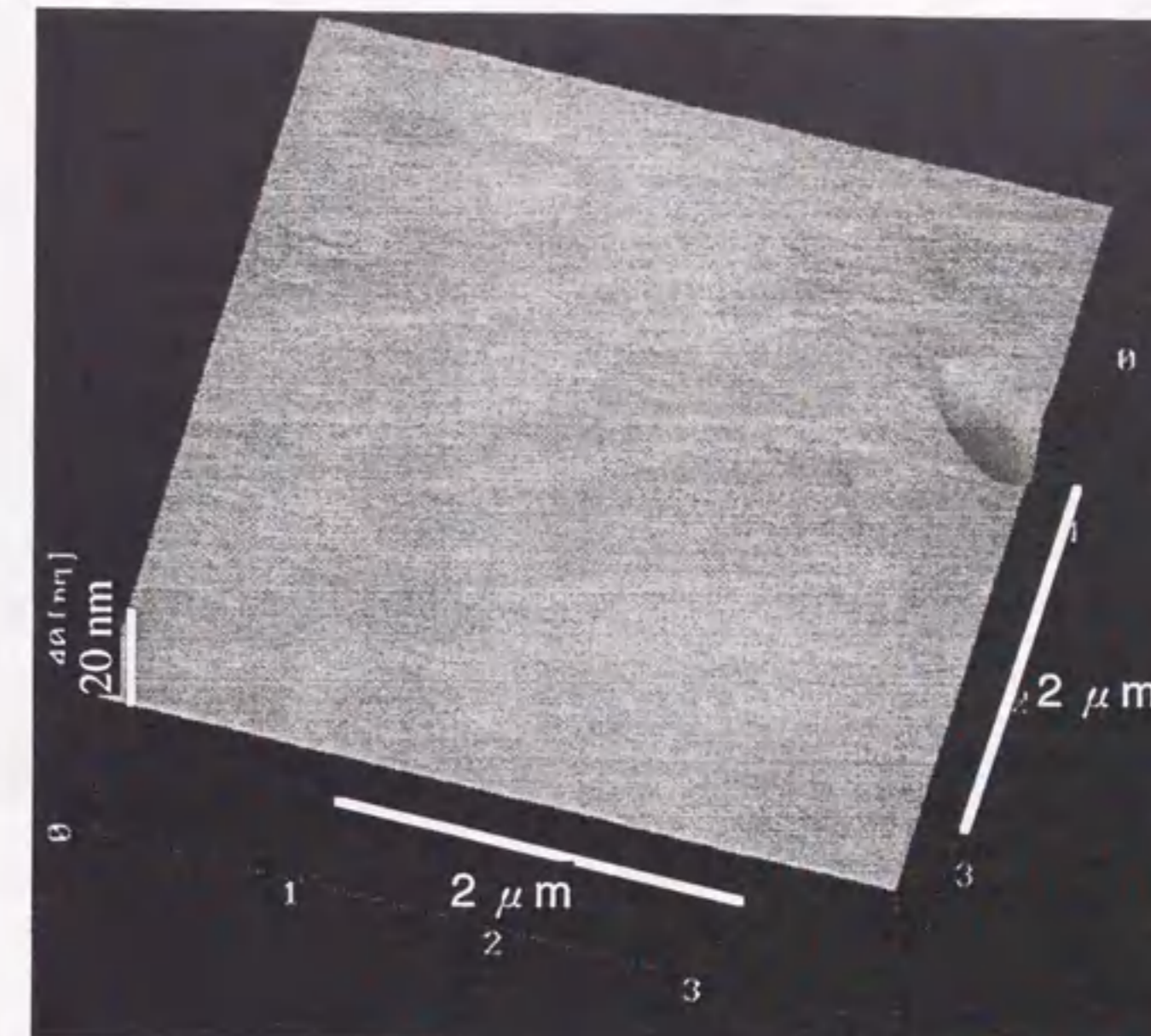


図5.3.2c アクリル酸 1.0 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間180 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。観察された穴の深さは約30 nm。

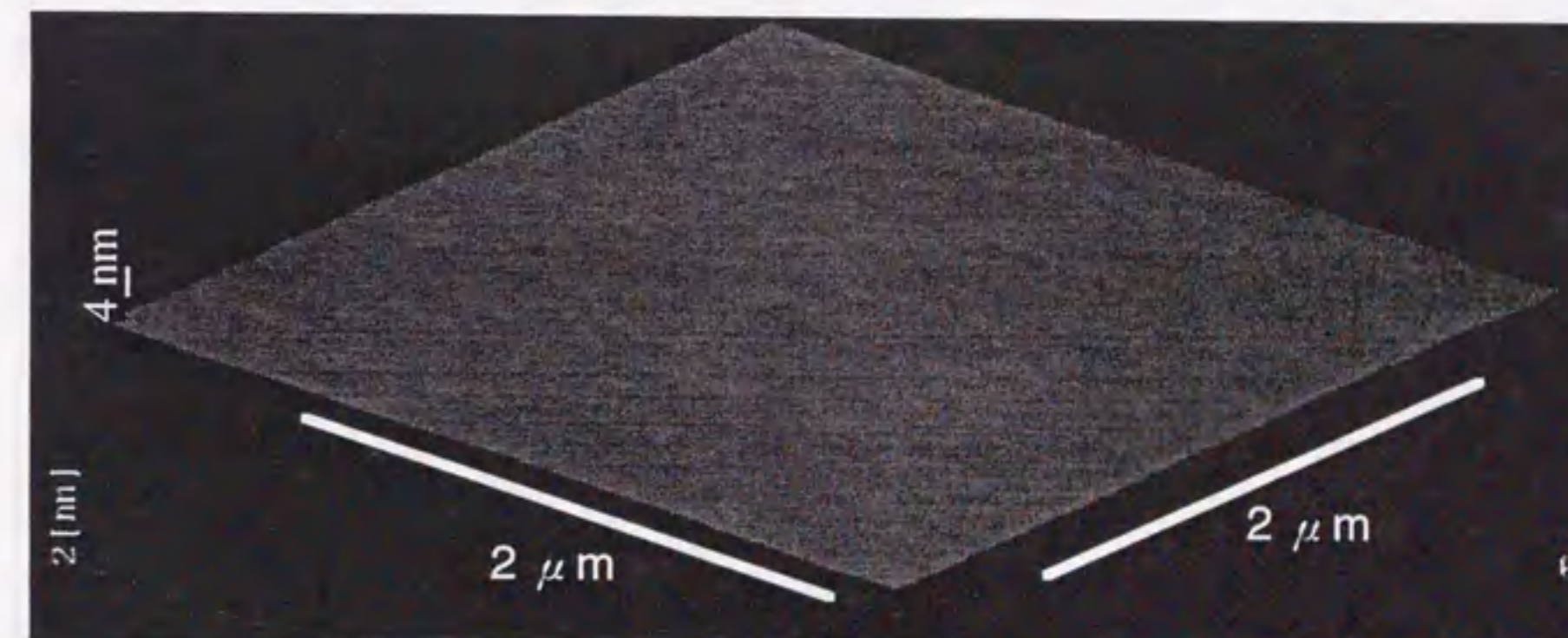


図5.3.2d 図5.3.2.cの平滑な領域の拡大図。欠陥のない場所では数 μm^2 の範囲で非常に平滑。

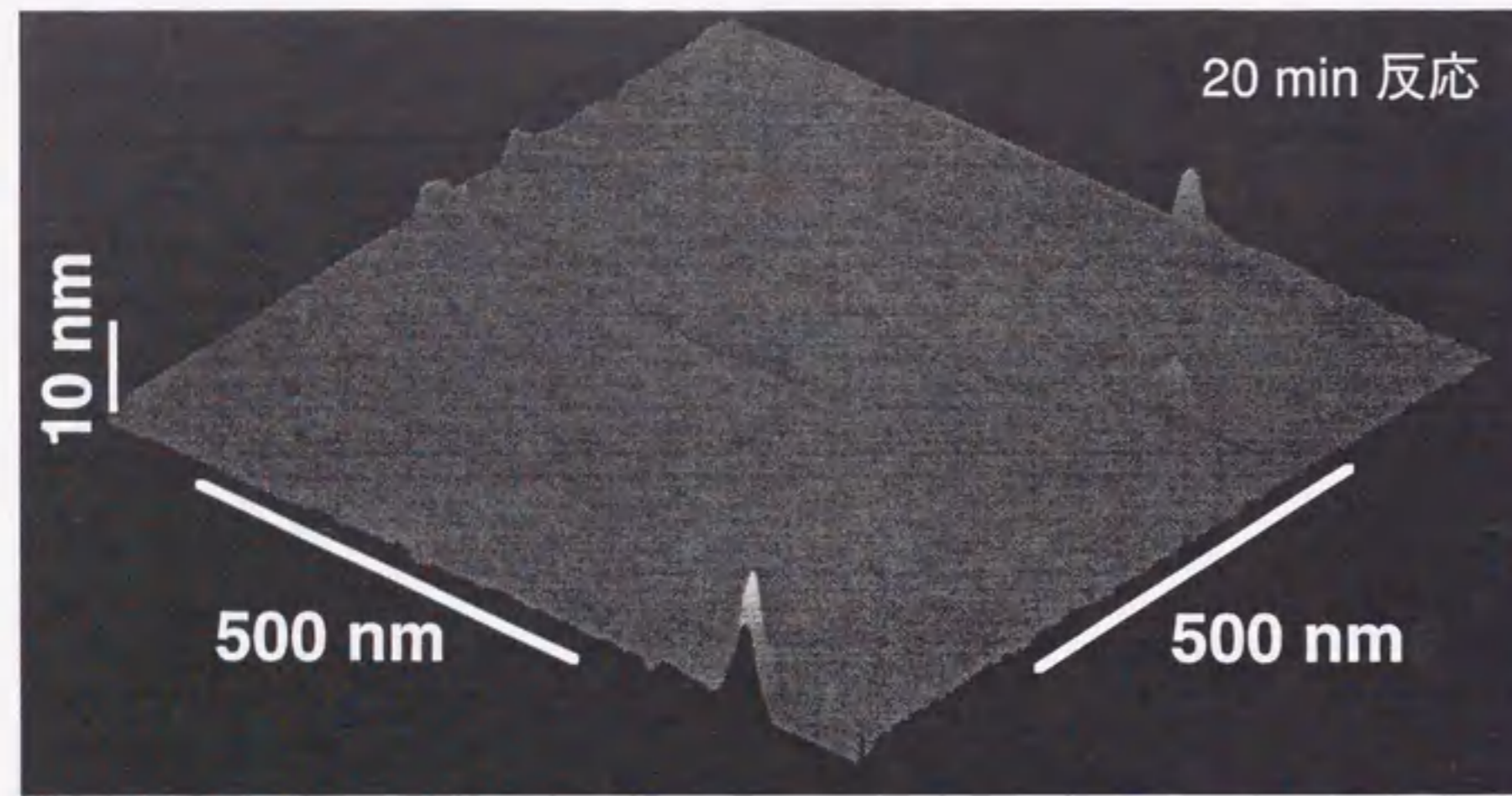


図5.3.3a アクリル酸 2.0 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間20 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。サイズの揃っていない凸部、直径20~30 nm, 深さ2~3 nmの凹部が観測された。

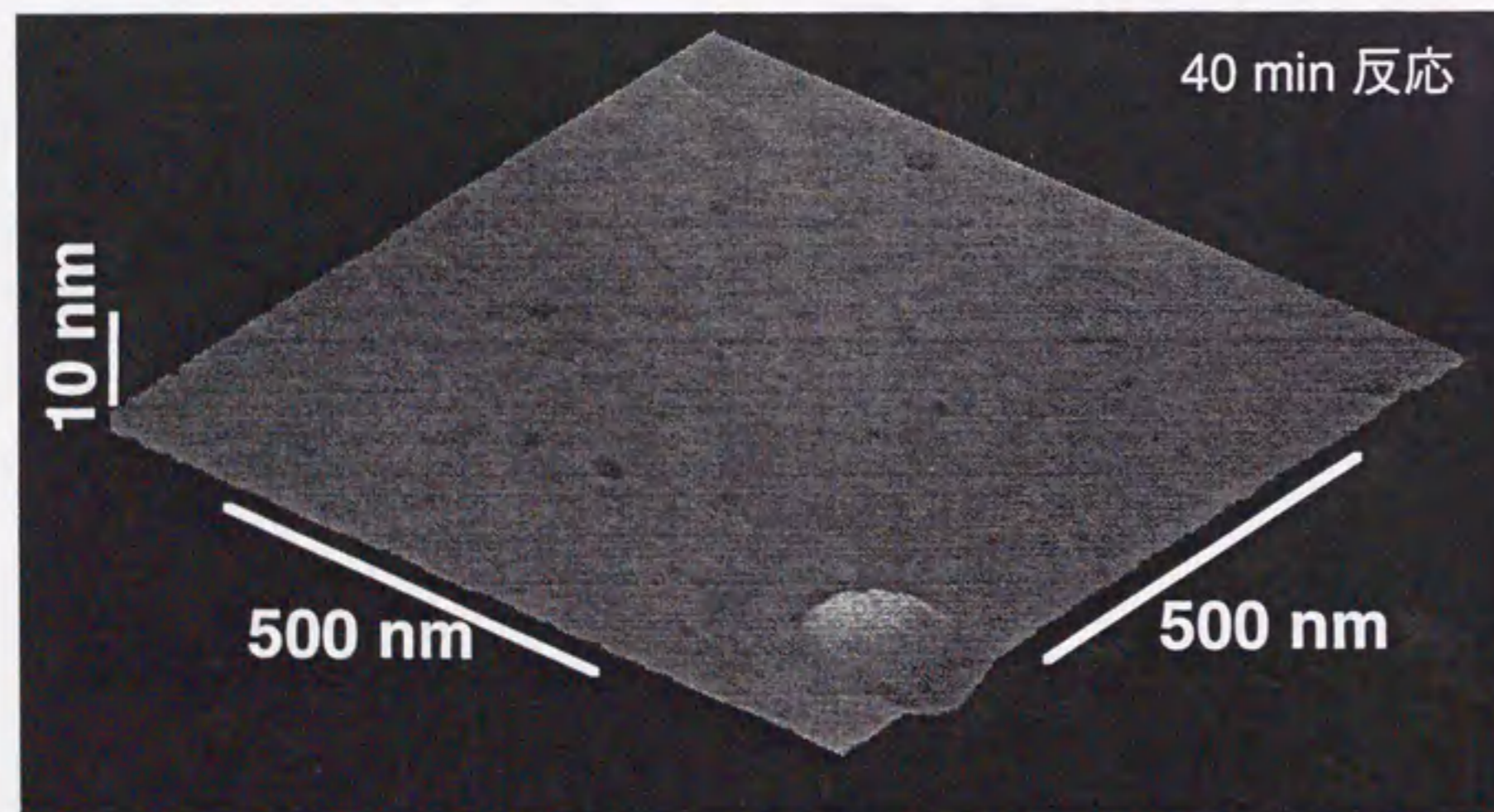


図5.3.3b アクリル酸 2.0 mol%, AIBNはモノマーの1/1000, Hgランプ照射時間40 minにより得られたアクリル酸重合表面のAFM像。凸部のサイズの増大、直径20~30 nm, 深さ2~3 nm凹部が観測された。

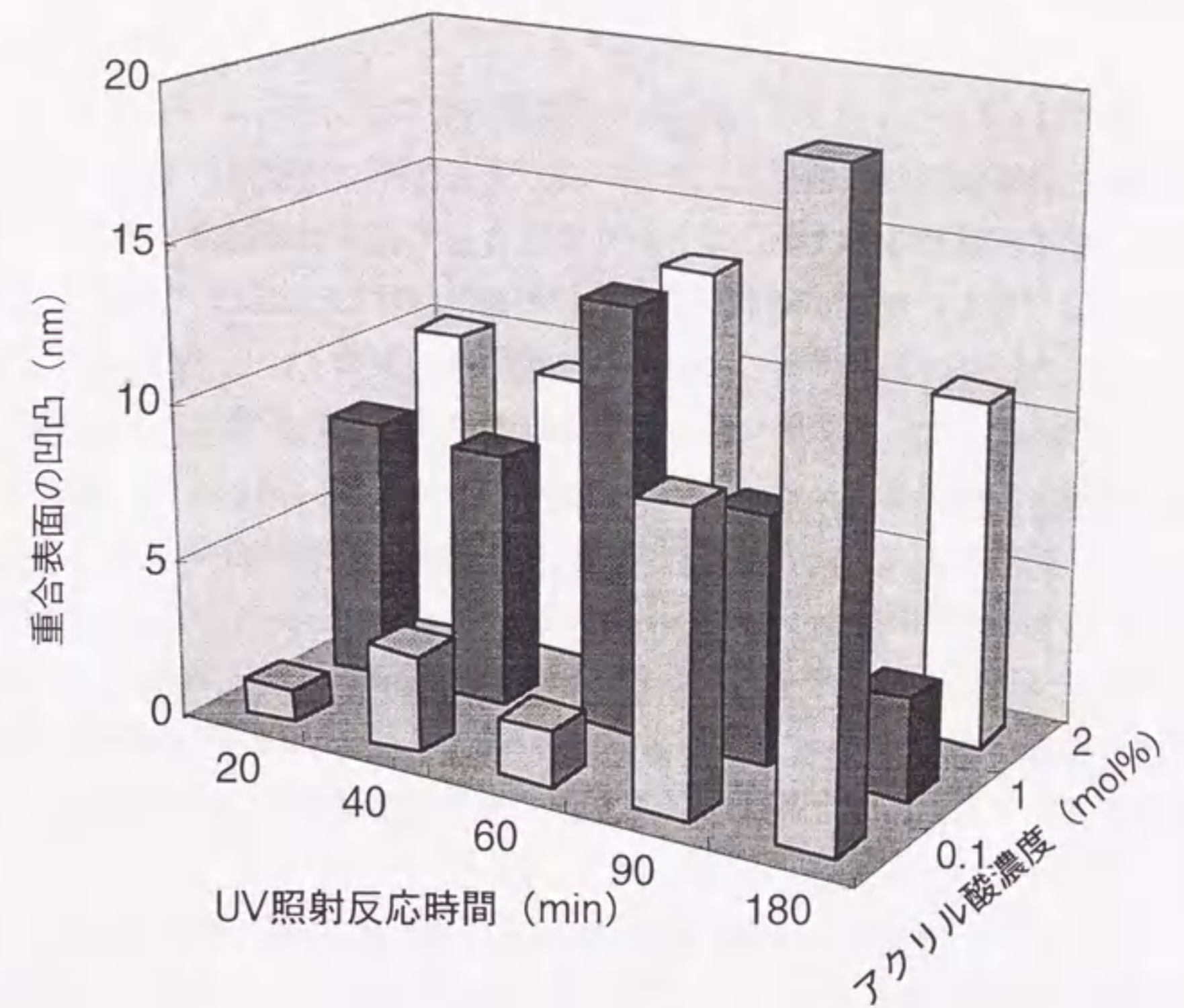


図5.3.4 AFM像より求めたアクリル酸重合表面の凹凸のアクリル酸濃度・反応時間依存性。1 x 1 μm^2 中の最高低差を1条件につき約10の画像から求めて平均した。

5.4 本章のまとめ

(1) 本章では4章で行ったアルコール-シクロヘキサン2成分液体中でのガラス表面への吸着状態の詳細な評価に基づき、新しい高分子超薄膜の作製法の開発を行った。この方法により選択吸着層形成条件において重合して得られた高分子薄膜は、厚さ10 nm程度、欠陥がなく、数 μm^2 の範囲で表面の最高低差は1.5 nm以下で非常に平滑である。またこの方法は非常に簡便で大がかりな装置も必要なく、再現性も良い。このような厚さ、平滑さ、均一さを兼ね備えた有機超薄膜は既存の方法（スピコート、LB法など）で得るのは困難である。この方法ではアクリル酸に限らず他の極性モノマーの場合でも可能であると考えられる。さらに疎水性表面と極性溶媒を用いることにより、より多様な重合膜調整への拡大も期待できる。

(2) 4章で提案した吸着層モデルから、吸着層状態が異なると考えられる濃度でアクリル酸の吸着、重合を行った。得られた重合表面のAFM像観察の結果は吸着層モデルから予想される重合膜の形態とよく対応しており、吸着層モデルの妥当性が間接的に示された。

(3) アクリル酸1.0 mol%, 40 min反応ではサイズの揃った凸部が形成されたことから、うまく条件を設定することにより、高分子のドット状のパターン形成の可能性も考えられる。また4章では例えば2-プロパノールのように分子形状に依存して吸着構造が異なることも予想されている。そこで分子形状（枝分かれなど）の異なるモノマーを用いることによりナノメートルオーダーのパターン形状をもつ高分子ナノ薄膜が形成される可能性も考えられる。

参考文献

- (1) Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification*; 4 ed.; John Wiley & Sons: 1986; Vol. 2.
- (2) 日本化学会 化学便覧 基礎編; 改訂4版.; 丸善: 東京, 1993.
- (3) 日本化学会 高分子合成; 第4版.; 丸善: 東京, 1992; Vol. 30.

第6章

本研究の総括

液体中の微粒子分散系は、我々の日常生活の様々な所で関わっており、工業的にも非常に重要性が高い。微粒子の分散状態は目的に応じて、安定に分散する、急速に凝集する、または緩く凝集するなど多様な状態が要求される。この分散状態を決めるのは、微粒子間に働く相互作用である。分散状態を精密に制御するためには、様々な条件下で微粒子間に働く相互作用をより詳しく知る必要がある。

表面力測定装置 (SFA) が開発され、相互作用ポテンシャルを距離の関数として直接測定可能となって以来、相互作用の理解が進んできた。しかし一方で従来の知識、理論では説明できない相互作用の存在も明らかとなってきた。

3章では解明されていない相互作用の一つである van der Waals 力よりはるかに強く長距離性の引力の研究を行った。この長距離引力は1980年代に疎水修飾した表面間において見出されたものである。これまではより疎水性が高くより安定な表面を用いて研究されてきた。それに対して我々は表面の疎水性は長距離引力が働く条件の一つに過ぎないと考えた。ガラス表面をアミノ基で修飾した表面を調製し（水の接触角 $32 \pm 7^\circ$ ）、疎水性の低い電気的中性表面間の相互作用測定を行い、van der Waals 力より数倍から十倍程度強く、最大40 nmにも及ぶ長距離引力を観測した。この長距離引力の挙動（関数型、繰り返し測定による変化、塩濃度依存性）は疎水性の高い電気的中性表面間（水の接触角 $99 \pm 3^\circ$ ）において観測された長距離引力と大きく異なり、引力を示す相互作用の多様性が示された。また長距離引力の起源の検討を行った。

4章ではシクロヘキサン-アルコール2成分液体中でのガラス表面への吸着と相互作用の研究を行った。多成分液体中の微粒子の分散安定性は工業的に非常に重要である。2成分液体中での固液界面への液体の吸着による相互作用の変化を、従来は分散状態の観察と吸着等温線測定により研究しており、相互作用直接測定による研究は行われていなかった。我々はアルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール）濃度が0.1 mol%程度という非常に微量濃度において、ガラス表面間に数十 nmにも及ぶ長距離引力が働くことを見出した。さらに長距離引力はアルコールの濃度増加に対し非常に

敏感に減少し、数 mol%では完全に消えるという現象も見出した。長距離引力のメカニズムを検討するために、吸着等温線測定を行いアルコールの吸着量の濃度依存性を調べた。その結果、長距離引力は吸着量の変化ではなく、吸着層状態の変化によるものであることが分かった。さらにこの変化を検討するために2成分液体の赤外吸収スペクトル測定を行った。その結果シクロヘキサン中でのアルコールはある程度以上の濃度で急激にクラスターを形成することが明らかとなり、このアルコールクラスターが形成される濃度は、長距離引力が減少する濃度範囲とほぼ一致していることが分かった。これらの結果に基づいた考察により、吸着層構造と長距離引力の濃度依存性は以下の様であると考えられる。アルコール濃度0.1 mol%においてガラス表面で局所的にアルコールのクラスター形成による数十 nm にもなる厚い吸着層が形成され、この吸着層の接触により引力が生じる。アルコール濃度の増加に伴いバルク中にもアルコールクラスターが形成されて吸着層におけるアルコールクラスターの構造化が減少し、長距離引力の距離範囲は減少する。最終的に吸着層内のアルコールの構造化は数分子程度かそれ以下まで減少し、近距離での斥力も消える。

炭化水素鎖に枝分かれのある2-プロパノールでは、引力は最大で10 nm程度と、他の直鎖アルコールと比較して非常に近距離にしか及ばないという違いが観測された。赤外吸収スペクトルから2-プロパノールのクラスターは環状構造を形成する傾向が強いことを示す結果が得られたことから、ガラス表面では2-プロパノールのクラスターが長く成長できないためと解釈される。

このように表面力測定を行うことにより、ガラス表面でのクラスター形成、その構造の変化、クラスター構造の違い、力の変化として明瞭に検出された。また吸着等温線、赤外吸収スペクトル測定を合わせて行うことにより、吸着層の分子レベルでの構造評価が可能となった。

5章では、4章で見出されたガラス表面における局所的な吸着層形成を応用した新しい薄膜調製法の開発を行った。4章で用いたアルコールの代わりに、重合性を持つアクリル酸を用いて、これをガラス表面に吸着させてその場で重合させるという方法を考案した。得られたアクリル酸重合膜の表面形状をAFMで評価した。その結果、アクリル酸0.1 mol%で吸着させて重合することにより、数 μm 平方の範囲で表面の最高低差が1.5 nm以下、厚さ10 nm程度で欠陥のないアクリル酸重合膜が得られた。このレベルの平滑さ、厚さ、低欠陥の有機分子の膜を得るのは他の方法(LB法、スピコート法)では困難である。またこの方法は非常に簡便、低コスト、再現性が良いという利点も合わせ持っている。アクリル酸1.0, 2.0 mol%中で吸着させて重合した場合には、表面の

凹凸が10 nm程度と増大した。この結果から4章で提案した吸着層のモデルの妥当性が間接的に示された。

以上、表面力測定による未解決の相互作用の研究、従来行われていない系での相互作用の研究を行った。実際に相互作用を直接測定してみると多様な相互作用が存在することが分かり、直接測定の重要性が改めて確認された。2成分液体中での吸着層状態の変化、構造の違いが、相互作用測定の結果に明瞭に反映されたことから、表面力測定の感度の高さ、また情報の豊富さが示された。

謝辞

本研究は東北大学反応化学研究所 栗原和枝教授の指導のもとで行った研究であります。本研究の遂行にあたり終始ご指導ご鞭撻頂いた栗原和枝教授に心から感謝致します。また終始適切なご指導ご助言戴いた名古屋大学工学部の八田一郎教授に深く感謝致します。

本論文の草稿にあたりご指導ご教授戴きました名古屋大学工学部の黒田新一教授、土井正男教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、ご助言戴いた名古屋大学工学部の高橋浩助手、日比野政裕助手、岐阜大学工学部の石黒亮助手、東北大学反応化学研究所の宮原隆助手、東北大学ベンチャービジネスラボラトリーの研究員の安部隆博士に深く感謝いたします。

表面力測定に用いた密閉型のセルの作製に際して、多大なご協力戴きました名古屋大学工学部応用物理学科の工作室の涌井義一さん、鷺見高雄さん、熊沢克芳さん、小塚基樹さん、東北大学反応化学研究所の機械工場の阿部與志雄さん、管野洋一さん、安部源一さんに篤くお礼申し上げます。

吸着等温線測定の装置の便宜を図って戴きました名古屋大学工学部の野田研究室の皆様へ感謝いたします。

公私にわたりご協力賜った栗原研究室の皆様、八田研究室の皆様にお礼申し上げます。

