

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06105

研究課題名(和文)新規機能性を有する有機分子膜の界面親和性に関する分子論的研究

研究課題名(英文) A Molecular Dynamics Study on Interface Affinity of Organic Molecular Film with A Novel Functionality

研究代表者

菊川 豪太 (Kikugawa, Gota)

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号：90435644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ソフトな界面を代表する自己組織化単分子膜(SAM)を介した界面親和性を定量評価する手法を確立し、有機分子薄膜材料の分子スケール構造や化学的特性に起因する界面親和性発現のメカニズムを定量的に明らかにすることを目標に研究を行った。特に、分子動力学法を用いて、固体基盤上での液滴濡れ挙動について、複数のSAMや溶媒種に対して明らかにした。また、現在得られる実験結果との比較を行い、実験データとの差異についても考察を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子シミュレーションを用いた有機分子膜と溶媒間に発現する界面親和性を定量評価する研究はこれまで報告例がなく、測定に関する新しい方法論の開発や本研究結果から得られる新たな知見は学術的にも産業分野にも幅広い波及効果が見込まれる。有機材料によるボトムアップ手法を用いた表面修飾、表面処理技術は、生産性やコスト的な面でもメリットが大きく、対象となる固体表面に対して自在に所望の機能性を付与できる界面修飾技術には、大きな産業需要が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to quantitatively evaluate interface affinity between self-assembled monolayers (SAMs), which is an important example of soft material interfaces, and solvent. The underlying mechanism governing interface affinity was investigated from the microscopic viewpoint, which means that influence of the molecular scale structure of SAM and chemical characters of organic materials on interface affinity were clarified. Molecular dynamics (MD) simulations were performed to reproduce the wetting behavior of solvent droplet with various SAM terminals and solvents. The MD simulation results were compared with available experimental data, and the deviation was discussed with the theoretical model for wetting on SAMs.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：熱工学 ナノスケール伝熱 自己組織化単分子膜 計算物理 分子熱流体 分子動力学 界面親和性 界面輸送特性

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

1. 研究開始当初の背景

分子群の自己組織化によって自発的に形成される有機分子薄膜の中で代表的かつ広く研究がなされているものとして自己組織化単分子膜 (SAM) が挙げられる。これは一般に Fig. 1 のような高い秩序構造を持つ 1 分子膜である。固体表面への SAM 修飾により極めて幅広い物理・化学的表面特性を付与できるが、これは SAM を様々な固体表面 (各種金属、シリコン系素材) や表面形状に修飾できること、また SAM 分子種自身を要求する特性を持たせるようデザイン可能であることが要因である。SAM を始めとした有機分子膜を用いた表面修飾は、特に半導体産業分野において、三次元積層化の進む次世代半導体デバイス冷却技術の有望な候補となりうる。すなわち、高発熱密度素子の冷却に使用される熱伝導グリスや熱伝導パッドと半導体基板、ヒートスプレッドとの界面熱抵抗が、今後システム全体の冷却性能に対し支配的になる状況において、固体と液体 (あるいは伝熱ポリマー) 間の界面親和性を柔軟に制御する技術として応用されることが期待できる。

新規機能性を付与する界面処理・界面修飾技術の研究は幅広く行われているが、液体との界面親和性に着目した研究の中で、超撥油/水性 (superomniphobic) 表面の創成や両親媒 (biphilic) 表面は、自己洗浄性を有する表面、表面摩擦抵抗の低減、相変化特性や界面熱輸送の制御、界面接着性の向上など、種々の工学・産業分野に関連し着目されている。しかしながら、これら親和性発現のメカニズムについては、表面粗さに由来するマクロスコピックな濡れ性による解釈に留まっており、表面分子の化学的特性を含めたミクロな視点での解析が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、有機分子膜と溶媒との界面における界面親和性の定量評価および界面親和性を支配する分子論的メカニズムを明らかにすることが目的である。これまでの申請者らの SAM と溶媒界面の研究において、SAM 末端と水との親和性を変化させることで、界面における熱の伝わりにくさである界面熱抵抗が劇的に変化することを定量的に示した。この界面熱輸送には溶媒と SAM との界面親和性が重要であることが報告されているが、SAM と溶媒の界面においては、種々の複雑な要因によって親和性が決定されている。一般の有機分子膜と溶媒との親和性は、これら様々な要因の総体として界面自由エネルギーに集約されると考えられるが、界面における分子スケールの構造や界面粗さと界面自由エネルギーとの関連性は必ずしも明らかになっていない。そこで、界面親和性に関わる物理量を、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて評価する。また、これまでの研究で得られた界面熱輸送特性と界面親和性との関係についても詳細に論じる。

さらに、界面親和性を支配する種々の化学的な要素、分子構造に起因する要素、界面粗さに起因する要素などを定量的に評価することを目指す。以上の解析によって蓄積された知見を踏まえ、特異な親和性を持つ表面がどのような要因で発現しているのかを定量的に明らかにする。これによって、さらに優れた特性を持つ表面のデザインを分子レベルの情報から構築できるため、新規機能性を持つ有機分子界面の提案を行っていく。

3. 研究の方法

本研究では、SAM 表面における液体の濡れ挙動を取り扱うため、MD シミュレーションにおける分子モデルを構成し、界面親和性を評価する。MD シミュレーションに用いた系のスナップショットを Fig. 1 に示す。SAM を形成する基盤には金を用いた。SAM 分子にはメチル基末端 (疎水性) の decanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{S}-$) および OH 末端 (親水性) の 9-mercapto-1-nonanol ($\text{OH}(\text{CH}_2)_9\text{S}-$)、液滴は水および *n*-hexane (C_6H_{14}) を用い、SAM 末端と液体との親和性を様々に変化させた。

固液界面における界面親和性を評価するための指標として、一般に接触角や付着仕事 (work of adhesion) などが用いられる。ここでは、接触角に加え、液体が固体間の空隙に対して濡れ広がる際に特に重要と考えられる浸漬仕事 (work of immersion) に着目した。浸漬仕事は、

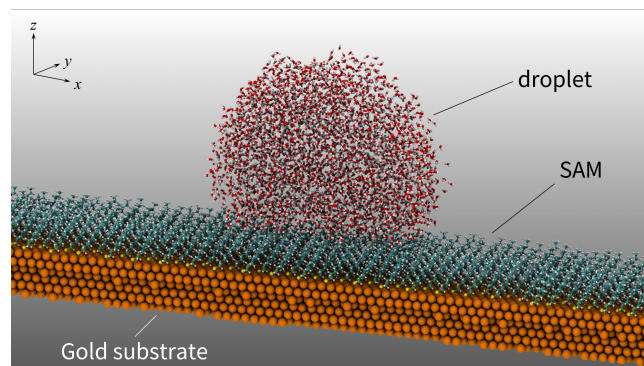


Fig. 1 Snapshot of a water droplet on the methyl-terminated alkanethiolate SAM.

固体と接する液体の接触面積を減少させて固気界面を露出させるのに必要な単位面積あたりの仕事であり、接触角から Young の式を前提として評価することができる。

4. 研究成果

各種 SAM 末端官能基、および溶媒の種類に加えて、シミュレーションの系サイズを変化させて液滴の接触角の測定を行った (Fig.2 参照)。結果として、接触角については、典型的な SAM であるメチル末端のアルカンチオール SAM と水との間の界面について、 130° 程度の接触角を得たが、実験的に示されている 112° よりも大きな接触角を得た。また、n-hexane 溶媒の系においては、すべて SAM 上で拡張濡れ状態になっており、現在のシミュレーション系では接触角の測定が極めて困難であることがわかった。過去の実験データにおいても同様の傾向が得られており、気液界面張力が低く濡れやすい特性を持つ溶媒については、接触角を基に親和性を評価することが困難であることが明らかとなった。

接触角が大きく評価される傾向は全体的に確認されたが、実際の SAM 表面には一定の割合で不均一性や構造の乱れが存在すると想定されるため、その不均一性を加味して、均一な MD シミュレーション系との差異が理論的に説明できるが考察した。Cassie-Baxter の接触角についての関係式、および不均一性が分子スケールで混入することを想定した Israelachvili-Gee の関係式に、固体表面そのものの粗さの効果として Wenzel モード濡れを想定した理論式を併せて定式化した。この理論式を用いた結果、SAM の不均一性の増加に伴って接触角が低下することが明らかになったものの、実験値との差異を埋める程の不均一性は現実的ではなく、その他の要因が存在することがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

1. Yasutaka Yamaguchi, Hiroki Kusudo, Donatas Surblys, Takeshi Omori, and Gota Kikugawa, Interpretation of Young's equation for a liquid droplet on a flat and smooth solid surface: Mechanical and thermodynamic routes with a simple Lennard-Jones liquid, Journal of Chemical Physics, Vol. 150 (2019), 044701, 査読有り. doi:10.1063/1.5053881
2. Gota Kikugawa, Mitsuru Nemoto, and Taku Ohara, Thermal boundary conductance and energy transfer modes over the interfaces of various self-assembled monolayers and solvents: A molecular dynamics study, Proceedings of the 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Okinawa, Japan, (2017), TFEC9-1529, (in Flash memory), 査読有り.

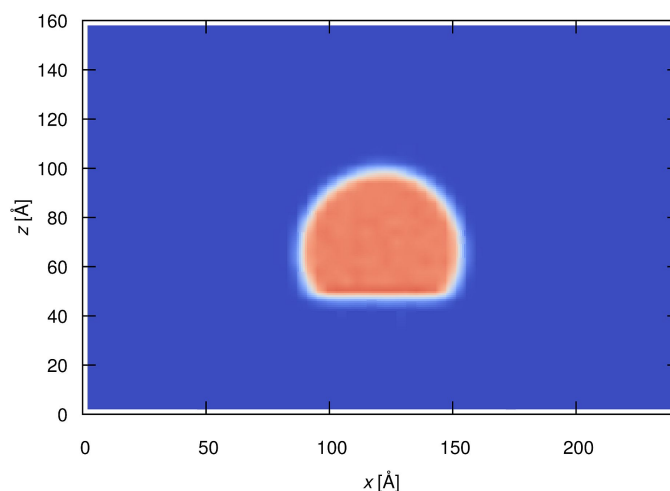


Fig. 2 Two-dimensional density distribution for the measurement of contact angle of droplet on the SAM surface.

3. Gota Kikugawa, Mitsuru Nemoto, and Taku Ohara, Thermal energy transport over the solvent interface of self-assembled monolayers with different fluorination, Proceedings of the Asian Conference on Thermal Sciences 2017, Jeju, Korea, (2017), ACTS-P00736, (available on website), 査読有り.
4. Mitsuru Nemoto, Gota Kikugawa, Takeshi Bessho, Seiji Yamashita, and Taku Ohara, Molecular mechanism for thermal boundary conductance over fluorinated SAM-solvent interfaces, Proceedings of the 4th International Forum on Heat Transfer, Sendai, Japan, (2016), IFHT2016-1876, (in Flash memory), 査読有り.

〔学会発表〕(計4件)

1. 菊川豪太, 菅原大樹, 小原拓, 有機分子修飾膜界面における固液親和性の分子動力的研究, 第55回日本伝熱シンポジウム, (2018).
2. Gota Kikugawa, Mitsuru Nemoto, Taku Ohara, Thermal boundary conductance and energy transfer modes over the interfaces of various self-assembled monolayers and solvents: A molecular dynamics study, 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, (2017).
3. Gota Kikugawa, Mitsuru Nemoto, Taku Ohara, Thermal energy transport over the solvent interface of self-assembled monolayers with different fluorination, 1st Asian Conference on Thermal Sciences, (2017).
4. Mitsuru Nemoto, Gota Kikugawa, Takeshi Bessho, Seiji Yamashita, and Taku Ohara, Molecular mechanism for thermal boundary conductance over fluorinated SAM-solvent interfaces, 4th International Forum on Heat Transfer, (2016).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/mcf/jp/research/index.html>

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。