

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19K04209
研究課題名(和文) ソフトな有機表面材料によって発現する界面親和性に関する分子論的メカニズムの解明

研究課題名(英文) Molecular-Scale Mechanism on Interface Affinity Realized on Organic Surface Materials

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子動力学法を用いて、ソフトな界面を代表する自己組織化単分子膜(SAM)表面の界面親和性を定量的に評価する手法を確立し、そ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、一般的に利用される親和性の指標である液滴の接触角のみならず、詳細な界面の相互作用エネルギーや、3相接触線付近に設けた検査面における応力テンソル解析など微視的スケールでの解析手法を確立した。

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ソフトな有機分子膜と液体間に発現する界面親和性を定量的に評価する研究はこれまで報告例がほとんどなく、その新しい方法論の開発や本研究成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。特に本研究の基礎的知見は、界面親和性の制御を実現する技術に繋がる。すなわち、有機材料によるボトムアップ手法を用いた表面修飾、表面処理技術に直結し、表面への多機能性の付与やコスト低減などのメリットが大きく、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 aim at establishing a methodology for quantitative evaluation of interfacial affinity on the self-assembled monolayer (SAM), which represent a soft characteristic. We also clarify the mechanism of interfacial affinity originating from the molecular-scale structure and chemical properties. In particular, we analyze the droplet contact state on a microscopic scale using molecular dynamics simulations; not only the contact angle, which is a commonly used manifestation of affinity, but also detailed interfacial interaction energy and a stress tensor field on the control surface are investigated.

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

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

分子集団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として自己組織化単分子膜 (SAM) が広く知られており、幅広い研究領域において研究開発が進んでいる。これは有機分子が表面に化学吸着し、秩序構造を発現する 1 分子層の極薄膜である。種々の固体表面 (各種金属、シリコン系素材、酸化物固体) へ修飾する技術が確立されており、本来の固体面が有する特性を大きく変えることが可能である。これは、有機分子自身が持つ分子設計の自由度の高さに由来し、分子デザインによって表面特性を自在に制御できる可能性を持つ。

この SAM を用いた分子修飾技術の応用として車載用のパワーデバイスなど次世代の半導体デバイス冷却技術への適用が考えられている。半導体素子の冷却は電極や絶縁板、ヒートスプレッドを介して行われるが、粗さをもつ固体と固体の接触状態を改善するため熱界面材料 (熱伝導グリスなど) を固体表面間に導入するのが一般的である。したがって、固体と液体間の界面における熱輸送効率の向上が極めて重要となり、熱輸送効率を支配する 1 つの要因である固体と液体間の界面親和性を柔軟に制御する技術が求められている。

さらに、革新的な機能性を付与する界面修飾技術とも深く関連しており、最近高い注目を集める超撥油/撥水性両立 (omniphobic) 表面の創成や、超撥油/超親水から超親水/超親油性まで自在に液体との親和性を制御できる有機表面材料は、自己洗浄性を有する表面、表面摩擦抵抗の低減、相変化特性や界面接着性の向上など、極めて多様な工学・産業分野への応用が期待される。しかしながら、これら特異な親和性発現のメカニズムについては、マクロスコピックな濡れ性による解釈に留まっており、表面材料分子の化学的特性を含めたミクロな視点での解明が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、有機分子修飾膜が有する分子スケール構造や化学的特性がもたらす界面親和性発現のメカニズムを定量評価する枠組みを確立することを目的とする。このため、分子スケールの物理化学的特性を再現可能な分子動力学 (MD) シミュレーションを主要な解析手法として採用する。ここで主題となる界面親和性について、一般的な指標となっている固体表面上での液滴の接触角は、分子スケールの系においては必ずしも正確な親和性の評価とならない可能性がある。したがって、より内在的な熱力学的指標として、界面自由エネルギーや付着仕事を定量評価することが本質的理解に繋がる。

分子シミュレーションを用いたソフトな表面材料 (ここでは SAM などの有機分子修飾膜) と液体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ほとんど報告例がなく、新しい方法論の提案やこの研究成果から得られる知見は学術的な新規性や産業分野への波及効果が極めて大きい。すなわち、本研究のような有機材料によるボトムアップ手法を用いた表面修飾技術に関する基礎的研究は、有機分子が有する分子デザインの設計自由度の高さゆえに、対象とする種々の固体表面に対して自在に所望の機能性を付与できる表面修飾技術の創発に繋がる。

3. 研究の方法

これまで、SAM-液体界面の様々な MD 計算モデルを構築し、界面熱輸送特性の解析を行ってきた。ここで培った SAM 界面における分子モデリング技術を利用して、SAM 表面における液滴接触の計算モデル (Fig. 1) を構築し、液滴接触状態での界面付近の力学的特性を解明する。一般に Young の式としてよく知られる固液、気液、固気の界面張力と接触角の関係が存在するが、表面がソフトな材質で構成される場合、この Young の式が成立するかは必ずしも明らかではない。Young の式が破綻する要因として、1) 表面張力に起因した 3 相接触線における有機分子膜の変形、2) SAM の分子スケールの表面粗さに由来する液滴のピンギング効果、などが考えられる。したがって、ここでは力学的に得られる界面付近での SAM 内部や液滴のミクロな応力分布を測定し、熱力学的に得られる界面自由エネルギーの情報を統合することで、Young の式が

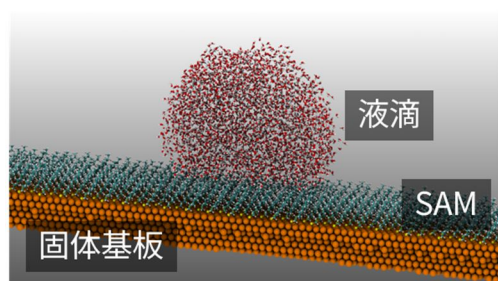


Fig. 1 Snapshot of a water droplet on the methyl-terminated alkanethiolate SAM.

成立するか、また成立しない場合はその要因を明らかにする。

SAM を形成する基盤には金を用いた。SAM 分子には界面の親水性が異なる系を調査するため、疎水性のメチル基末端 ($-CH_3$) およびやや親水性を示すメトキシ末端 ($-OCH_3$) のアルカンチオール SAM を用い、液滴は水を適用する。応力分布の測定には、Method of Plane (MoP) の定式化を用い、独自開発の MD プログラムに実装する。解析においては、液滴接触系に微細なグリッドを設置して各検査面において局所的な応力を測定する。

4. 研究成果

典型的なアルカンチオール SAM と水の界面において、SAM 末端の官能基を疎水性 (メチル基) およびやや親水性 (メトキシ基) の末端とした時の接触角を精確に測定した。複数初期状態を用い、異なる液滴サンプルを用いて接触角を比較した結果、接触角自体には有意な差は見られなかったものの、系の相互作用エネルギーには有意な差が見られた。これは、界面がソフトな特性を持つことにより、液滴接触状態における SAM 側の歪みの状態が異なっているためであると考えられる。

MoP の定式化を用い、独自開発の MD プログラムに応力測定の計算手法を実装した。これを適用して、液滴接触状態における界面の局所応力テンソルの評価を行った。疎水性末端 (メチル末端) アルカンチオール SAM と水の界面において、局所領域における応力場を算出することによって、液滴接触状態での界面付近の応力状態を明らかにできる。3 相接触線付近に設けた検査体積における応力の表面積分から、SAM 表面における液滴に作用するピンング力を定量化した (Fig. 2)。その結果、ピンング力は、解析における系統的誤差より小さい大きさを持つことから、実施した疎水性 SAM 表面においては、明確なピンングを生じておらず接触角に対する影響は小さいと考えられる。この結果は、比較的表面的な乱れが少ない 100% の SAM 被覆密度が要因であると考えられる。さらに、やや親水性の末端であるメトキシ基を有する SAM についても同様の解析を行った結果、系統的誤差を上回るような大きなピンング力が作用していないことが明らかとなった。

研究期間全体を通じ、ソフトな界面における固液親和性の解明を志向し、一般的に利用される指標である接触角のみならず、詳細な界面の相互作用エネルギーや、検査面における応力テンソル解析 (MoP) を用いて、液滴接触状態に関する微視的スケールでの解析手段を確立した。今回解析を実施した SAM 表面においては、明確なピンングを生じておらず接触角に対する影響は小さいと考えられる。この結果は、比較的表面的な乱れが少ない 100% の SAM 被覆密度が要因であると考えられるため、今後は化学的・物理的な不均一性を含む界面モデルでの解析に展開する予定である。

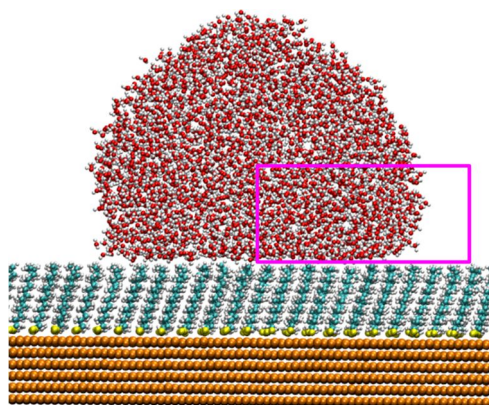


Fig. 2 Water droplet on SAM and the control volume defined around the three-phase contact line (pink rectangle). The pinning force is evaluated by the lateral stress integrated over the control surface.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Saha Leton C., Kikugawa Gota	4. 巻 125
2. 論文標題 Heat Conduction Performance over a Poly(ethylene glycol) Self-Assembled Monolayer/Water Interface: A Molecular Dynamics Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 1896 ~ 1905
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c09385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 菊川 豪太, 新田 則佳, SURBLYS Donatas, 小原 拓
2. 発表標題 自己組織化単分子膜表面上の液滴接触状態に関する分子動力的研究
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊川 豪太, 新田 則佳, SURBLYS Donatas, 小原 拓
2. 発表標題 疎水性の異なるSAM表面上の液滴濡れ状態に関する分子動力的研究
3. 学会等名 日本流体力学会年会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Gota Kikugawa, Leton Chandra Saha, Takashi Yagi, Yuichiro Yamashita, Masahide Sato, Taku Ohara
2. 発表標題 Thermal conduction over PEG-terminated SAM/water interface with different SAM chain lengths
3. 学会等名 2nd Asian Conference on Thermal Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Leton Chandra Saha, 菊川 豪太
2. 発表標題 Poly (ethylene glycol)系自己組織化単分子膜/水界面における熱輸送に関する分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新田 則佳, 菊川 豪太
2. 発表標題 分子動力学法による自己組織化単分子膜表面上の液滴に対する濡れ特性の評価
3. 学会等名 日本流体力学会年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Gota Kikugawa, Junichiro Shiomi, Taku Ohara
2. 発表標題 Spectral Decomposition of Heat Conduction over the SAM-Solvent Interface
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊川 豪太, 森田 修匠, 塩見 淳一郎, 小原 拓
2. 発表標題 熱流束スペクトル分解による自己組織化単分子膜の熱伝導特性に関する分子動力学解析
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Leton Chandra Saha, 菊川 豪太
2. 発表標題 ポリエチレングリコールSAM と水界面における界面熱輸送に関する分子動力学的研究
3. 学会等名 日本流体力学会年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田 修匠, 菊川 豪太, Surblys Donatas, 小原 拓
2. 発表標題 自己組織化単分子膜/水界面における熱流束のスペクトル解析
3. 学会等名 第33回数値流体力学シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関