

機関番号： 12608

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20710074

研究課題名 (和文) 表面誘起分子組織化による固体表面間の液晶の潤滑に関する研究

研究課題名 (英文) Lubricational properties of the liquid crystals confined between solid surfaces : Focused studies on the effect of the structure of liquid crystals induced by solid surfaces

研究代表者 佐久間 博 (SAKUMA HIROSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・特任助教

研究者番号：20400426

研究成果の概要 (和文) :

本研究では、固体表面間の摩擦・潤滑メカニズムの理解を目指し、固体表面が誘起する液体の構造化に着目した研究を実施した。結果として固体表面間の摩擦・潤滑特性の新規測定手法の開発、無機結晶表面—有機分子間相互作用の評価および分子動力学 (MD) 計算に用いる相互作用モデルの開発、X線とMD計算による新しい固液界面の構造解析手法の確立、および水和イオンによる雲母表面間の潤滑メカニズムの解明を行うことができた。本成果は今後の摩擦・潤滑制御における潤滑材の設計や研究に貢献することができると確信している。

研究成果の概要 (英文) :

We have studied the fundamental mechanism of lubrication of liquids and liquid crystals confined between solid surfaces. As a result, we have succeeded at (1) the development of a new shear measurement of liquids confined between solid surfaces, (2) the evaluation and development of an interatomic potential model among an mineral surface and a liquid crystal molecule (6CB), (3) the development of new method of the interfacial structure analysis using a combination between X-ray CTR technique and MD simulations, and (4) understanding the lubricational mechanism of water confined between mica surfaces. These results could contribute to the development of good lubricants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ構造科学

キーワード：ナノトライボロジー、表面・界面物性、メゾスコピック系、表面力測定、分子シミュレーション、X線 CTR 散乱、水和潤滑

1. 研究開始当初の背景

固体表面間の摩擦・摩耗の理解および制御は、効率的な動力伝達による省エネルギー化や部品の耐久性向上など工学をはじめとす

る幅広い分野において重要な課題である。最近、マイクロマシンやナノマシン (MEMS, NEMS) 技術の発達と共にマイクロ～ナノスケールの部品の摩擦・潤滑・摩耗の理解

および制御（ナノトライボロジー）も必要となってきた。従来、摩擦・摩耗の低減には潤滑油や炭化物・窒化物・フッ化物等の表面コートが使われ、それら潤滑剤の性質は構成する分子の構造に強く依存することが知られている。しかしながらマイクロ～ナノスケールの摩擦・摩耗に対する潤滑剤はナノメートルスケールの膜厚が要求され、潤滑剤の分子構造だけでなく、特に表面と潤滑剤分子の相互作用の理解・制御が重要である。

2. 研究の目的

本研究はグラファイトおよび雲母表面間に挟まれた液体・液晶の粘性、摩擦・潤滑特性をナノ共振ずり測定により評価し、また表面-液体・液晶分子相互作用について分子シミュレーションから考察することにより、特に表面-液体・液晶分子間相互作用に着目した低摩擦を実現する潤滑剤設計の基礎を形成することを目的とする。

3. 研究の方法

雲母表面は原子レベルで平滑な表面を空气中で準備することが可能であり、表面力装置の基板表面として用いられてきた。通常用いられるのは白雲母 ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) である。雲母をへき開すると、 SiO_4 四面体および K イオンが表面に露出し、 SiO_4 四面体の一部が AlO_4 四面体によって置き換えられているため、表面上で電荷の偏りがある。そのため双極子を持つ分子は雲母表面と強く相互作用すると考えられる。

高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面は、液晶分子を始めとする有機分子を表面上で規則正しく配列させることが走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた研究から知られている。これは表面-分子間の $\text{CH}-\pi$ 、 $\pi-\pi$ 相互作用によるところが大きいと考えられる。HOPG 表面上に規則正しく配列した有機分子が表面から離れた位置の有機分子にどの程度影響を及ぼすかを知ることができれば、ナノメートルスケールの厚みの潤滑剤の設計に大きな知見を与えることができる。

ナノメートルスケールの厚みでの潤滑剤と表面の相互作用を評価するためには、広範囲 (数 $10 \times$ 数 $10 \mu\text{m}$) に平滑な表面が必要とされる。その点においても雲母表面や HOPG 表面を用いることが有用である。

液晶分子は分子間の相互作用が強く、配向性が強い。固体表面との相互作用により表面近傍の液晶分子が規則正しく配列すれば、表面から離れたところにいる液晶分子にも表面の影響が現れやすく、表面の効果を理解するには非常に有用である。

具体的な研究方法として以下の3つの方法を用いる。

- (1) ナノ共振ずり測定による雲母・HOPG

表面間におけるサーモトロピック液晶のレオロジー・トライボロジー直接評価

- (2) X線 CTR 散乱法による固液界面の構造解析
- (3) 分子シミュレーションによる液体・液晶分子の構造・極性と表面構造の違いによる配向構造の評価

4. 研究成果

(1) フーリエ変換式ナノ共振ずり測定法の開発

従来ナノ共振ずり測定で一つの表面間距離ごとにナノ薄膜の摩擦・潤滑特性を測定するのに3~5分程度の測定時間を必要としたが、新たにフーリエ変換式共振ずり測定の開発により2~10秒という大幅な測定時間の短縮に成功した(図1)。本手法により、大幅に測定対象試料の拡大、同じ試料での測定回数が増大が可能となった。この新規手法は、本測定装置のユーザーの拡大・製品化に向けた大きな成果である。本成果に基づく国際特許を取得した。また詳細を国際誌に報告した (Rev. Sci. Instrum., 2009)。

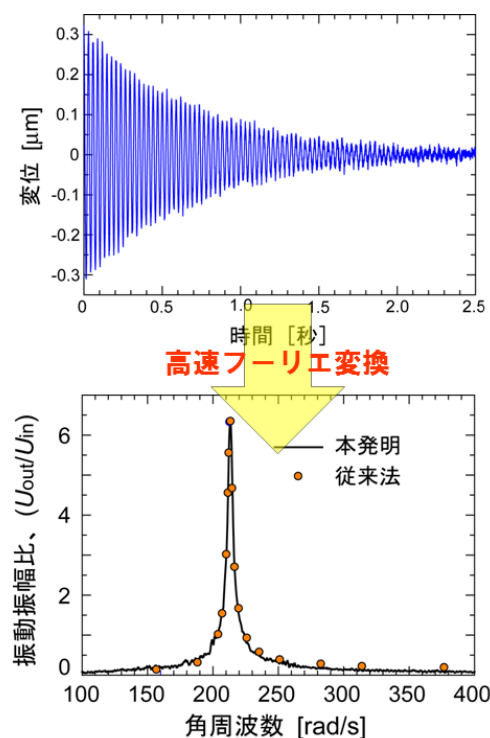


図1 フーリエ変換式ナノ共振ずり測定法

(2) HOPG 表面の摩擦・潤滑特性

まず HOPG 基板そのものの摩擦特性を調べるため、空气中における HOPG 表面間のナノ共振ずり測定を行った。結果として従来多くの測定例のある雲母表面間と比較して、摩擦

係数が小さいことが定性的にわかった。これは、固体潤滑材として使われるグラファイトが低摩擦性を示すこととよく一致する。

(3) HOPG 表面上の液晶分子 (6CB) の STM 観察

本研究は基板表面との相互作用との結果潤滑材の構造・物性がどのように変化するかを知ることが目的である。そこで、HOPG 表面上の液晶分子の構造を走査トンネル顕微鏡 (STM) により直接調べた。図 2 に観察した STM 像を示す。

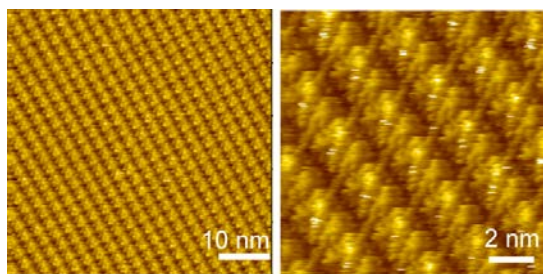


図 2 HOPG 表面上の 6CB 分子の STM 観察像。最大高低差は 1 nm.

従来炭化水素鎖の長さに対して系統的な STM 観察が行われてきたが、本研究では蒸着等の特別な表面吸着を施さなくても、表面に滴下するだけで、液晶分子 (6CB) が規則的な構造を示すことが分かった。

(4) HOPG 表面と液晶分子 (6CB) の相互作用の解明と分子間相互作用モデルの開発：第一原理電子状態計算

グラファイト表面が、どのように液晶の組織構造に影響を与えるかを解明するため、第一原理電子状態計算により相互作用エネルギーを計算した。さらに得られた相互作用エネルギーから大規模な分子シミュレーションを可能とする原子間相互作用の力場を精密に決定した (図 3)。

この力場を使用することで、グラファイト表面近傍における液晶分子の構造・物性の解明に向けて、数万原子以上を対象とした大規模分子シミュレーションを行うことができるようになった。本成果の一部を国際誌に報告した (Mol. Simul. 印刷中)。

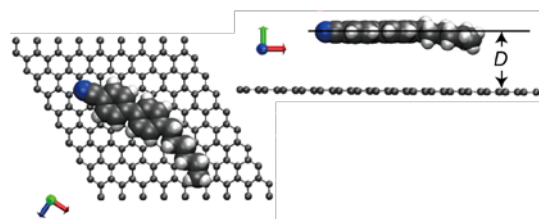
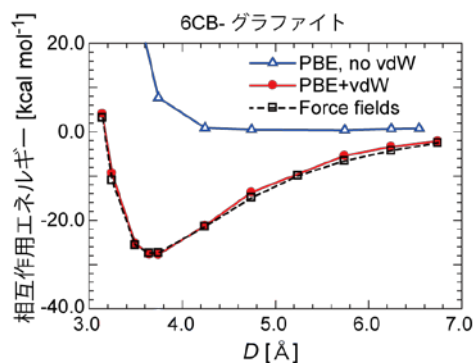


図 3 第一原理電子状態計算による 6CB-グラファイト間のポテンシャルエネルギーと力場の決定。

(5) 雲母表面/塩水溶液界面の構造解析：X線 CTR 散乱法による実験

固液界面の構造は、液体と固体表面の相互作用を強く反映している。そこで直接固液界面の電子密度を測定する手法である X 線 CTR (crystal truncation rods) 散乱測定を高エネルギー加速器研究機構フォトファクトリ (KEK-PF) で開始した。まず低環境負荷の潤滑材としての応用が期待できる水に着目し、雲母表面/塩水溶液界面を測定するための試料セルの製作を行った。試料セルの性能を確認し、X 線 CTR 測定に適用可能であることを確認した上で、実際に雲母表面/超純水および NaCl 水溶液界面の X 線 CTR 散乱測定を開始した。現在、予備的な成果が出つあり、解析を進めている。

(6) 雲母表面/塩水溶液界面の構造解析：分子シミュレーション

X 線 CTR 散乱法で直接知ることができるのは、電子密度分布であり元素の特定ができない。そこで原子間相互作用を用いた分子シミュレーションを行い、X 線 CTR 散乱実験の結果と比較することで、固液界面の構造解明を試みた。本研究では先駆的な X 線 CTR 散乱法の測定結果 (Cheng et al., 2001; Schlegel et al., 2006) と同じ固液界面である雲母/KCl 界面および雲母/超純水界面に対して、古典分子動力学 (MD) 計算を行った。図 4 に X 線 CTR 散乱パターンの実験と MD 計算の結果を示す。

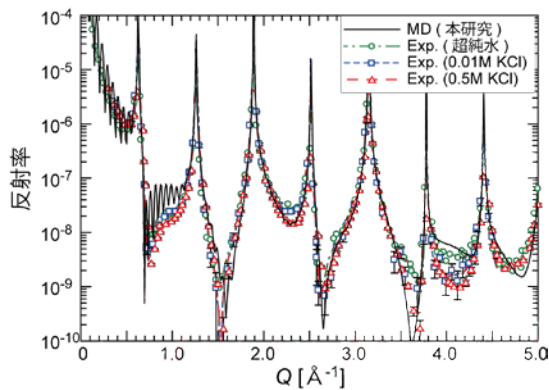


図4 白云母/KCl水溶液界面のX線CTR散乱パターンの実験 (Schlegel et al., 2006) とMD計算の比較。比較のため白云母/超純水界面の実験結果 (Cheng et al., 2001) も示す。

MD計算との比較から、白云母/0.5 M KCl水溶液界面では、負に帯電した白云母表面近傍に陽イオンである K^+ イオンが吸着した構造を取っていると考えられる。また白云母/超純水界面では白云母の対イオンは K^+ イオンでは説明できないことがわかった。

白云母/KCl水溶液界面の電子密度分布の実験とMD計算の比較を図5に示す。ここでz軸の原点は白云母表面最外層の SiO_4 四面体を構成する酸素の位置に取る。

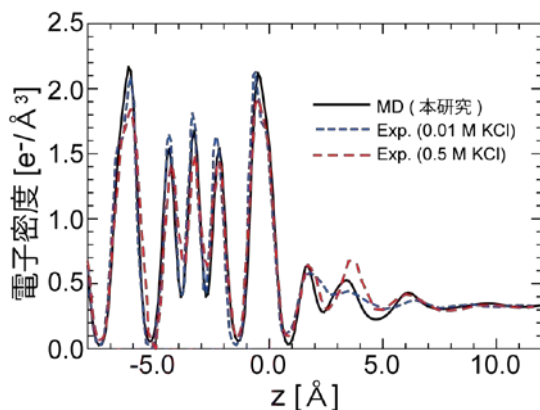


図5 白云母/KCl水溶液の電子密度分布。実験 (Schlegel et al., 2006) とMD計算の比較。白云母表面と垂直方向から見た図。zが負の位置は白云母でzが正の位置は水溶液の領域である。

高濃度 (0.5 M KCl) の実験結果とMD計算の結果が、ピークの位置高さともによく一致した。このことからMD計算の結果が現実の白云母/KCl水溶液界面の構造を精度よく再現していると考え、さらにMD計算から原子分布の導出を行った。図5の電子密度の $z = 1.9$ Å付近のピークは雲母表面に吸着した K^+ イオンに対応し、 $z > 2.5$ Å以降のピークは、 K^+ イオンに配位した水分子のピーク等に対応する。水分子の分布を等密度曲面で表現した白

雲母表面/KCl水溶液界面のスナップショットを図6に示す。 K^+ イオンは内圏錯体として白云母表面に吸着し、安定化することがわかった。このような水和イオンの構造と、表面力測定の結果と比較することで、水潤滑のメカニズムについて考察した。得られた結論として、水和イオンで潤滑効果を高めるためには、①表面にイオンが内圏錯体として吸着すること、②第一水和圏の水分子が強くイオンに水和していること、が必要であることが分かった。これらの性質はイオン-水およびイオン-固体表面間の相互作用のバランスで決まる。白云母表面の場合、1価の陽イオンでは Na^+ や K^+ の潤滑性が高く、 Li^+ や Cs^+ では潤滑性が低いことが予想され、これらの結果は表面力測定の結果と調和的である。

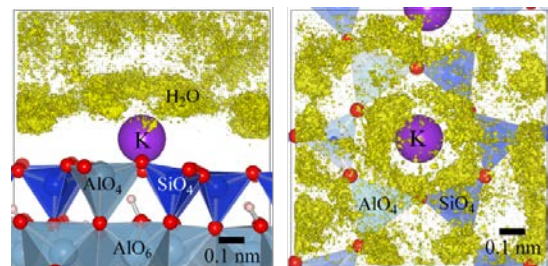


図6 白云母/KCl水溶液界面の原子分布。MD計算の結果で黄色は水分子の等密度曲面 (バルク水の密度の約6倍) を示す。左: 界面を横から見た図、右: 界面を溶液側から見た図。

本成果の一部を国際誌に報告した (*Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009 and 2011)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

① H. Sakuma, Potential Energy Surface of 4-hexyl-4'-cyanobiphenyl (6CB) on Graphite Surface: A DFT study with van der Waals Corrections, *Molecular Simulation*, 2011, In press. 査読有

② H. Sakuma and K. Kawamura, Structure and Dynamics of Water on Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , H_3O^+ -exchanged Muscovite Surfaces: A Molecular Dynamics Study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**, 63-81. 査読有

③ 佐久間博, 岩石粒界に存在する超臨界流体の分子シミュレーション, *岩石鉱物科学*, 2010, **39**, 199 - 207. 査読有

④ H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, K. Kawamura, Structure of muscovite/aqueous NaCl solution interface studied by x-ray CTR scattering measurements, *Photon Factory Activity Report 2009*, 2010, **27 Part B**, 77-77. 査読無

⑤ H. Sakuma, Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**, 4100-4110. 査読有

⑥ 佐久間博、白雲母表面－水界面における原子分布の解明、*粘土科学*、2009、**48**、77-81. 査読有

⑦ H. Sakuma and K. Kurihara, Fourier-transform Resonance Shear Measurement for Studying Confined Liquids, *Review of Scientific Instruments*, 2009, **80**, 013701. 査読有

⑧ 佐久間博、栗原和枝、共振ずり測定によるナノすきまの水のレオロジー・トライボロジー、*トライボロジスト*、2008、**53**、363-368. 査読有

⑨ H. Kawai, H. Sakuma, M. Mizukami, T. Abe, Y. Fukao, H. Tajima, K. Kurihara, New surface forces apparatus using two-beam interferometry, *Review of Scientific Instruments*, 2008, **79**, 043701. 査読有

[学会発表] (計17件)

① 佐久間博、1Å以下の分解能を持つ鉱物表面/液体界面の構造解析、日本鉱物科学会2010年年会・総会、島根大学、2010.9.25.

② H. Sakuma, K. Kawamura, Structure of Liquid Crystal (6CB) Adsorbed on a Graphite Surface, ICCT-2010, つくば国際会議場, 2010.8.5.

③ H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, and K. Kawamura, Interfacial Structure of Muscovite / Aqueous NaCl Solution Studied by X-ray CTR Scattering and Molecular Dynamics Simulations, 2010 SEA-CSSJ-DMMS Trilateral Meeting on Clays, Seville Spain, 2010.6.9.

④ 佐久間博、河村雄行、白雲母表面 - 水界面における原子分布の解明、第53回粘土科学討論会、岩手大学、2009.9.10.

⑤ H. Sakuma, K. Kawamura, Structure and Dynamics of Water on Muscovite Mica

Surfaces, 14th International Clay Conference (ICC), Castellaneta Marina (TA), Italy, 2009.6.16.

⑥ 佐久間博、河村雄行、白雲母 - 水界面における水の構造とダイナミクス、JPGU Meeting 2009、幕張メッセ国際会議場、2009.5.20.

⑦ 佐久間博、河村雄行、雲母表面における水・イオンの構造と挙動：分子動力学計算とX線反射率測定と比較、第22回分子シミュレーション討論会、岡山大学、2008.11.17.

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称: Shear measuring method and its device
発明者: Kurihara, K., Sakuma, H., Mizukami, M.

権利者: JST, Kurihara, K., Sakuma, H., Mizukami, M.

種類: 特許

番号: 12088046

取得年月日: 2010/07/12

国内外の別: 外国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐久間 博 (SAKUMA HIROSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・特任助教

研究者番号: 20400426

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし