

令和元年5月27日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K21100

研究課題名（和文）溶媒和構造計測手法の研究：拘束空間内における液体の統計力学の開発と応用

研究課題名（英文）Study of measurement methods of solvation structure: Development and application of statistical mechanics of liquid in a confined space

研究代表者

天野 健一（Amano, Ken-ichi）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：30634191

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では原子間力顕微鏡や表面力測定装置、ライン光ピンセットの3つの装置に着目し、これらの装置によって測定される表面間力から基板近傍に形成される溶媒和構造の逆計算手法について研究した。また、基板近傍やコロイド粒子表面近傍に形成される分散コロイド粒子らの配置構造の逆計算についても研究した。本研究を進めるためには拘束空間内における溶媒や分散コロイド粒子の性質も理解していなければならないので、それらが拘束される事で生じる摂動（変化）についても研究した。本研究によって逆解析技術を進展させる事が出来た。また、逆解析の結果からコロイド分散系における興味深い物理化学的性質について知見を深める事が出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子間力顕微鏡や表面力測定装置、ライン光ピンセットといった装置によって任意の2表面間の表面間力が液中で測定されるようになり、その測定データから基板表面近傍のミクロな構造が推測されるようになった。本研究で開発した逆計算技術によって推測から実際に求めるというステージに昇格させる事ができた。結晶や液体のバルクの構造解析技術は成熟したものであるが、表面近傍に形成されるソフトマターの構造解析技術はまだ成熟していない。よって本研究はソフトマターの構造解析技術を進展させたという所に学術的意義がある。また、本研究成果はソフトマターを利用した製品開発における試作品の表面分析にも利用でき、そこに社会的意義もある。

研究成果の概要（英文）：In this research, we focused on three devices, atomic force microscopy, surface force apparatus, and line optical tweezers, to obtain a solvation structure formed near a substrate from a measured force through an inverse calculation method. Study of an inverse calculation method of the configurations of dispersed colloidal particles formed near the substrate and near the surface of a specific colloidal particle was also conducted. For development of the method, understanding of the nature of the solvent and dispersed colloidal particles in a confined space is important, so we also studied the perturbations (changes) that occur when they are constrained. We were able to advance the inverse calculation method by the study. In addition, we could deepen our knowledge about interesting physicochemical properties in colloidal dispersion system from the results of the inverse calculations.

研究分野：物理化学

キーワード：コロイド表面化学 高分子 電解質 表面電位 数値解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶や液体のバルク構造の構造解析と異なり固液界面における溶媒和構造の構造解析はあまり成熟していない。例えば、原子間力顕微鏡 (AFM) や表面力測定装置 (SFA) によって液中における探針 基板間のフォースカーブや基板 基板間のフォースカーブが測定されており、そのフォースカーブが溶媒和構造を反映した周期的振動を含んでいるのであたかも溶媒和構造を測定したかのように思われている。しかし、フォースカーブの振動は溶媒和構造を破壊した際に得られるものなので実際はフォースカーブから溶媒和構造を求める逆解析が必用であった。そこで本研究では逆解析理論の開発を行った。この開発には2表面間に挟まれた溶媒、つまり、拘束空間内の溶媒、についても深く理解しておく必要もあった。そこで、本研究ではそれについても詳しく検討する必要がある。また、同様の事がコロイド分散系中におけるAFM、SFA、さらにライン光ピンセット (LOT) 測定にもあった。そこで、溶媒和構造の逆計算だけでなく分散コロイド粒子の基板近傍における配置構造の逆計算にも取り組む必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的はAFM、SFA、LOTで測定されるフォースカーブ (または平均力ポテンシャル) から溶媒和構造や分散コロイド粒子の配置構造を逆計算する事である。そのために拘束空間内における溶媒やコロイド粒子の性質について知見を深める事も目的である。

3. 研究の方法

主とする理論は液体の統計力学である。これを用いて逆解析理論や拘束空間内の溶媒や分散コロイド粒子の性質について作成したり調べたりした。逆解析理論を導出した後、実際に計算できるようにするためプログラミングも行った。逆解析に利用するインプットデータ (フォースカーブ) は理論のみで収支する検証計算の場合は液体の統計力学 (積分方程式理論) により計算した。実験由来のフォースカーブは既報の論文よりデータ抽出したり、共著の研究者らから提供して頂いた。

4. 研究成果

論文[1]について:

これまでAFMの探針の先端は溶媒分子と同じという近似 (理想探針近似) を用いた上で溶媒和構造の逆解析をしていた[K. Amano *et al.*, J. Chem. Phys. **139** (2013) 224710]。しかし、実際の探針先端はそうではないので、今回探針を先端に半球が付いた円筒型ロッドとした。また、その直径もこちらで任意にコントロールできるようにした。この新しい逆解析理論を用いてマイカ基板上で測定されたフォースカーブからマイカ基板上の水和構造を求めた。

論文[2]について:

LOTによって小コロイド粒子が分散している系中における大コロイド粒子 大コロイド粒子間の平均力ポテンシャルが測定されていた。そこで、論文[1]の逆解析理論を改良する事でLOT用の逆解析理論を新たに作製した。これにより大コロイド粒子表面近傍の小コロイド粒子の配置構造を求めた。

論文[3]について:

AFMによってイオン液体中における探針 基板間のフォースカーブが測定されていた。イオン液体中ではカチオンとアニオンのイオンペアの直径に相当する周期でフォースカーブが振動する傾向にある事が知られており、その理由が不明であった。そこで、その傾向が生じる理由について論文をまとめた。また、理論探針近似がイオン液体中にも適用できるかについても検討した。

論文[4]について:

水溶液中におけるコロイド粒子を凝集沈殿させるために塩を加える事は有名である。この際利用しているメカニズムは、塩を溶かす事によってコロイド粒子 コロイド粒子間の静電反発を弱め、ついにはコロイド粒子 コロイド粒子間の分子間力で凝集させるという機構である。では、塩濃度をどんどん増やしていき全てを塩にした溶液、イオン液体中ではどうなるだろうか? 実験によればイオン液体中ではコロイド粒子の分散安定性は高まる、つまり、凝集しにくくなる事が知られている。しかし、その理由があまりよく分かっていなかった。そこで本研究ではコロイド粒子 コロイド粒子間の平均力ポテンシャルをイオン液体モデル中で理論的に計算した。この計算によれば、コロイド粒子の凝集のし難さはコロイド粒子 コロイド粒子間の平均力ポテンシャルが大きく振動する事が原因と分かった。

論文[5]について：

コロイドプローブAFM(CP-AFM)によってコロイド分散系における探針-基板間のフォースカーブが測定されている。本研究ではそのフォースカーブを新たに改良した逆解析理論に代入する事で基板近傍の分散コロイド粒子らの配置構造を求めた。これまでこういったものを測定する場合は乾燥凍結する場合があったが本研究では乾燥凍結無しに生の情報を得る事ができた。X線や中性子反射率測定でも同様のものが測定されているが、これらの装置は装置のサイズやX線や中性子線の危険性により扱いが比較的大変であった。本研究によりCP-AFMからより簡易的に基板近傍における分散コロイド粒子の配置構造が求められるようになったと言える。ところで、基板-コロイド粒子間の静電相互作用的にはゼータ電位の絶対値の高いコロイド粒子の方が反発が大きい、ゼータ電位の絶対値の大きいコロイド粒子の方が基板近傍により密に集まり易くなるという不思議な現象を発見した。バルクにおいてゼータ電位の絶対値の大きいコロイド粒子同士は強く反発し合いこれはバルクの混雑を招く。この場合、混雑を緩和するために一部のコロイド粒子を基板近傍に追いやる効果が生じる。コロイド粒子の数密度とゼータ電位の絶対値が比較的高い時は、この追いやる効果が基板-コロイド粒子間の静電反発より勝ったために上記の不思議な現象が現れたと考えられる。

その他：

逆計算理論の正確度を上げるためにバルク中における溶媒分子-溶媒分子間やコロイド粒子-コロイド粒子間の二体分布関数が必須である事が判明した。そこでそれも実験データから得るためにX線や中性子線の小角散乱から得られる構造因子のモデルポテンシャルフリーな逆解析にも挑戦した。逆解析理論を作成したものの計算速度が遅かったので計算高速化にも挑戦した。これにより小角散乱用のモデルポテンシャルフリーな逆解析理論と計算高速化技術の両方を成果として得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- [1] [Ken-ichi Amano](#), Yunfeng Liang, Keisuke Miyazawa, Kazuya Kobayashi, Kota Hashimoto, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Hiroshi Onishi, and Takeshi Fukuma, "Number density distribution of solvent molecules on a substrate: A transform theory for atomic force microscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 15534-15544 (2016). DOI: 10.1039/C6CP00769D
- [2] [Ken-ichi Amano](#), Mitsuhiro Iwaki, Kota Hashimoto, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Ohgi Takahashi, and Tetsuo Sakka, "Number density distribution of small particles around a large particle: structural analysis of a colloidal suspension", *Langmuir*, 32, 11063-11070 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02628
- [3] [Ken-ichi Amano](#), Yasuyuki Yokota, Takashi Ichii, Norio Yoshida, Naoya Nishi, Seiji Katakura, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui, and Tetsuo Sakka, "Relationship between force curve measured by atomic force microscopy in ionic liquid and its density distribution on a substrate", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 30504-30512 (2017). DOI: 10.1039/C7CP06948K
- [4] [Ken-ichi Amano](#), Tomohiko Hayashi, Kota Hashimoto, Naoya Nishi, and Tetsuo Sakka, "Potential of mean force between spherical particles in an ionic liquid and its decomposition into energetic and entropic components: An analysis using an integral equation theory", *Journal of Molecular Liquid*, 257, 121-131 (2018). DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.089
- [5] [Ken-ichi Amano](#), Taira Ishihara, Kota Hashimoto, Naoyuki Ishida, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, and Tetsuo Sakka, "Stratification of colloidal particles on a surface: Study by a colloidal probe atomic force microscopy combined with a transform theory", *Journal of Physical Chemistry B*, 122, 4592-4599 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01082

〔学会発表〕(計16件)

- [1] [天野健一](#)、西直哉、作花哲夫、拘束空間内の液体構造の観察：表面力測定装置による計測理論、第75回分析化学討論会、(2015)。
- [2] [天野健一](#)、橋本康汰、西直哉、作花哲夫、実験で求まる表面間力からコロイド粒子の数密度分布を求める逆計算理論の提案、66回コロイドおよび界面化学討論会、(2015)。
- [3] [天野健一](#)、橋本康汰、西直哉、作花哲夫、大球コロイドの周りに分布している小球コロイドの数密度分布の計測理論、第53回日本生物物理学会年会、(2015)。
- [4] [天野健一](#)、橋本康汰、西直哉、作花哲夫、ポリメタクリル酸メチル粒子の周りにおける

ポリスチレン粒子の局所数密度分布の予測、38回溶液化学シンポジウム、(2015)。

[5] Ken-ichi Amano, Extraction of solvation structure from a force curve obtained by atomic force microscopy: Introduction of a simple theory for the extraction, NanoGeoscience 2015 (2015).

[6] Ken-ichi Amano, Transform from the force curve measured by AFM into the hydration structure: Studies of muscovite mica and calcite surfaces, Kyoto Workshop on Recent Progress in Advanced Scanning Probe Techniques, (2016).

[7] 天野 健一、西 直哉、作花 哲夫、福間 剛士、固液界面における水和構造の分析：原子間力顕微鏡と液体統計力学の連携、分析化学討論会、(2016)。

[8] 天野健一、西直哉、作花哲夫、コロイド粒子の試料表面上における数密度分布の測定理論の開発：原子間力顕微鏡の測定結果の解析、第67回コロイドおよび界面化学討論会、(2016)。

[9] 天野健一、液体の統計力学と原子間力顕微鏡による三次元水和構造画像の取得、第3回「水シグナリングの分子動態から病態へ」研究会、(2017)。

[10] 天野 健一、西 直哉、作花 哲夫、イオン液体中における粒子間の平均力ポテンシャルとそのエネルギー成分とエントロピー成分への分離：液体の統計力学による検討、第8回イオン液体討論会、(2017)。

[11] 天野 健一、石原 平、西 直哉、作花 哲夫、分散コロイド粒子の基板近傍における層構造化のメカニズムの検討、第7回ソフトマター研究会、(2017)。

[12] 天野健一、液中原子間力顕微鏡と液体統計力学によるバイオミネラリゼーションの基礎的研究：カルサイト表面上の水和構造とコロイド粒子の層構造化について、第1回千葉大学分子キラリティー研究センター学生シンポジウム、(2017)。

[13] Ken-ichi Amano, Taira Ishihara, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Analysis of the number density distribution of colloidal particles on a substrate before solidification: A study of biomineralization, 第55回日本生物物理学会年会、(2017)。

[14] 天野健一、澤住亮佑、石原平、西直哉、作花哲夫、基板・コロイド粒子間とコロイド粒子・コロイド粒子間の相互作用の液体統計力学と原子間力顕微鏡の組み合わせによる研究、第35回関西界面科学セミナー、(2017)。

[15] 天野健一、濡れた表面の構造解析：小角X線散乱・原子間力顕微鏡・ライン光ピンセットを用いた逆解析、分子科学研究所 所長招聘研究会、(2019)。

[16] 天野健一、非吸着性高分子の添加に伴う基板近傍のコロイド粒子らの層構造の変化、日本化学会第99春季年会、(2019)。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fm.ehcc.kyoto-u.ac.jp/SakkaLab/member/amano/amano.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。