

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540339

研究課題名（和文）ナノスケール束縛液体の物性研究

研究課題名（英文）Study of nanoconfinement effects of liquids

研究代表者

左右田 龍太郎 (SOUDA RYUTARO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：00354407

研究成果の概要（和文）：薄膜をナノメートルサイズにまで薄くするとその物性はバルクの物性と比較して著しく変化する。この現象（ナノ束縛効果）は物質自体のサイズ効果と自由表面の存在や基板との相互作用による影響であると考えられる。種々の基板上に作成した水、アルコール、炭化水素、イオン液体等の分子性薄膜のガラス転移現象が表面および界面の存在によりどのような影響を受けているのかを飛行時間二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) および昇温脱離法 (TPD) を用いて原子・分子レベルで明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The properties of thin liquid films differ significantly from those of bulk because of nanoconfinement effects that originate from the film thickness, presence of free surface, and interaction with substrates. In this study, the nanoconfinement effect on the glass-liquid transition is explored using supported thin films such as water, alcohols, hydrocarbons, ionic liquids, and polymers by using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and temperature programmed desorption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

ガラス転移におけるナノ束縛効果の研究はこれまでに主にポリマー薄膜を用いてそのガラス転移温度、 T_g 、の膜厚依存性や基板依存性を調べることで議論されてきた。実験手法としては比熱測定、エリプソメトリによる膜厚変化、および光学測定等が用いられてきたが、同じように準備した薄膜であるにもかかわらず用いた手法によりナノ束縛効果

が観測されたりされなかったりして現象の正しい理解とその物理的背景についての解明等はあまり進んでいない。自由表面および界面における原子・分子の構造および動的挙動をもとにナノ束縛効果の研究を進める必要がある。

2. 研究の目的

このような状況に鑑み、従来とは異なった

アプローチからガラス転移のナノ束縛効果の研究を行うことが極めて重要である。ガラス転移には個々の原子・分子の拡散という側面と多くの原子・分子が協力的に運動することにより生じる流動性という側面が存在する。この両方を解析しその関係を明らかにすることを旨として研究を行った。従来研究が行われてきたポリマーでは重心の運動と各セグメントの部分的な運動を区別した議論を行うことは事実上困難である。このためより構造が簡単で現象を理解しやすい水などの単純な分子の薄膜を用いてその動的挙動に関する研究を行った。

3. 研究の方法

実験手法として主に TOF-SIMS を用いた。この手法は従来固体表面の組成分析等に用いられてきたが、研究代表者により 2004 年に初めてアモルファス氷のガラス転移の研究に適用された。研究のポイントは、表面の組成や構造変化を温度の関数として測定し、分子拡散の始まる温度や流動性の出現により薄膜の構造が変化する温度を明らかにすることである。転移温度の膜厚依存性や基板依存性を調べることでナノ束縛効果の背景にある物理現象を原子・分子レベルで明らかにする。

4. 研究成果

(1) アモルファス氷薄膜と基板表面との相互作用により薄膜のガラス転移温度 (T_g) にどのような影響を与えているかを調べた。このため親水性基板（水酸基で終端したシリコン）および疎水性基板（フロロカーボンで終端したシリコンおよび高配向性グラファイト）を用い、吸着した氷薄膜に流動性が生じてモルフォロジーが変化する温度と、氷表面から水分子が脱離する温度をそれぞれ TOF-SIMS と TPD を用いて調べた。その結果、親水性基板では 155K まで薄膜の脱濡れは起こらなかったが、疎水性のフロロカーボンで終端したシリコン基板表面では脱濡れ現象が 110K 付近で起こり始めた。これは界面における水素結合の有無によりアモルファス氷のガラス転移が影響を受けていることを示している。また、グラファイトの疎水性は表面にたらしめた水滴の形状から容易に確認できるが、図 1 の TOF-SIMS の結果から、低温におけるアモルファス氷では 140K まで脱濡れは起こらなかった。実験結果から昇温過程で水分子の OH 基がグラファイト基板に配向していることがわかった。このような構造をとることによりグラファイトと水分子との間で結合性の相互作用が生じていると考えられる。この構造は第一原理計算の結果とも矛盾しない。また、室温における液体の水と低温における水ではその物理的な性質が

異なっているために（ポリアモルフィズム）このような現象が起こった可能性も考えられる。

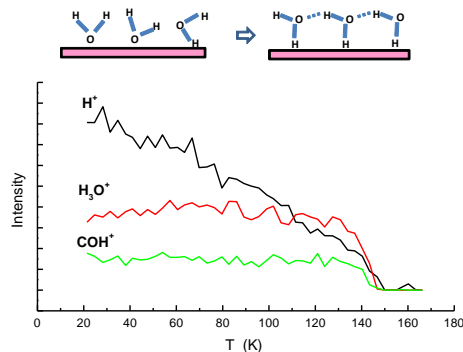


図 1

(2) 固体表面は真空側の原子・分子が存在しないためバルクと比較して流動性がより低温で生じている可能性がある。ポリマー表面にガラス転移温度以下の温度で液体層が形成されている可能性を明らかにするため、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリエチレンオキサ이드 (PEO) の薄膜表面にイオン液体 ([emim][Tf₂N]) を吸着させその膜内への取り込み温度を TOF-SIMS を用いて決定した。図 2 に示したように、PS および PMMA 表面では [emim][Tf₂N] の取り込みが約 330K と 300K で起こるが、これはバルクの T_g と比較して 50–80K も低く、固体表面ではより低温でガラス転移現象が起こる可能性が見出された。また図 2 で 230K 付近に現れるピークは吸着した [emim][Tf₂N] の結晶化によるものであるが、PEO 表面ではこのような結晶化が観測されなかった。また吸着子は 240K 付近で PEO に取り込まれた。

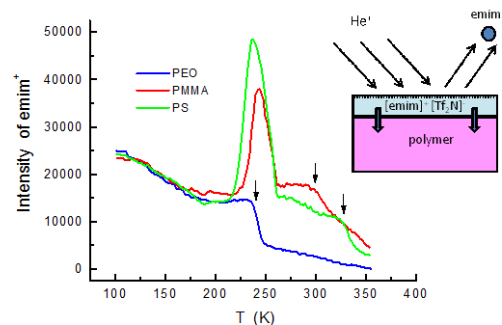


図 2

この結果から結晶性のポリマーである PEO でも、その表面に液体層が形成されていること

がわかった。この現象は粒界等に残ったアモルファス相のガラス転移、あるいは結晶粒自身の表面融解によるものであると考えられる。

(3) 薄膜のガラス転移においては自由表面と界面の存在によりバルクの T_g とは異なった温度で流動性が生ずると考えられる。究極の薄膜である単分子層の表面拡散を調べることににより表面拡散が薄膜のガラス転移とどのように関係しているかを明らかにした。基板の影響が最小になる条件での表面拡散を議論するため、表面エネルギーが最も小さいと考えられるパーフルオロカーボンで終端した基板を用い、低温でトルエン、*n*-ペンタン、エチルベンゼン、3-メチルペンタンの単分子層の脱濡れ現象の起こる温度を測定した。その結果、いずれの分子でもバルクの T_g よりかなり低い温度で脱濡れが起こった。一方、Ni(111)や高配向性グラファイト基板に単分子層を吸着した場合には脱濡れは分子の脱離が起こるまで観測されなかった。これは基板との間で弱い引力(濡れ)が存在すると液滴が形成されないことを意味する。このような研究から分子間相互作用と分子-基板相互作用(濡れ)のガラス転移への影響を今後明らかにしていく。

さらに、脱濡れの起こる温度が膜厚によってどのように変化するかを測定した。トルエンを用いて得られた実験結果から、単分子層では70Kで脱濡れが起こるが、膜厚とともに脱濡れ温度が上昇し、最終的には4-5分子層の膜厚でバルクの T_g (117K)と同じ温度で脱濡れが起こることが明らかになった。この膜厚はガラス転移現象において分子が協力的に運動し、流動性を生じせしめる長さのスケールに対応すると考えられる。図3に2分子層のトルエンをパーフルオロカーボンで終端した基板に低温で吸着させ、段階的に昇温した場合に観測された基板表面からの散乱イオン強度を示す。70Kで分子層のモルフォロジーが変化し始め、時間経過とともに形態が固定しさらに温度を上昇しないと変化が

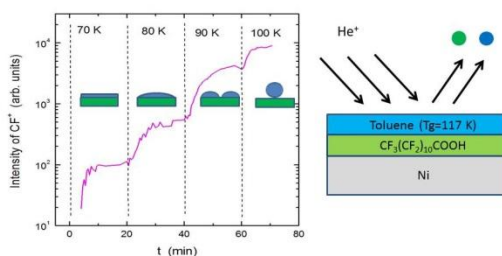


図 3

起こらなくなる。このように T_g 以下の温度ではモルフォロジーの変化という液体の性質はそれ自身の形態(あるいは液滴の厚さ)によってクエンチされ、最も安定な球体が形成されるには最終的に 100K 以上の温度が必要であることがわかる。この結果も低温の液体では分子の流動性がある領域での集団的な運動によって起こっているためであることを強く示唆している。

4) ポーラスシリコンの基板に水、メタノール、エタノール、3-メチルペンタンの単分子膜およびナノスケールの多層薄膜を吸着させ、表面拡散により分子が表面からメソポア内に取り込まれる過程を TOF-SIMS を用いて温度の関数として測定した。水酸基で終端した親水性表面において水分子は 100K 以上の温度でポアに取り込まれた。この温度で水分子の表面拡散が起こり始めると考えられる。3-メチルペンタンでは 50K 以上で分子の取り込みが起こった。これらの温度はバルクの T_g (136K および 77K) よりかなり低温であることが分かった。一方、メタノールおよびエタノールでは単分子層のポア内への取り込みは分子の脱離温度(120K)まで観測されず、表面拡散が抑制されていることが明らかになった。一方エタノール多分子層では 80K 以上(バルク $T_g=97K$)で分子は表面最外層から順次ポア内に取り込まれ、最終的に単分子層が表面に残された。このようにアルコールでは単分子層と多分子層で表面拡散の開始温度が大きく異なることが分かった。この現象は、アルコール分子とポーラスシリコン基板の水酸基との間で形成される水素結合に起因すると考えられる。すなわち基板との水素結合が優先的に形成された結果、アルコール分子間の水素結合は形成されなくなり、表面拡散が液体的な協力的な運動から個別的なホッピングによる拡散に変化したためであると考えられる。水分子も基板の水酸基と水素結合を形成するがそのような現象は観測されなかった。これは水分子間の水素結合が基板とのそれによりあまり影響を受けず、協力的な分子拡散が維持されているためであると解釈された。

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 Ryutaro Souda, Nanoconfinement effects on water on hydrophilic and hydrophobic substrates at cryogenic temperature, Journal of

- Physical Chemistry C, 査読有、Vol. 116, No. 39, 2012, pp. 20895-20901.
DOI: 10.1021/jp3061587
- ② Jobin Cyriac, T. Pradeep, H. Kang, R. Souda, and R. G. Cooks, Chemical Reviews, 査読有、Vol. 112, No.10, 2012, pp. 5356-5411.
DOI: 10.1021/cr200384k
- ③ Ryutaro Souda, Interaction of poly(ethylene oxide), poly(methyl methacrylate), and polystyrene with ionic liquid adspecies, Journal of Physical Chemistry C, 査読有、2012, Vol. 116, No. 33, pp.17525-17530
DOI: 10.1021/jp302690m
- ④ Ryutaro Souda, Nanoconfinement effects on the glass-liquid transition of vapor-deposited 1-pentene, Journal of Physical Chemistry C, 査読有、2012, Vol. 116, No. 14, pp.7735-7740.
DOI: 10.1021/jp2089627
- ⑤ Ryutaro Souda, On sub-Tg dewetting of nanoconfined liquids and autophobic dewetting of crystallites, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有、2012, Vol. 14, No. 12, pp.4118-4124.
DOI: 10.1039/c2cp23822e
- ⑥ Ryutaro Souda, Surface diffusion and entrapment of simple molecules on porous silica, Surface Science, 査読有、2011, Vol. 605, No. 13-14, pp. 1257-1262.
DOI: 10.1016/j.susc.2011.04.012
- ⑦ Ryutaro Souda, Adsorption, diffusion, dewetting, and entrapment of acetone on Ni(111), surface-modified silicon, and amorphous solid water studied by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and temperature programmed desorption, Journal of Chemical Physics, 査読有、2011、Vol. 135, No. 16, pp.164703-1-164703-8.
DOI: 10.1063/1.3656071
- ⑧ Ryutaro Souda, Roles of 2D liquid in reduction of the glass-transition temperature of thin molecular solid films, Journal of Physical Chemistry C, 査読有、2011, Vol. 115, No. 16, pp. 8136-8143.
DOI: 10.1021/jp111741n
- ⑨ Ryutaro Souda, Surface and interface effects on structural transformation of vapor-deposited ethylbenzene films, Surface Science, 査読有、2011、Vol. 605, No. 7-8, pp. 793-798.
DOI10.1016/j.susc.2011.01.020

[学会発表] (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/synthesis/index.html>

http://kanado2.nims.go.jp/mana/people/mana_scientist/r_souda/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

左右田 龍太郎 (SOUDA RYUTARO)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・MANA 研究者
研究者番号：00354407

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし