

氏名	亀田 直樹
博士の専攻分野の名称	博士 (学術)
学位記号番号	博理工甲第 657 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	分散力に支配された固液界面のナノ構造
論文審査委員	委員長 教授 中林誠一郎 委員 教授 永澤 明 委員 教授 若狭 雅信 委員 准教授 上野 啓司 委員 教授 高柳 敏幸

## 論文の内容の要旨

固体表面の原子一層、分子一層の構造解析は超高真空中から始まり、溶液中でも盛んに行われている。吸着した分子は固体からの束縛が強く自由に動くことができないため、固体とみなすことができる。固体表面から少し離れた領域では、界面から離れようとする力と界面を小さくしようとする力のバランスにより液膜の不安定化が起こる。つまり液体のようなやわらかい構造があると期待される。固体と液体の表面にできる、やわらかいナノ構造の一例に、ナノ気泡が挙げられる。2000年に原子間力顕微鏡 (AFM) の観測によって、空気で飽和した水中では、固液界面にナノ気泡が存在するということが初めて報告された。流体力学では固体界面の面内流体速度はゼロになるが、表面選択的な運動解析から、面内速度は有限を持つことが明らかになった。この事実は固体と液体の界面にスリップ層があることを示唆しており、スリップ層の有力な候補として固液界面に存在するナノ気泡が挙げられている。ナノ気泡の存在は実験的には明らかではあるけれども、未解決な問題が数多く残されている。

### 1. ナノ気泡の安定性

固体基板表面の気泡の安定性は、界面張力のバランスによって決まる。微小気泡においては、固-液-気三相の交わる界面である接触線に働く線張力を考慮する必要がある。線張力は接触線の持つ単位長さあたりのエネルギーであり、接触線を広げたり、縮めたりする力である。界面と接触線の持つエネルギーバランスから、固液界面に存在するナノ気泡の安定性を考察した。空気で飽和した超純水に浸し AFM で観測を行ったところ、Au(111) 表面にナノ気泡が発生した (図 1 (a))。空気で飽和した水-エタノール (1:1) 混合溶液に浸し、Au(111) を観測すると超純水中に比べ大

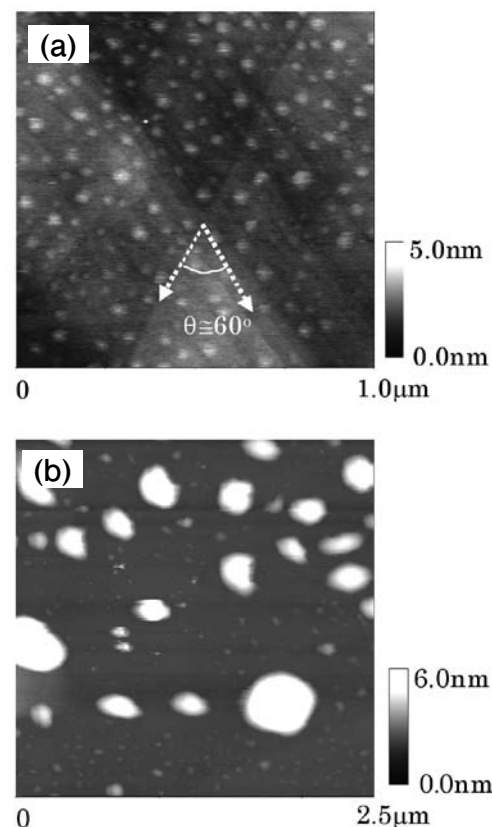


図 1 Au (111) 表面に発生したナノ気泡の AFM イメージ

きい気泡が観測された (図 1 (b))。ナノ気泡の観測結果から、気泡の曲率半径  $R$  と接触角  $\theta$  を求め線張力を見積もった。 $R=100-300\text{nm}$  の気泡のの気泡の線張力は  $-3 \times 10^{-10}\text{J/m}$  という負の線張力が得られた。負の線張力は接触線を引き伸ばす方向に働き、界面を押し潰そうとする力とバランスし、気泡を安定化させる。 $R=10-30\text{nm}$  の気泡の線張力は  $6 \times 10^{-11}\text{J/m}$  という正の線張力が得られた。正の線張力は接触線を縮める方向に働くため、気泡を不安定化させている。この結果は固液界面でナノ気泡を数時間観測できるとい実験事実と大きく矛盾する。気泡を形成するためのエネルギーは定性的に次のように書き下せる。

$$G(r) = \sum_{i=1}^3 \iint \gamma_i(r) dr^2 + \int \tau(r) dr + \iiint \Delta g(r) dr^3$$

第一項目は界面のエネルギー、第二項目が接触線のエネルギー、第三項目が気泡を構成する分子の持つエネルギーの総和である。本研究では、界面張力と線張力から、第三項目の体積エネルギーについて考察する。

## 2. 定義された表面の気泡の挙動

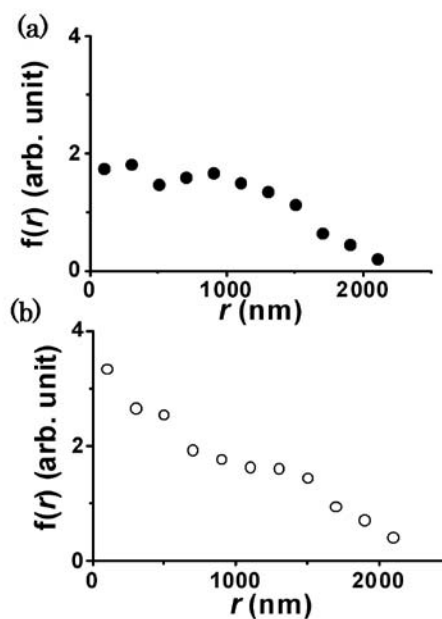
ここでは素性のわかった表面で、ナノ気泡の挙動を調べることに焦点をおく。HOPG は壁開で容易に清浄表面を得ることができる。HOPG のテラス疎水的、ステップの壁の部分は親水的な性質を示す。このためステップ幅が異なると、気泡の挙動に違いが見られると期待される。ステップ幅の狭い場所で発生したナノ気泡は、ステップに沿って1次元的に成長した。特徴的な体積の時間変化を観測した。近接した2つのナノ気泡がオストワルト成長によって、片方がもう片方に取り込まれる過程が観測された。オストワルト成長をしない気泡に注目し、体積のゆらぎを観測した。他のナノ気泡やステップと近接しない、テラス上に発生したナノ気泡の体積の時間変化を観測した。孤立したナノ気泡の体積は時間とともに揺らいでいることがわかった。バルクの泡と比べ極微小な空間であるナノ気泡の場合、ナノ気泡構成分子と溶液中の気体分子との平衡にみられる揺らぎが顕著に現れていると考えている。

## 3. ブタンナノ液滴

ガスで飽和した水と固体基板との界面にはナノキャビティーが発生する。窒素とブタンのナノキャビティーを、AFM で観測し比較を行った。Si(100) 表面を H 末端化処理した直後、窒素または n-ブタンで飽和した水を注入し観測した。ブタンの曲率半径は  $250 \pm 100\text{nm}$ 、窒素は  $55 \pm 25\text{nm}$  であることがわかった。

窒素とブタンでフォースカーブの比較を行った。探針をキャビティーから引き離すとき、充分離れると探針がキャビティーから離れる (Jump-out)。窒素では Jump-out は数 nm で起こるが、ブタンでは 10-20nm の位置で起こる。探針がキャビティーに接触するとブリッジが形成される。ブタンは液体から気体になることにより体積を膨張させることができるためにより長距離まで探針を引っ張ることができると考えている。

Si(100) 表面に発生したナノキャビティーの動径分布関数を示す。窒素の動径分布関数を見ると、1000nm まで平坦であり、その後減衰していく (図 2 (a))。ブタンの動径分布関数では最初の減衰が、500nm の位置で起こっている (図 2 (b))。この結果はブタンでは、キャビティー間に引力があることを示唆している。ブタンナノキャビティーの高さは 3-8nm であり、この領域では固体基板からの引力は弱くブタン分子は少し動けるので、表面から離れる力が働く。この分散力とキャビティー間に働く引力によって、液膜の不安定化が起こっている。



## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は当該論文の発表会を平成 20 年 2 月 22 日に公開で開催した。発表後詳細な質疑応答に基づく審査を行った。以下に審査結果を要約する。

液体と接した固体との界面にナノ気泡存在する。ナノ気泡は、実は身の回りの自然にある一般的な現象であるにもかかわらず、観測の方途が無かったために、長い間知られていなかった。原子間力顕微鏡の著しい性能向上により、2000 年に初めて報告されてから、ナノ気泡は多くの分野にわたって近年盛んに調べられている研究対象である。空気で飽和した水の中の固液界面に、ナノ気泡が存在することは多くの研究者から合意を得ている事実である。しかしなぜナノ気泡が存在できるのかという問いに、誰一人として十分な答えを提示できてはいない。本論文では、空気で飽和した水と固体との界面に存在するナノ気泡の安定性について、既存の表面物理の知識だけでは十分に理解できないことを示し、極微小な気泡の世界で考えるべき要素を明らかにすることを目的としている。

固体基板表面のナノ気泡の安定性を考える上で、重要なことは素性の明らかな固体表面を使用することである。本論文では第 3 章で、比較的容易に清浄表面を得られる高配向性グラファイト (HOPG) を使用し、ナノ気泡の観測を行い HOPG 表面に発生したナノ気泡の安定性について考察を行った。ステップ密度が高い HOPG 表面では、ナノ気泡はエッジに沿って並ぶことを実験的に明らかにした。ナノ気泡はステップにより、表面でピン止めされており、テラスで孤立して存在するよりも安定化されていることを示している。また気泡形状の時間変化を測定し、オストワルド成長や気液界面のゆらぎが起こっていることを明らかにした。この知見は、Jpn. J. Appl. Phys. 誌に論文が掲載されている。

気泡の大きさが小さくなると、表面のエネルギーに対して線のエネルギーが無視できなくなる。微小気泡においては、固 - 液 - 気の 3 相の交わる接触線を形成するためのエネルギーを考慮する必要がある。本論文では第 2 章で、サイズの異なるナノ気泡の観測結果から、表面のエネルギーと線のエネルギーの見積を行い、Au(111) 表面に発生したナノ気泡の安定性について考察を行っている。接触線の単位長さあたりのエネルギーである線張力を求めると  $r > 100\text{nm}$  の気泡については負の線張力が得られ、気泡を安定化する方向に働いていることを明らかにした。 $r < 30\text{nm}$  の気泡については正の線張力が得られ、気泡の不安定化に寄与していることを明らかにした。気泡形成エネルギーは、線のエネルギーの寄与に関わらず正の値を示す。この結果はナノ気泡の観測結果とは矛盾する。気泡形成を支えるエネルギーについて、静電気力、ピンニングサイト、分散力を候補に上げ、それぞれモデルを立て妥当性について考察している。この知見は、審査終了現在、Chem. Phys. Lett. 誌に投稿し、審査中である。

ガスで飽和した水と固体基板との界面にはナノキャビティーが発生する。本論文では第 4 章で、窒素とブタンのナノキャビティーの観測結果から、Si(100) 表面に発生した窒素のキャビティーは気泡であり、ブタンは液滴であることを明らかにした。表面と線のエネルギーから、気泡及び液滴を形成するためのエネルギーを見積もった。ナノ気泡の形成エネルギーは正で得られ、実験結果とは矛盾する結果が得られた。ナノ液滴の場合、液滴形成エネルギーは線のエネルギーによってより安定化され、負の値を示した。動径分布関数の結果から、液滴間には引力が働き近くに集まろうとする傾向が観測された。ナノ液滴の存在する領域では、固体基板からの引力は弱くブタン分子は少し動けるので、表面から離れる力が働く。この分散力とキャビティー間に働く引力によって、液膜の不安定化が起こっていることを示している。この知見は、Surf. Sci. 誌に論文が受理され、掲載予定とされている。

以上の結果を総合し、当審査委員会は本学位論文が博士(学術)の学位の授与に値する十分な研究内容を持つものであると判定した。