

学位申請論文

振動分光法を用いた分子吸着膜の
摩擦界面その場観察に関する研究

平成 29 年 3 月

渡部 誠也

目次

第1章 序論	
1. 1節 緒言	1
1. 2節 分子吸着膜による摩擦低減効果に関するこれまでの研究報告	2
1. 3節 トライボロジーにおいて利用される表面観察手法と 摩擦界面その場観察の可能性	9
1. 4節 トライボロジー分野における SFG 分光分析の位置づけ	13
1. 5節 研究目的と本論の構成	20
第2章 SFG 分光分析を用いた摩擦界面その場観察装置の開発	
2. 1節 緒言	24
2. 2節 SFG 分光分析の理論	24
2. 3節 SFG 分光分析装置の仕様	51
2. 4節 SFG 分光分析を用いた摩擦界面観察の準備 —界面における分子構造と摩擦特性の関係についての検討—	54
2. 5節 SFG 分光分析を用いた摩擦界面その場観察装置の開発	58
第3章 油性剤吸着膜の摩擦界面における分子配向解析	
3. 1節 緒言	67
3. 2節 実験装置ならびに実験方法	67
3. 3節 実験結果	68
3. 4節 考察	74
3. 5節 結言	85
第4章 実用条件下における油性剤吸着膜の摩擦界面における分子挙動	
4. 1節 緒言	87
4. 2節 実験装置ならびに実験方法	88
4. 3節 実験結果	91
4. 4節 考察	97
4. 5節 結言	102
第5章 分子吸着膜による潤滑メカニズムの考察	104
第6章 総括	108
・謝辞	109
・研究業績	110
・付録 A 水—ステアリン酸系における摩擦界面の SFG その場観察	114
・付録 B 表面/界面現象から見た潤滑剤に適したイオン液体の検討	121

第1章 序論

1. 1節 緒言

1966年に英国教育科学省からの要請を受けた Peter Jost 博士は、英国潤滑技術委員会の委員長として英国の産業技術を立て直す政策をまとめ、1つの報告書（Jost report）を発表した[1]。報告書の中で Jost 博士は、摩擦・摩耗現象に関する科学・技術力を高めることは、英国産業界に極めて大きな経済効果をもたらすと述べ、積極的に推進すべき学問体系を明確にするために1つの造語を提案した。それが「トライボロジー（Tribology）」である。

相対運動する2固体面間に第3の物質として低せん断性の液体ないし固体を介在させることにより、摩擦や摩耗を制御する技術が潤滑である。第3の物質である潤滑剤は、潤滑油とグリース、そして固体潤滑剤の3つに大別される。潤滑油は基油と添加剤を調合して作製され、その組成は用途毎に異なる。基油には、鉱物油、合成油、動植物油などがある。鉱物油は石油を蒸留したもので、産業界では最も多く使用されている。合成油はポリ α オレフィンに代表されるように、石油を原料として化学合成されるため、不純物が少なく優れた性能を有するが高価である。動植物油は文字通り動物あるいは植物の油脂から精製されたもので、生分解性などの面で環境に優しい特性があるが、酸化劣化に弱いなどの欠点もある。

添加剤には、油性剤や極圧剤などの摩擦調整剤、酸化防止剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤などがある。その中でも、摩擦低減を目的とした油性剤と極圧剤に着目すると、油性剤は脂肪酸、アミン、アルコールなどの極性基と炭化水素鎖を有する分子構造からなり、金属表面に分子吸着膜を形成して金属同士の直接接触を防ぐことにより摩擦を低減させる働きをする。極圧剤は、一般的に硫黄やリンを含む化合物から構成され、摩擦誘起の化学反応により硫化金属やリン酸金属塩などを摩擦面に生成することで摩擦低減効果を発現する。油性剤は低温領域では十分な摩擦低減効果を発現するが、高温領域では吸着分子の脱離により摩擦低減効果を失う。対照的に、極圧剤は低温領域では化学反応が進まない効果が現れにくく、高温領域で機能を発揮する。そのため、低温領域と高温領域のいずれの場合においても摩擦低減が可能なように、油性剤と極圧剤とを併用することが多い。

しかしながら、添加剤の種類、配合割合などは経験則に頼っているのが現状である。その理由として、しゅう動中における表面の分子吸着膜、あるいはトライボケミカル反応膜の構造に関する情報が不足しており、その潤滑メカニズムに未解明な部分が多いことが挙げられる。更なる潤滑剤の高機能化や環境への低負荷化など、新規潤滑剤の開発を進めるに当たっては、潤滑剤に適した分子構造を実験的に探すことは限界がある。そのため、潤滑メカニズム解明を目的とした摩擦界面現象の理解が重要となっている。

1. 2 節 分子吸着膜による摩擦低減効果に関するこれまでの研究報告

流体・混合潤滑領域での摩擦抵抗低減には、潤滑油の粘度を下げることで有効である[2]. しかしながら、潤滑油の単純な低粘度化は、流体潤滑領域から混合潤滑への遷移を早め、低速・高面圧下でのしゅう動特性を悪化させてしまう可能性がある. 混合・境界潤滑領域における潤滑性向上には、摩擦調整剤が添加剤として用いられるが、中でも無灰系油性剤は新たに環境対策の面からもその活用が見直されようとしている. 代表的な無灰系油性剤には、脂肪酸であるオレイン酸やステアリン酸が挙げられる. これら油性剤は、表面に化学吸着することで摩擦低減効果を発現することが知られているが、その潤滑メカニズムについては未だなお不明な点が多く、1915年に発見されてから今日に至るまでそのメカニズム解明のための研究が行われている.

最も有名な潤滑モデルとしては、図 1-1 に示すような Bowden と Tabor により提唱されたモデルがある[3]. 混合潤滑状態では、相対する 2 固体の一部が接触した状態（真実接触面部）が生じる. 真実接触部では大きな摩擦力が発生し、摩擦係数を大きく支配する. 潤滑油に添加された油性剤は、表面に油性剤分子吸着膜を形成し、固体同士の接触を妨げることで摩擦低減効果を発現する. Bowden らは、式 (1.1) のように、固体同士の部分と油性剤分子吸着膜に保護された部分との和によって摩擦力を説明した. ここで、 A_r は真実接触面積、 s_m は固体同士の接触部のせん断強さ、 s_b は分子吸着膜のせん断強さである. α は真実接触部における固体同士が接触している領域の面積割合を示している.

$$F = A_r \{ \alpha s_m + (1 - \alpha) s_b \} \quad (1.1)$$

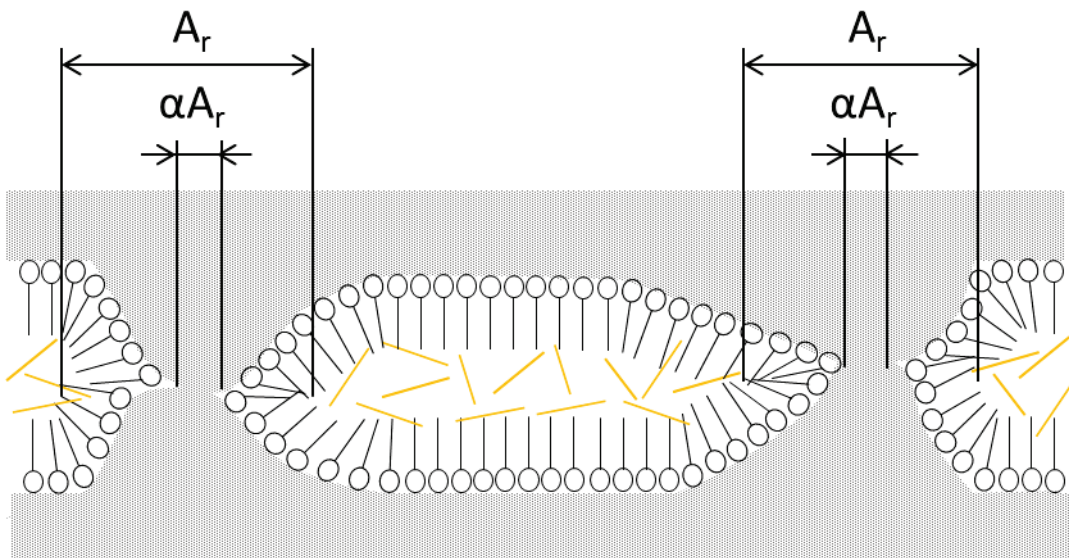


図 1-1 Bowden – Tabor モデル[3,4]

曾田らはその後、非接触部における流体抵抗の影響を考慮した式(1.2)を提案している[4]. ここで、 A は見かけの接触面積、 A_r は真実接触面積、 s_m は固体同士の接触部のせん断強さ、 s_b は分子吸着膜のせん断強さ、 s_l は流体潤滑油膜のせん断強さ、 α は真実接触部における固体同士が接触している領域の面積割合である.

$$F = (A - A_r)s_l + A_r \{ \alpha s_m + (1 - \alpha)s_b \} \quad (1.2)$$

荷重負荷能力の高い分子吸着膜は、2面の固体接触領域の割合 α を小さくすることで、摩擦低減効果を発現する. 摩擦低減に適した分子吸着膜の特性としては、破断強度が高く、せん断強さ s_b が低いことが要求される. しかしながら、いずれのモデルもマクロな観点より考案されたものであり、摩擦界面における分子レベルでの分子吸着膜の構造や物性に関しては不明な点が多い. 例えば、Spikes らは、低速度領域においてトランス型の構造を持つステアリン酸、エライジン酸とシス型の構造を持つオレイン酸では摩擦挙動が異なることを報告している[5]. このような油性剤の分子構造の違いによる摩擦低減効果への違いが、どのような摩擦界面現象によって成り立っているかについては未解明である.

今日に至るまで、このような油性剤分子吸着膜による潤滑現象の解明をしようと、様々な表面分析技術を用いた実験が試みられている. 1930年代から1950年代にかけて、静的場においては、LEED (Low Energy Electron Diffraction : 低速電子線回折) 解析を用いた吸着膜の表面構造に関する報告が多く行われている[4,6,7].

脂肪酸の吸着構造について、Chapman らが、各種金属表面において LEED 観察を行った[6]. 彼らは、炭素数が13以上の脂肪酸吸着膜では、第1層の単分子層の炭化水素鎖は表面に垂直に配向すると考えた. このとき、脂肪酸吸着膜の末端基はある程度の規則性を示すものの、主鎖ほど規則的に整列した構造にはならず、第2層目以降の脂肪酸吸着膜は、第1層よりも傾いて配向をすることを報告している. また、Chapman らは、表面金属種の違いが吸着構造へ及ぼす影響について調査している. 表面が鉄や銅などのカルボン酸に反応活性な金属である場合は、銀や白金などの反応性の低い金属に比べて、第2層の末端基配列は規則性の強い、いわゆるクローズパック構造をとる. これは、反応性の高い金属表面では、カルボン酸との化学反応により金属石鹸を形成しているためと考えられている.

Karle らは鉄表面のステアリン酸膜による LEED の回折像の詳細な解析を行っており、ステアリン酸吸着膜は表面に垂直方向から傾き角 10° 程度で配向していると報告している[7].

脂肪酸吸着膜のせん断応力に対する応答挙動に関しては、清浄な布でこすった脂肪酸吸着膜について、第1層の単分子層は影響を受けず、上層の分子構造が変わるという測定結果が報告されている[4]. 脂肪酸吸着膜の第1層目は、第2層目以降に比べて強く表面に吸着していると考えられる.

これらの LEED による測定結果をまとめると、脂肪酸吸着膜は、第1層は表面に垂直に近い配向をするが、第2層以降では大きく異なる構造をとると考えられる. また、カルボン酸と表面との反応性の大きさは、脂肪酸の配向に影響を及ぼす. このように静的条件下における詳細な脂肪酸の吸着膜構造が、LEED によって明らかにされている.

しかし、上記の報告の測定はいずれも真空中で行われているため、大気圧下での潤滑表面とは大きく環境が異なる。実際の分子吸着膜は潤滑油の液体バルク膜と面しているため、真の状態を知るためには、液中での測定が必要となる。

Campenらは、マイカ上におけるパラフィン基油に脂肪酸を溶かし、吸着挙動について液中 AFM (Atomic Force Microscopy: 原子間力顕微鏡) を用いた測定を実施している[8]。その結果、ステアリン酸は、図 1-2 に示すように直径 10~100 μm 、厚さ 1.4~1.6nm の不規則なアイランド構造を形成することを示した。また、測定されたステアリン酸膜の厚さは、吸着分子が傾いた状態の単分子膜の厚さに相当することがわかった。吸着膜の成長過程に着目すると、初期に小さな島構造を形成し、時間経過とともにそれらが広がることで表面被覆率を増加させた。表面被覆率については、ドデカン ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) 中よりもヘキサデカン ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) 中の方が、ステアリン酸による被覆率が增大する傾向が確認されている。

このように AFM による液中測定の結果から、油中において脂肪酸吸着膜は、真空中とは異なり、吸着分子が傾いた状態の単分子膜を形成することが示唆された。

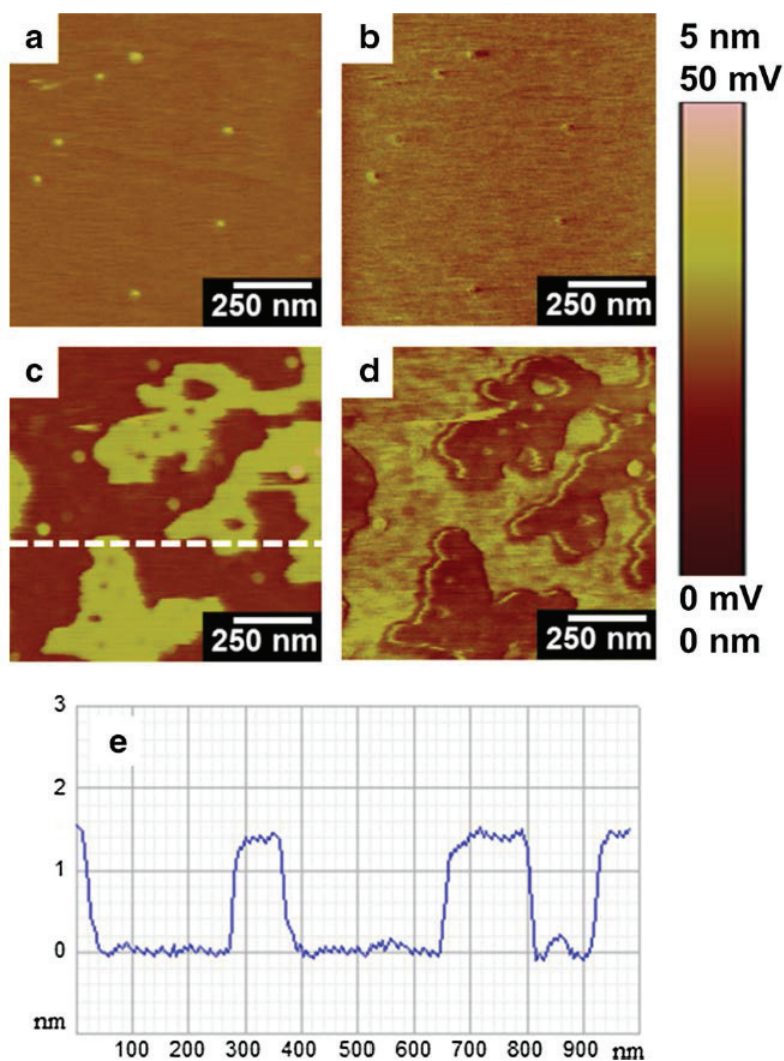


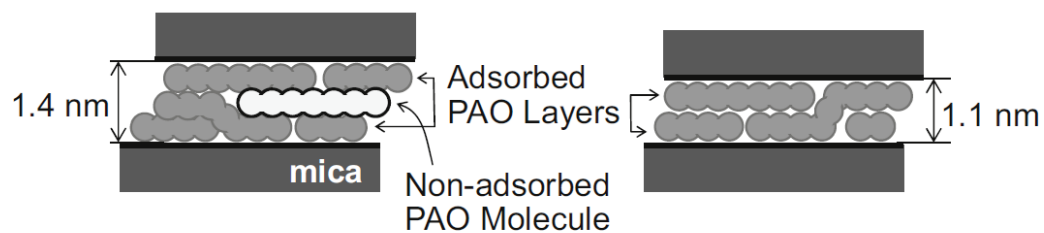
図 1-2 ヘキサデカン (a,b) ならびヘキサデカンにステアリン酸を添加した場合 (c,d) の形状像 (a,c) と摩擦像 (b,d) [8]

分子吸着膜による潤滑メカニズムを解明するためには、しゅう動状態という動的場におけるその場観察が望まれる。

山田らは、SFA (Surface Force Apparatus : 表面力装置) を用いて、荷重を負荷した 2 枚のマイカ基板をずり動かした際の 2 面間に閉じ込められる潤滑油の膜厚、摩擦特性について測定した結果を報告している[9]。彼らは、基油に PAO (Poly- α -olefin) を、油性添加剤にはパルミチン酸を使用している。PAO のみの場合は膜厚 1.4nm 以下となり、PAO にパルミチン酸を添加した場合は、膜厚は $4.2\text{nm}\pm 0.1\text{nm}$ となった。このことから、図 1-3 に示すように、パルミチン酸は 2 枚のマイカ表面上で単層膜を形成するとともに、パルミチン酸単層膜間に PAO の 1 分子層を閉じ込める界面構造を形成すると考察している。PAO のみの場合における動摩擦係数は、しゅう動速度が大きくなるほど大きくなるが、パルミチン酸を添加した PAO の場合には、しゅう動速度の増加に伴い動摩擦係数が小さくなる傾向が観測された。これらの結果から、山田らは界面構造と摩擦特性の関係について次のように考察している。マイカの原子レベルで平滑な表面上には、密なパルミチン酸分子吸着膜が形成されるため、隣り合うパルミチン酸分子間に PAO が入り込めない。その結果、摩擦界面においてパルミチン酸分子吸着膜間に閉じ込められた PAO 層が固体ライクに振る舞うため、ファンデルワールス力による大きな凝着力が生じ、摩擦力が大きくなる。一般的なしゅう動条件では、パルミチン酸の分子吸着膜は摩擦力を下げる働きを示すが、山田らの結果はこれとは反対である。この理由として、山田らは実際のしゅう動表面における粗さの影響を挙げている。マクロな摩擦試験では、ある程度の粗さを持つ表面が使用される。粗さをもつ 2 面間の接触では、原子レベルで平滑なマイカの 2 面間の接触に比べ真実接触面が小さくなるため、2 面間のファンデルワールス力による凝着力や固体ライクな層同士の接触が少なくなり、摩擦抵抗が小さくなる。すなわち、脂肪酸吸着膜による摩擦特性への影響の違いは、摩擦界面の平滑性の違いによるものであると山田らは説明している。

一般に分子吸着膜の影響は、固体接触を防ぐことによる摩擦低減効果のみが着目されるが、原子レベルの平滑な界面においては、分子吸着膜間に閉じ込められた基油分子が摩擦特性に大きな影響を与える可能性を示した点において、山田らの研究報告には興味深いところがある。

(a) PAO



(b) PA/PAO

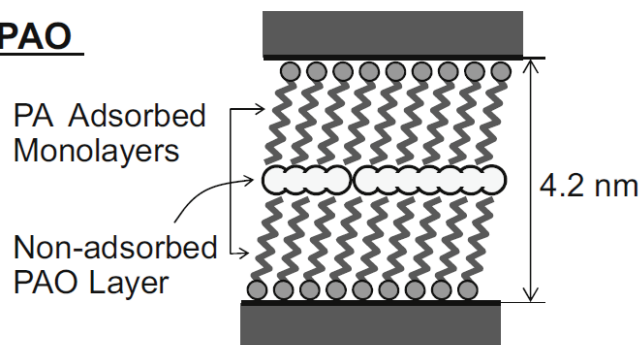


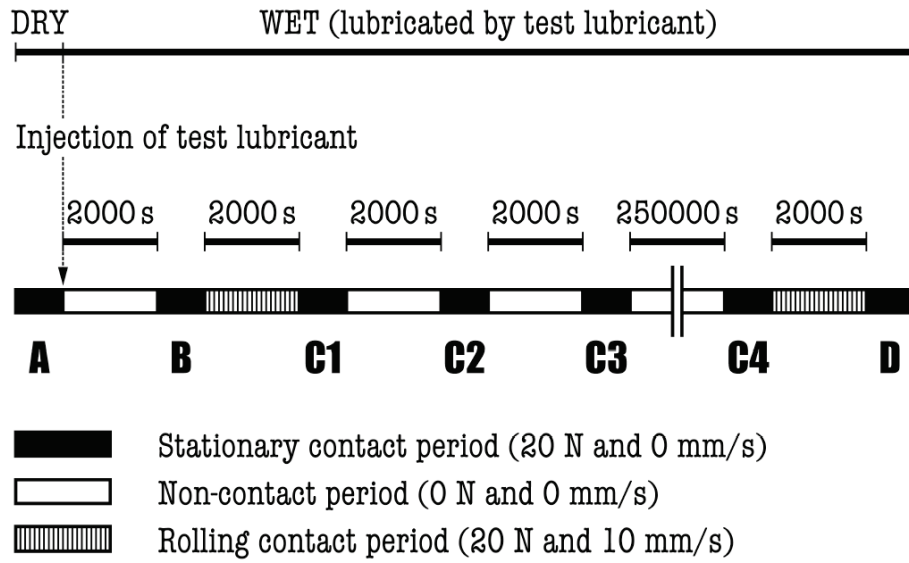
図 1-3 2 枚のマイカ間における (a) PAO, (b) PAO+パルミチン酸の界面構造[9]

超薄膜干渉法[10,11]や SPR (Surface Plasmon Resonance : 表面プラズモン共鳴) 法[12-14]を用い、潤滑中における分子吸着膜の膜厚を動的に測定する試みも多く行われている。中野らは、超薄膜干渉を用いて鋼球とガラスディスクのしゅう動におけるパルミチン酸分子吸着膜の形成過程における膜厚変化を測定している[11]。測定装置はディスクの往復駆動によりボールがつけ回る純転がり摩擦機構からなり、ボール試験片には直径 19mm の SUJ2 軸受鋼球を使用する。実験シーケンスを図 2-4(a)に示す。最初に荷重 20N を負荷した状態で潤滑油を 2 面間に注入する (図中 A)。次に、ボールとディスクを引き離した状態で 2000s 保つ (図中 A~B)。再び荷重を負荷してしゅう動を行う (図中 B~C1)。その後、ボールとディスクを引き離し、2000s (C3~C4 のみ 25000s) のインターバルの後に荷重を再負荷するシーケンスを繰り返す (図中 C1~C4)。最後に、再度しゅう動を行う (図中 D)。測定結果より (図 2-4(b))、試験開始直後の静的状態 (図中 A, B) では、潤滑油を導入しても十分な厚みの膜は形成されない。そこからしゅう動を行うと、分子長程度の膜厚となる。

(図中 C1) しゅう動により単分子膜厚程度の膜が形成されたのちに静的状態におくと (図中 C2~C4)、単分子膜が溶液からパルミチン酸分子を引き込み、分子をスタックすることで膜が成長する。このように成長した膜は、再度しゅう動を行うと (図中 D) 一部が破壊されるが、同時に膜の形成も促す。このような実験結果をもとに中野らは、境界潤滑膜は、分子のスタックによる膜の成長としゅう動による機械的な破壊の平衡により成り立つものと考えしている。

これまでの研究報告より、動的場における吸着分子膜は、単分子膜に近く、しゅう動に伴う膜の形成と破壊との平衡により、膜厚を維持しているものと考えられる。マイカのような原子レベルで平滑な表面においては、油性剤分子吸着膜上の基油分子が動摩擦や静摩擦に作用することが示唆されているが、実用的な粗さのある表面のしゅう動においても、分子吸着膜上の基油分子の振る舞いが摩擦に影響を及ぼすことが予想される。しかしながら、動的場における油性剤分子吸着膜に関しては、これまでの報告は摩擦特性と膜厚に関するものしかなく、分子構造の情報を得るための化学分析を用いた研究例はない。そのため、しゅう動中の界面における油性剤分子吸着膜、吸着膜上の基油の分子構造については未だ多くの不明な点が残されており、その場観察における化学分析手法の適用が強く求められている。

(a)



(b)

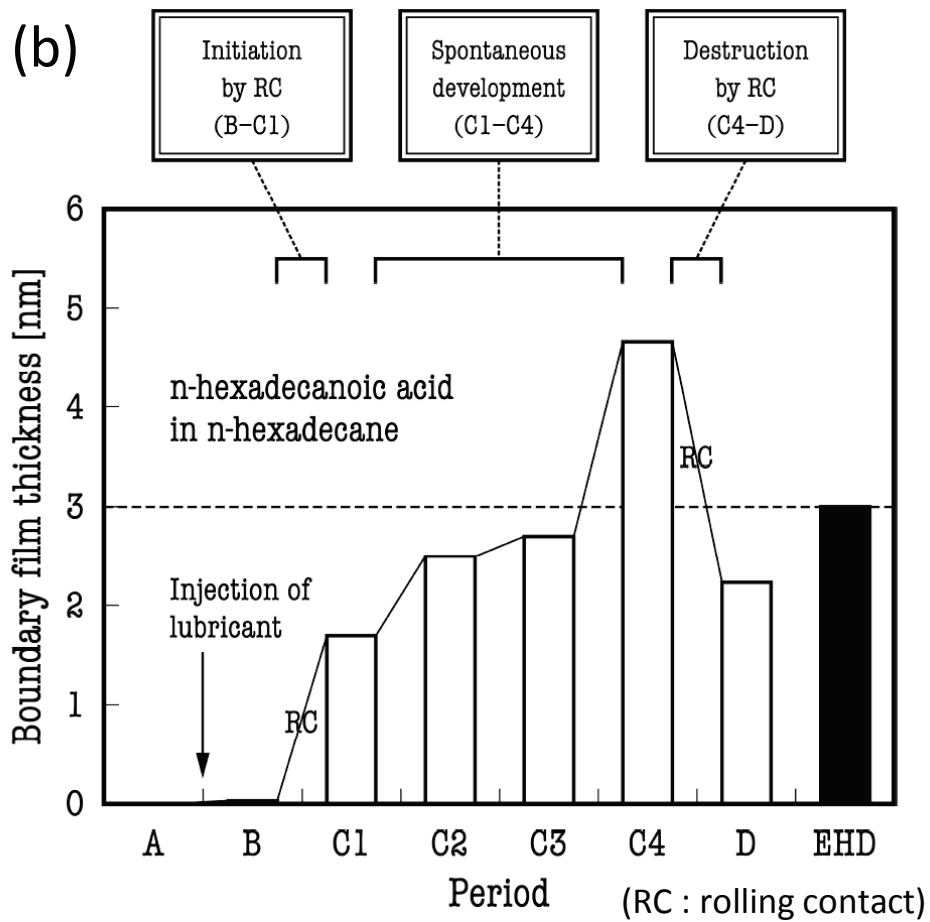


図 1-4 (a) 実験シーケンスと (b) 各状態における境界潤滑膜の膜厚[11]

1. 3 節 トライボロジーにおいて利用される表面観察手法と摩擦界面その場観察の可能性

トライボロジー分野において、摩擦・摩耗メカニズム解明のために種々の分析手法が使用されている。代表的な表面分析手法を表 1-1 にまとめた。表 1-1 において、単分子膜の検出が可能な感度を持つ分析手法を“表面敏感”としている。

表 1-1 トライボロジーにおける表面分析手法

測定手法		大気中測定	液中測定	表面敏感	非破壊測定	分子構造解析	In-situ	
電磁波	LEED			○	○	○		
	AES			○	○	○		
	XPS			○	○	○		
	XRD	○		○	○	○	○	
	SEM	SEM			○	○		
		SEM-EDX			○	○		
	TEM			○			○	
	SIMS	TOF-SIMS			○		○	
		MALDI			○	○	○	
	エリプソメトリー	○	○		○			
	IR	Reflection	○	○		○	○	○
		RAS	○	○		○	○	
		ATR	○	○		○	○	○
		SEIRAS	○	○	○	○	○	
	ラマン	Reflection	○	○		○	○	○
		Conforcal	○	○		○	○	○
		SERS	○	○	○	○	○	
		SFG	○	○	○	○	○	
	表面プラズモン共鳴	Reflection	○	○	○	○	○	○
		TIR	○	○	○	○	○	○
超薄膜干渉法		○	○		○		○	
放射光	XANES(NEXAFS)	○		○	○	○		
	EXAFS	○		○	○	○		
	中性子反射率法	○	○	○	○	○		
プローブ	AFM	○	○	○				
	STM	○		○	○			
	ナノインデンテーション	○	○	○				
	SFA	○	○	○				

潤滑状態における分子状態を測定する化学分析手法として、赤外吸収 (IR) 分光法が一般的に用いられる。赤外吸収分光法に関しては、滝渡らが反射法を用いて弾性流体 (EHL) 潤滑における潤滑油のその場観察を行っている[15]。彼らは、油性剤であるオレイン酸を、3 種類の基油、無極性のポリ- α -オレフィン (PAO)、極性のあるポリプロピレングリコール (PPG) や、ポリブチレングリコール (PBG) に溶かし、これらをフッ化カルシウム製のディスクと SUJ2 軸受鋼に挟んだ状態で潤滑膜の分子振動情報を測定している。まず、静的場における IR 観察から、無極性基油の場合は、オレイン酸同士が二量体を形成することを明らかにした。極性基油中ではオレイン酸は基油成分と相互作用し、単量体として存在していることが示した。EHL 潤滑状態では、無極性基油中の二量体から成るオレイン酸からのみ、C=O 伸縮振動の低波数シフトが観測された。この低波数シフトは高面圧により C=O

と H-O 間の水素結合距離が小さくなり、安定な水素結合状態を形成したものと考察している。このように IR 分光分析を用いてその場観察を行うことで、潤滑中の液体膜バルク全体の分子状態を観測することが可能である。

赤外吸収分光法の測定手法で全反射を応用した IR-ATR (Attenuated Total Reflection) 法を用いれば、IR 分光法の反射法よりも表面近傍の分子情報にフォーカスした測定が可能となる。Spencer らは、ゲルマニウムプリズムに鉄薄膜をコーティングした表面に鋼材シリンダーを摩擦させ、摩擦界面における潤滑油のその場観察を行っている。潤滑油には、極圧剤である ZnDTP やリン酸エステル (TPPT : Triphenyl Phosphorothionate) を添加したものを使用し、極圧剤由来反応膜の形成過程を調査している[16,17]。鉄薄膜上に滴下した ZnDTP を 150°C の雰囲気にした場合では (1-5(a))、ZnDTP の分解を示す P-O-P の結合が観測されたが、150°C の雰囲気下で鋼材シリンダーとしゅう動させた場合 (1-5(b)) には、鉄とリン酸エステルの反応によって生じるリン酸膜由来のピークが現れた。Sencer らは、このような一連の実験により、昇温による化学反応と摩擦中に生じる化学反応は異なることを明らかにしている[16]。

佐々木らは、油性剤であるオレイン酸と極圧剤であるリン酸エステル (TCP : Tricresyl phosphate) を用いたしゅう動試験において、IR-ATR を用いたその場観察を行っている[18]。彼らは、TCP 添加剤を用い、φ10mm のアルミニウム球とゲルマニウムプリズムをしゅう動させ、界面からの IR スペクトルの 2D マッピングを行った。図 1-6 に示すように、しゅう動が進むにつれ摩擦の中心点 A 付近から 980cm⁻¹ の P-O-C ピークが小さくなる様子が観測された。彼らはこの傾向について、しゅう動により TCP とアルミニウムの反応が生じ、TCP の分子構造が化学的に変化したためと説明している。このように、μm オーダーの厚みを持った化学反応膜に対し、IR-ATR 法はその場観察に有効である。しかしながら、油性剤などの分子吸着膜による潤滑メカニズムの解明のためには、油性剤の数分子層程度の分子吸着膜を測定することが要求される。表面近傍の分子振動情報が得られる IR-ATR 法においても、そのような表面敏感な測定は困難である。

表 1-1 に示したように、表面敏感かつ液中測定できる特殊な条件を満たす分析手法としては、中性子反射率法[19,20]などの放射光を用いた測定、SERS (Surface Enhanced Raman Scattering : 表面増強ラマン散乱) [12,21,22]や SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption : 表面増強赤外吸収) [23]などの表面プラズモンを応用した測定、SFG (Sum Frequency Generation : 和周波発生) [24-26]などの 2 次の非線形光学効果を利用した測定などがある。

中性子反射率法では、膜の厚さや散乱長密度と呼ばれる膜の密度を調べることができるが、放射光設備を利用しなければならない。表面プラズモンを用いる測定は、SERS, SEIRA とともに表面近傍における分子振動情報を得ることができるが、表面増強効果を得るためには、数 10nm の金属微粒子を島状に分散した表面、あるいは 10~100nm オーダーの凹凸を有する金属表面を測定表面として使用する必要がある。そのため、その場観察を行うためには、表面プラズモンによる表面増強効果が得られるような表面状態を摩擦中に保つことができるしゅう動条件を設定しなければならない。摩擦中のような 2 面間に挟まれた空間を測定するためには、摩擦材のどちらか一方を SERS の場合は可視光、SEIRA の場合は赤外光を透過する材料にする必要がある。また、潤滑メカニズムを考察するためには脂肪酸

吸着膜の配向情報が重要であるが、SERS と SEIRA による測定では、分子の配向解析は困難である。

SFG 分光分析も分子の振動情報を得ることができる測定手法である。SFG 分光分析のような 2 次の非線形光学効果を応用した測定は、単分子膜が検出可能な感度で、表面・界面を選択的に測定可能という特長がある。SFG 分光分析では測定により得られる SFG スペクトルを解析することにより、分子の配向状態を解析することができる。SFG 分光分析は単分子膜の測定に実績のある手法であり、これまでに自己組織化膜 (SAM) やラングミュア-ブロッジェット膜 (LB 膜) 表面の界面構造に関する報告が多くなされている[27-33]。SFG 分光分析は、摩擦材の片方に赤外光と可視光を透過する材質を使用しなければならないという制約はあるものの、単分子吸着膜を観測するに十分な感度を有し、また、分子の配向状態まで解析できることから、摩擦界面における分子吸着膜をその場観察するための分析手法としては、非常に有効なツールになると考えられる。

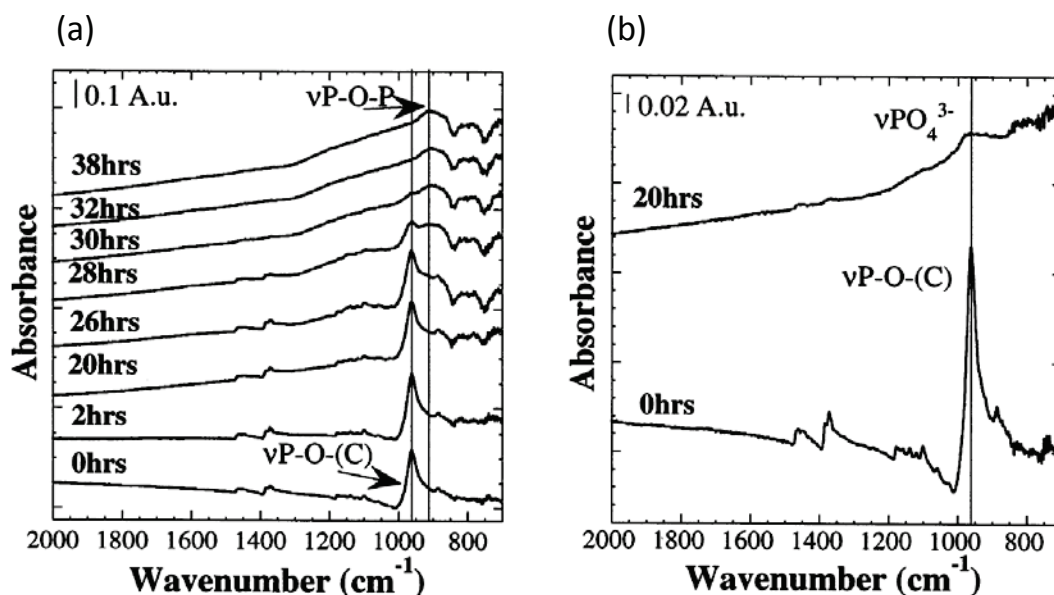


図 1-5 (a) 150°C 雰囲気下, (b) 150°C 雰囲気下のしゅう動中における ZnDTP の ATR スペクトル[16]

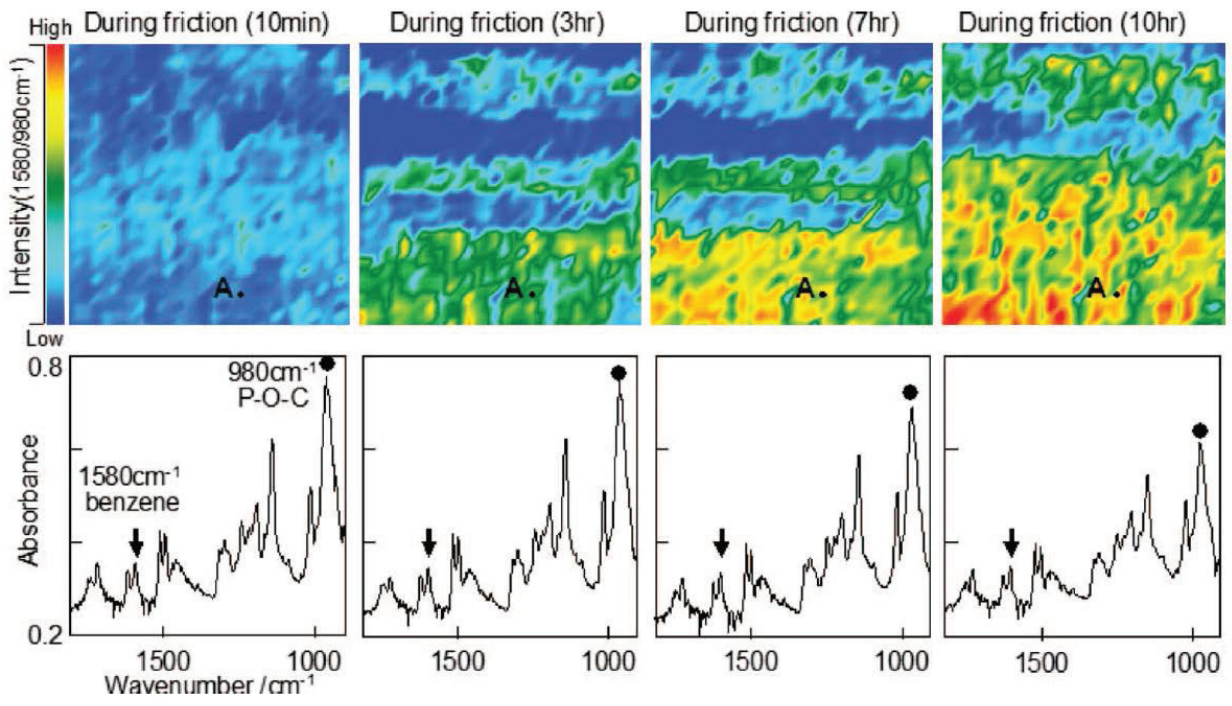


図 1-6 しゅう動中における TCP の ATR スペクトルマッピングの変化[18]

1. 4 節 トライボロジー分野における SFG 分光分析の位置づけ

SFG 分光分析は、界面が明確に存在すれば単分子層であっても感度良く測定できるため、これまで SAM や分子吸着膜を対象とした分析結果が多く報告されている。そのため、分子吸着を形成する油性剤の潤滑メカニズムを解明する上で、SFG 分光分析は強力な解析ツールとなると期待される。トライボロジー分野における SFG 分光分析を用いた研究としては、次のような報告がある。

1.4.1. 圧力条件下における SFG 観察

境界潤滑下の吸着膜には、垂直応力とせん断応力が作用する。このうち、垂直応力に起因する圧力変化に対する膜構造の応答は、潤滑メカニズムを考える上で重要な要素の 1 つである。

Bain らは、フッ化カルシウム製のプリズム表面にアラキシン酸メチル亜鉛の LB (Langmuir-Blodgett) 膜を作製し、この LB 膜にフッ化マグネシウム製のレンズを 60MPa の圧力で接触させ、接触点における LB 膜の SFG 測定を行った[29]。その結果、SFG スペクトルのピーク位置に変化は見られなかったが、全体の SFG 信号の強度が接触前に比べて接触中ならびに接触後の方が、低下することが観察された。

Berg らは、金表面に作製した 2 種類の SAM, ODT (Octadecanethiol) と OT (Octanethiol) を用い、SFG スペクトルの接触圧力による依存性を確認している (図 1-7) [30]。彼らは、圧力を 320MPa, 660MPa と段階的に変化させ、接触圧力が増すにつれ C-H 伸縮振動に関する SFG 信号の強度が全体的に低くなる傾向を観測した。接触圧力の増加により界面の分子構造が乱雑になり、明確な界面が消滅することが、この SFG 信号強度の低下の原因であると考えられている。

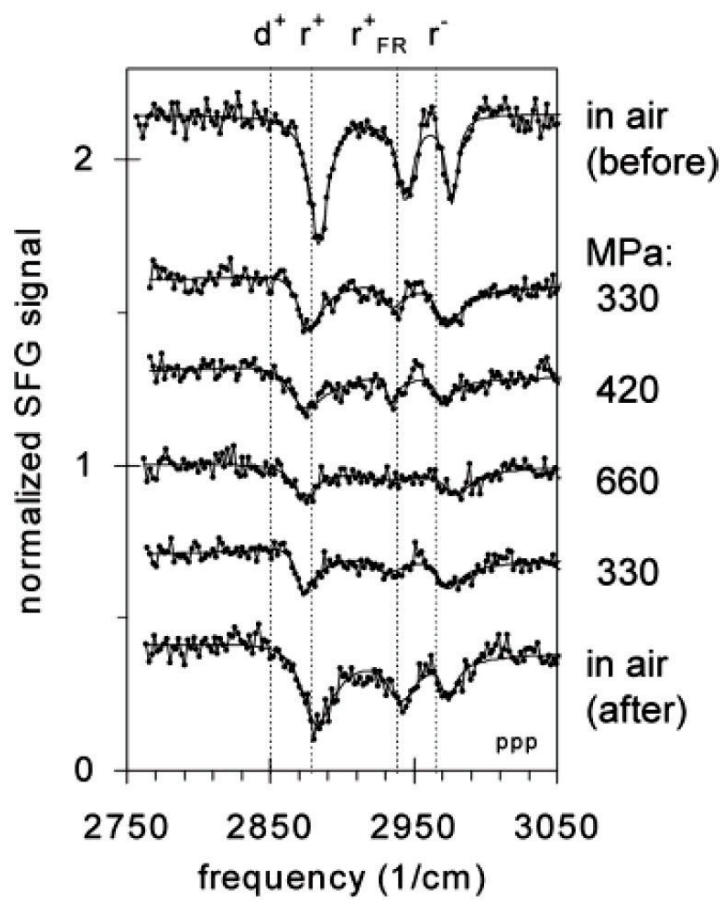


図 1-7 ODT 膜の接触圧力による SFG スペクトルの変化[30]

Meltzer らは、 α - Al_2O_3 上に作製した ODP A (Octadecylphosphonic acid) の SAM に BK7 製レンズを接触させて、SFG のマッピング測定を行っている (図 1-8) [31]. 接触領域外では SAM の末端基であるメチル基が多く存在するのに対し (図 1-8(a)), 接触領域では接触部の中心に近くなるにつれ、メチル基に対してメチレン基が界面に多く存在していることがわかる (図 1-8(b)). このことは、接触面において SAM がゴーシュ型の構造 (ゴーシュ欠陥) を多く有していることを示している. また、彼らの実験では、接触の後にレンズを引き離すと、接触前の状態に戻る様子が観測されている.

このように、表面吸着分子は圧力によって構造変化することが、SFG 分光分析法によって明らかにされている.

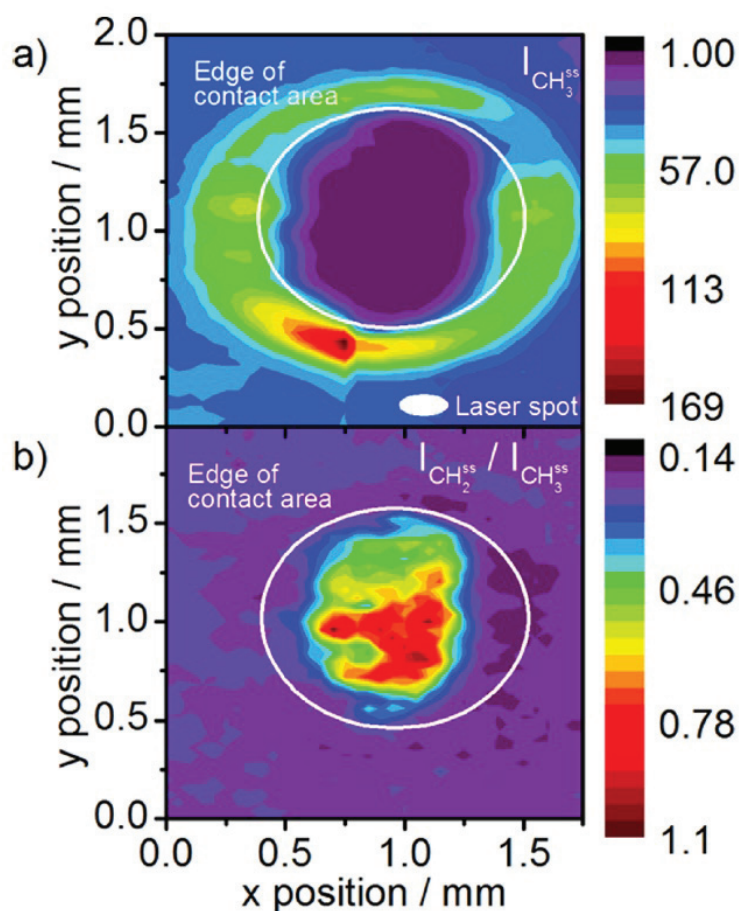


図 1-8 接触領域における a) 末端メチル基由来の CH_3 対称伸縮振動の SFG 強度分布, b) メチル基に対するメチレン基の SFG 強度比分布 (CH_2 対称伸縮振動/ CH_3 対称伸縮振動)

[31]

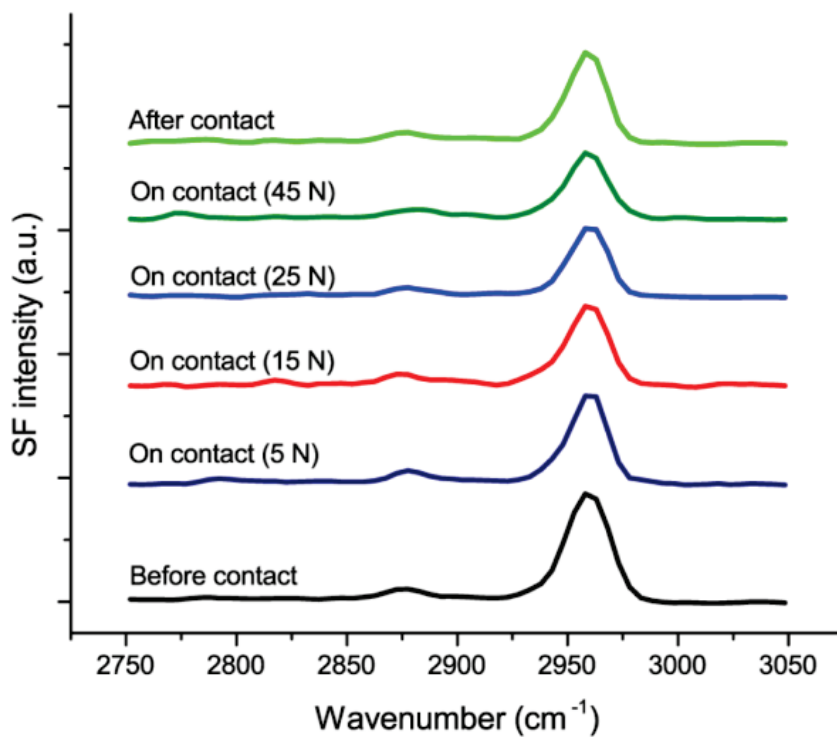
1.4.2. しゅう動面の SFG 観察

SFG のその場観察法は、圧力場だけではなく、せん断場においても適用された報告例がある。

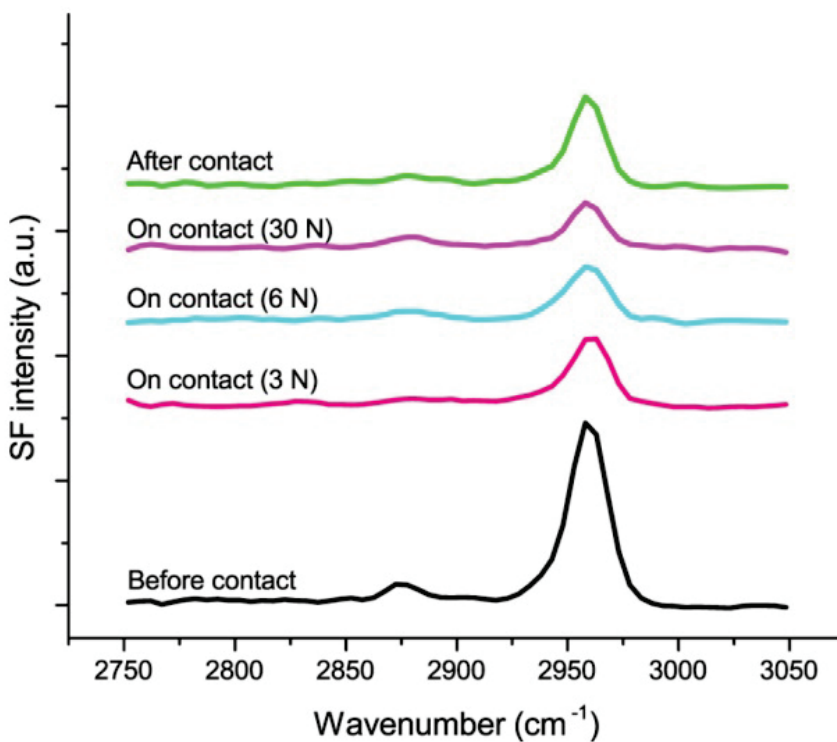
Dhinojwala らは、乾燥摩擦状態において PDMS (Poly(dimethylsiloxane)) 製レンズに対して PVNODC (Poly(vinyl n-octadecyl carbamate-co-vinyl acetate)) と PS (Polystyrene) 薄膜表面をしゅう動させ、SFG 分光分析法によりその場観察を行った[32]。彼らは、PVNODC を用いた場合はしゅう動前後で界面構造が変化しないのに対し、PS を用いた場合はフェニル基の配向状態が変化することを明らかにした。そして、この PS の不可逆な構造変化が、PVNODC よりも高い摩擦係数を示す原因であると考察している。

Rutland らは、シリカディスク上に作製した OTS (Octadecyltrichlorosilane) の SAM と PFPE レンズとの乾燥摩擦における、SFG 分光分析によるその場観察結果を報告した[33]。彼らは、ppp 偏光 (SFG 光, 可視光, 赤外光) を用い、ディスクに作製した SAM にレンズを単に押し付けただけの場合と (図 1-9(a)), 押し付けてしゅう動させた場合 (図 1-9(b)) の SFG スペクトルの比較を行った。SAM にレンズを押し付けた状態では、せん断応力の有無に関わらず、先の圧力条件下の SFG 測定について言及したように SAM 内のゴーシュ欠陥構造が多くなり、界面構造が乱雑になった。しかし、その後ディスクとレンズを離した場合、レンズをディスクに押し付けただけの場合は試験前と同様の状態に戻る可逆性が観察されたのに対し、せん断応力が加わった場合は初期の状態には戻りきらない不可逆性があることが見出された。

このように、SFG その場観察を適用することで、しゅう動中のせん断界面における分子構造変化を捉えることが可能である。



(a) 圧力場



(b) せん断場

図 1-9 (a) 圧力場 (b) せん断場における C-H 伸縮振動に関する SFG スペクトルに及ぼす荷重の影響 [33]

1.4.3. 分子吸着膜の観察

これまで述べたように、ドライ環境における SAM や LB 膜については、SFG 分光分析はすでに確立された分析手法となっている。しかし、実際の潤滑状態を再現するためには、液中環境で観察することが求められる。これまでのところ、そのような実潤滑環境において SFG 分光分析によるその場観察した報告はないが、静的環境における分子の吸着状態を液中測定し、静的な SFG 測定の結果から摩擦機構を予想する試みは行われている。

甲嶋らは、PAO (Poly- α -olefin) ならび各種油性剤を 1.0mass% 添加した PAO と鉄表面との固液界面に対して SFG 測定を行っている (図 1-10)。得られた SFG スペクトルの R 値 (CH_3 に対する CH_2 のピーク強度比) を指標として、吸着膜分子の分子配列の乱雑さ (ゴーシュ欠陥の多さ) を評価し、R 値が大きいほど摩擦係数が高くなるという傾向を見出している (図 1-11) [34]。

三宅らは、末端基に CH_3 を持つ HDT (Hexadecanethiol) の SAM と COOH を持つ MHDA (Mercaptohexadecanoic acid) の SAM 表面に対し、オレイン酸油性添加剤の吸着挙動と摩擦の関係について調べている [35]。彼らは、メチル基を末端に持つ HDT 上ではオレイン酸は物理吸着をし、カルボキシル基を末端に持つ MHDA 上ではオレイン酸と MHDA 末端のカルボキシル基同士が水素結合相互作用で強く吸着していると考え、このような吸着状態の違いが、荷重の変化に伴う潤滑状態の遷移過程に影響を及ぼすと考察している。

SFG その場観察は、ドライ環境下の SAM 膜に対しては圧力場やせん断場において行われているが、分子吸着膜については静的条件下での適用に留まっている。潤滑条件下における SFG その場観察が摩擦界面の現象解明のために強く望まれるが、そのような報告例はない。なお、SFG 分光分析は分子配向角度まで解析可能であるが、これら分子膜に関する報告は界面の乱雑さによる評価しか行われていない。分子配向角度が解析できるようなその場観察システムを開発すれば、摩擦界面での現象を詳細に測定・解析することにより、潤滑メカニズムが明らかとなると期待できる。

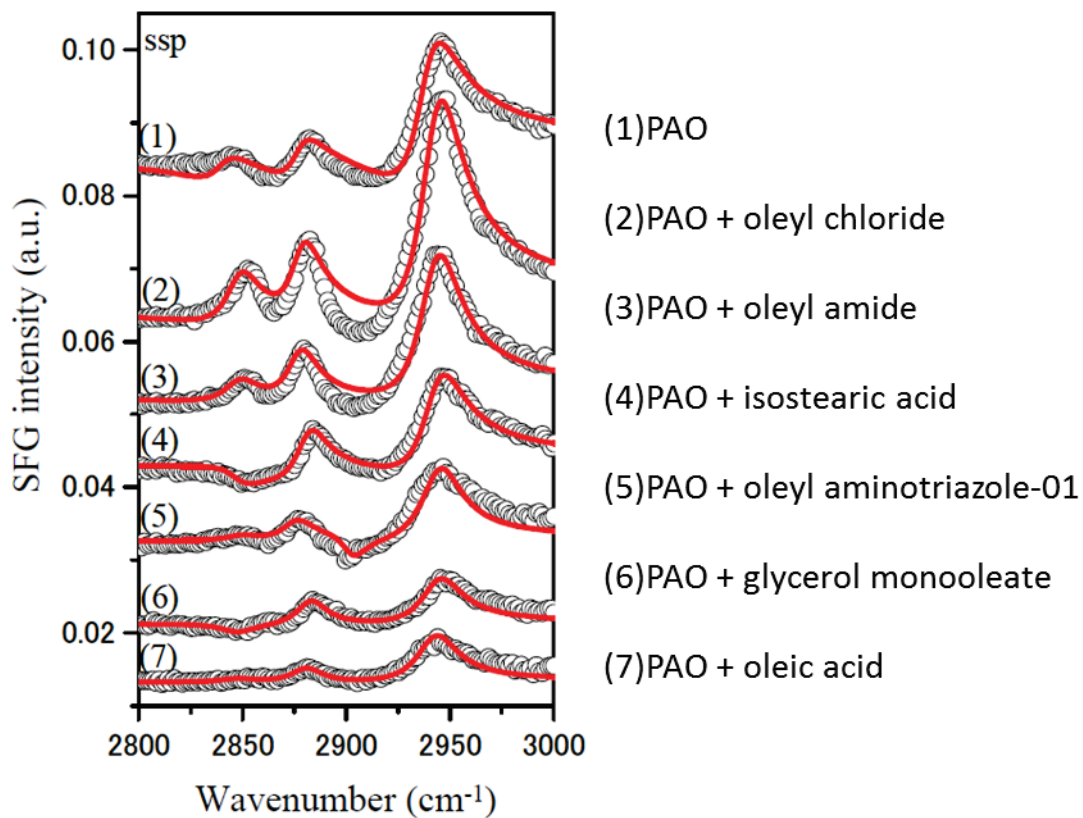


図 1-10 鉄表面における各種油性剤添加 PAO の SFG スペクトル [34]

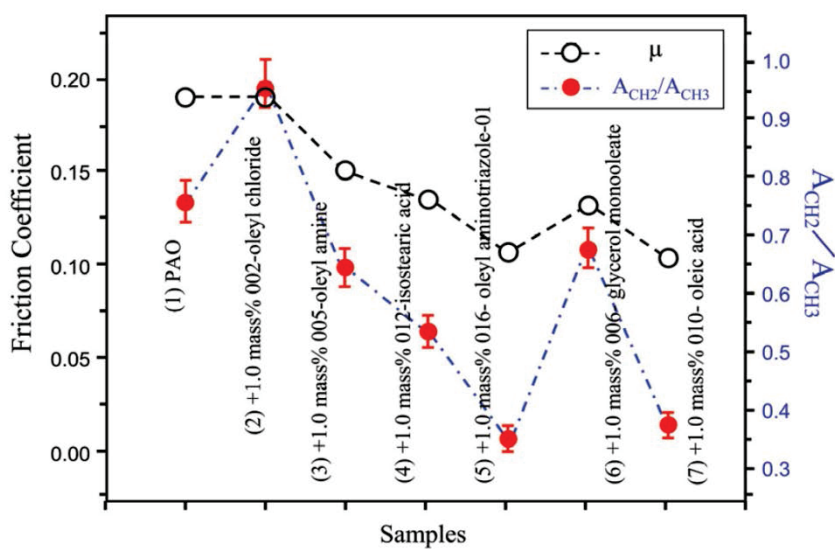


図 1-11 R 値 (CH_3 に対する CH_2 のピーク強度比) と摩擦特性の関係 [34]

1. 5 節 研究目的と本論の構成

本研究では、潤滑下における分子吸着膜の界面分子構造を SFG 分光分析によりその場観察することで、分子吸着膜による潤滑メカニズムを明らかにすることを目的とする。

第 1 章では、摩擦特性向上における分子吸着膜の役割、その潤滑メカニズム解明のための分析手法、トライボロジーに関連する SFG 分光分析の研究について説明し、本論文の目的と構成を述べる。

第 2 章では、SFG 分光分析の原理および分子配向解析についてまとめる。準備実験として、静的条件下において SFG 測定および分子配向解析を行い、界面の分子配向と摩擦特性の関係について検討する。予備的実験を踏まえ、SFG その場観察装置の課題と解決策について記述し、開発した装置の概要について説明する。

第 3 章では、摩擦界面における分子の分子配向解析を目的に、SFG その場観察装置を用いて、無水石英表面のステアリン酸を添加した n-ドデカンについて摩擦界面におけるその場観察を行い、油性剤の潤滑メカニズムについて分子配向の観点から考察する。

第 4 章では、実用条件下における分子吸着膜の潤滑メカニズム解明を目的に、一般的なしゅう動材である SUJ2 軸受鋼球とディスク平面の接触におけるステアリン酸吸着膜の摩擦界面その場観察を行い、高面圧下の鋼材表面における摩擦界面現象について考察を行う。

第 5 章では、第 3 章ならび第 4 章で得られた知見をもとに、油性剤分子吸着膜による摩擦低減メカニズムについて考察する。

第 6 章では、第 1 章から第 5 章までの概要について記述し、本論文を総括する。

参考文献

- 1) Jost, P., Lubrication (tribology) education and research, Jest Rep., Department of Education and Science, HMSO, London. (1966).
- 2) Spikes, H. A., Friction Modifier Additives, Tribol. Lett., Vol. 60, (2015), p.5.
- 3) Bowden, F. P. and Tabor, D., The Friction and Lubrication of Solids (1950), Clarendon Press, Oxford.
- 4) 曾田範宗, 摩擦と潤滑(1954), 岩波書店
- 5) Spencer, N. D., Tysoe, W. T., The Cutting Edge of Tribology (2015), World Scientific, Singapore
- 6) Chapman, J. A., Tabor, D., An Electron Diffraction Study of Retracted Monolayers, Proc. Roy. Soc. A, Vol. 242, (1957), pp.96 -107.
- 7) Karle, J., Brockway, L. O., The Interpretation of Electron Diffraction Patterns from Hydrocarbon Films, J. Chem. Phys., Vol. 15, (1947), pp.213 – 225.
- 8) Campen, S., Green, J. H., Lamb, G. D. and Spikes, H. A., In Situ Study of Model Organic Friction Modifiers Using Liquid Cell AFM; Saturated and Mono-unsaturated Carboxylic Acids, Tribol. Lett. Vol. 57, (2015), p.18.
- 9) Yamada, S., Inomata, K. A., Kobayashi, E., Tanabe, T., Kurihara, K., Effect of a Fatty Acid Additive on the Kinetic Friction and Solution of Confined Liquid Lubricants, Tribol. Lett., Vol. 64, (2016), p. 23.
- 10) Ratoi, M., Anghel, V., Bovington, C. and Spikes, H. A., Mechanisms of Oiliness Additives, Tribol. Int., Vol. 33, (2000), pp.241-247.
- 11) Nakano, K. and Spikes, H. A. Process of Boundary Film Formation from Fatty Acid Solution, Tribology Online, Vol. 7, (2012), pp.1-7.
- 12) Krick, B. A., Hahn, D. W. and Sawyer, W. G., Plasmonic Diagnostics for Tribology: In Situ Observations using Surface Plasmon Resonance in Combination with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Tribol. Lett., Vol. 49, (2013), pp.95-102.
- 13) Maegawa, S., Koseki, A., Itoigawa, F. and Nakamura, T., In Situ Observation of Adsorbed Fatty Acid Films using Surface Plasmon Resonance, Tribol. Int., Vol. 97, (2016), pp.228-233.
- 14) Maegawa, S., Yamaguchi, J., Itoigawa, F. and Nakamura, T., Discussion on Surface Plasmon Resonance Technique in The Otto Configuration for Measurement of Lubricant Film Thickness, Tribol. Lett., Vol. 62, (2016), p.14.
- 15) Takiwatari, Koji, Nanao, Hidetaka and Mori, Shigeyuki: Effect of high pressure on molecular interaction between oleic acid and base oils at elasto-hydrodynamic lubrication contact, Lubrication Science, Vol. 22, (2010), pp.89-101.
- 16) Piras, F. M., Rossi A. and Spencer, N. D., Growth of Tribological Films: In Situ Characterization Based on Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy, Langmuir, Vol. 18, (2002), pp.6606-6613.
- 17) Mangolini, F., Rossi, A., and Spencer, N. D., Tribochemistry of Triphenyl Phosphorothionate (TPPT) by In Situ Attenuated Total Reflection (ATR/FT-IR) Tribometry, J. Chem. Phys. C, Vol. 116, (2012), pp.5614-5627.

- 18) Sasaki, K., Inayoshi, N. and Tashiro K., Development of New In Situ Observation System for Dynamic Study of Lubricant Molecules on Metal Friction Surfaces by Two-Dimensional Fast-Imaging Fourier-Transform Infrared-Attenuated Total Reflection Spectrometer, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 79, (2008), p.123702.
- 19) Simič, R., Kalin, M., Hirayama, T., Korelis, P. and Geue, T., Fatty Acid Adsorption on Several DLC Coatings Studied by Neutron Reflectometry, *Tribol. Lett.*, Vol. 53, (2014) pp.199-206.
- 20) Kalin, M., Simič, R., Hirayama, T., Geue, T. and Korelis, P., Neutron-Reflectometry Study of Alcohol Adsorption on Various DLC Coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 288, (2014), pp.405-410.
- 21) Moskovits, M., Surface Roughness and the Enhanced Intensity of Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Metals, *J. Chem. Phys.* Vol. 69, (1978), p.4159.
- 22) Gersten, J. and Nitzan, A., Electromagnetic Theory of Enhanced Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Rough Surfaces, *J. Chem. Phys.* Vol. 73, (1980), p.3023.
- 23) Osawa, M., "Surface-Enhanced Infrared Absorption", In "Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons" (2001), Ed. S. Kawara et al., Springer 163.
- 24) Zhu, X. D., Suhr, H. and Shen, Y. R., Surface Vibrational Spectroscopy by Infrared-Visible Sum Frequency Generation, *Phys. Rev. B*, Vol. 35, (1987), pp.3047-3050.
- 25) Hunt, J. H., Guyot –Sionnest, P. and Shen, Y. R., Observation of C-H Stretch Vibrations of Monolayers of Molecules Optical Sum-Frequency Generation, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 133, No. 3 (1987), pp.189-192.
- 26) Harris, A. L., Chidsey, C. E. D., Levinos, N. J. and Loiacono, D. N., Monolayer Vibrational Spectroscopy by Infrared-Visible Sum Generation at Metal and Semiconductor Surfaces, *Chem. Phys. Lett.*, Vol.141, No. 4 (1987), pp.350-356.
- 27) Huang, J. Y., Song, K. J., Lagoutchev, A., Yang, P. K., Chuang, T. J., Molecular Conformation and Nanomechanics of Self-Assembled Alkylsiloxane Monolayers, *Langmuir*, Vol. 13, No. 1 (1997), pp. 58–64.
- 28) Zhang, H., Romero, C., Baldelli, S., Preparation of Alkanethiol Monolayers on Mild Steel Surfaces Studied with Sum Frequency Generation and Electrochemistry, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 32 (2005), pp.15520-15530.
- 29) Beattie, D. A., Haydock, S. and Bain, C. D., A Comparative Study of Confined Organic Monolayers by Raman Scattering and Sum-Frequency Spectroscopy, *Vib. Spectrosc.*, Vol. 24, (2000), pp.109-123.
- 30) Berg, O. and Klenerman, D., Vibrational Spectroscopy of Mechanically Compressed Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, (2003), pp.5493-5500.
- 31) Meltzer, C., Paul, J., Dietrich, H., Jä Ger, C.M., Clark, T., Zahn, D., Braunschweig, B. and Peukert, W., Indentation and Self-Healing Mechanisms of a Self-Assembled Monolayer - A Combined Experimental and Modeling Study, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 30 (2014), pp.10718-10727.
- 32) Yurdumakan, B., Nanjundiah, K. and Dhinojwala, A., Origin of Higher Friction for Elastomers Sliding on Glassy Polymers, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, (2007), pp.960-965.

- 33) Ghalgaoui, A., Shimizu, R., Hosseinpour, S., Alvarez –Asencio, R. Á, Mckee, C., Johnson, C. M. and Rutland, M. W., Monolayer Study by VSFS: In Situ Response to Compression and Shear in a Contact, *Langmuir*, Vol. 30, No. 11 (2014), pp.3075-3085.
- 34) Koshima, H., Kamano, H., Hisaeda, Y., Liu, H. and Ye, S., Analyses of the Adsorption Structures of Friction Modifiers by Means of Quantitative Structure Property Relationship Method and Sum Frequency Generation Spectroscopy, *Tribology Online*, Vol. 5, No. 3 (2010), pp.165-172.
- 35) Miyake, K., Kume, T., Nakano, M., Korenaga, A., Takiwatari, K., Tsuboi, R. and Sasaki, S., Effects of Surface Chemical Properties on the Frictional Properties of Self-Assembled Monolayers Lubricated with Oleic Acid, *Tribology Online*, Vol. 7, No. 4 (2012), pp.218-224.

第2章 SFG 分光分析を用いた摩擦界面その場観察装置の開発

2.1 節 緒言

SFG 分光分析は2次の非線形光学効果である和周波発生を利用したものであり、1987年に Shen らによって測定手法として確立された[1]。偶数次の非線形光学効果では、中心対称性を有する媒質中ではその感受率がゼロとなるため、対称性の崩れる界面の情報のみを選択的に取得できるという特徴がある。本章では、2.2 節で SFG 分光分析についての原理、ならび 2.3 節で使用した SFG 分光分析装置の概要を説明し、2.4 節で分子配向解析と摩擦特性の関係を調査した結果、2.5 節でその場観察装置の開発について記述する。

2.2 節 SFG 分光分析の理論

分極の光電場に対する依存性は次式(2.1)で表わされる。

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \quad (2.1)$$

このとき、(n>1)の場合に、電場の n 乗に比例する項は n 次の非線形分極と呼び、比例係数 $\chi^{(n)}$ は n 次の非線形感受率と呼ばれる。

$$P^{(n)} = \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n \quad (2.2)$$

$P^{(n)}$ と E のベクトル反転操作を行うと、分極と光電場は次式のように表わされる。

$$-P^{(n)} = (-1)^n \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n \quad (2.3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空における誘電率である。式 (2.2) と式 (2.3) を比較すると、偶数次の非線形分極においては、感受率 $\chi^{(n)}$ がゼロとなる。つまり、結晶などの反転操作によって原子の位置が変わらない場合や、乱雑媒質のように光学的な性質が一様で等方的で反転操作によって性質が変化しない場合には、感受率 $\chi^{(n)}$ がゼロとなる。そのため、反転対称性の崩れる界面においてのみ感受率 $\chi^{(n)}$ が有限の値となる。

次に、2 次の非線形光学過程について説明する。 $\chi^{(2)}$ を 2 次の非線形感受率とすると、2 次の非線形分極 $P^{(2)}$ は次式(2.4)のように表わされる。

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad (2.4)$$

入射電場 E がそれぞれ角周波数 ω_1 と ω_2 を持つ電場から成るとすると、次式のように表わされる。

$$E(t) = \left[\frac{1}{2} E(\omega_1) \exp(-i\omega_1 t) + c.c. \right] + \left[\frac{1}{2} E(\omega_2) \exp(-i\omega_2 t) + c.c. \right] \quad (2.5)$$

c.c.は複素共役を表す。式 (2.4) と式 (2.5) から、2次の非線形分極 $P^{(2)}$ は下記のように表わすことができる。

$$P^{(2)}(t) = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(2)}}{4} \left\{ \left[E(\omega_1) \right]^2 \exp(-2i\omega_1 t) + c.c. \right] + \left[E(\omega_2) \right]^2 \exp(-2i\omega_2 t) + c.c. \right] \\ + 2E(\omega_1) [E(\omega_1)]^* + 2E(\omega_2) [E(\omega_2)]^* \quad (2.6) \\ + [2E(\omega_1)E(\omega_2) \exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t] + c.c.] \\ + [2E(\omega_1)[E(\omega_2)]^* \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t] + c.c.] \}$$

式 (2.6) から、2次の非線形分極 $P^{(2)}$ は ω_1 と ω_2 の第2高調波や和周波、差周波の周波数成分から成り立っていることがわかる。つまり、媒質中に新しい角周波数で振動する分極ができると、その分極は、その角周波数の電磁波を新たに放射する。和周波発生分光では、このうち和周波の周波数成分を持つ光を検出する分光分析手法である。

具体的に、和周波発生分光法では、観測対象となる界面に対し、異なる周波数（波長）を持つパルスレーザー光を照射させることで発生する和周波の光を検出する。このとき、後述するが入射光に波長可変な赤外光を使用し、分子振動領域で波長を走査することで分子振動情報を取得することができる。また、他方の入射光に可視光を用いることで、和周波光が可視領域の光となるため、大気下で感度の良い検出器を用いることができる。和周波は下記の式で表わされる。

$$\omega = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.7)$$

このとき、界面から発生する SFG 光は次式 (2.8) の位相整合条件を満たす方向に発生する[1,2].

$$\omega \sin \theta = \omega_1 \sin \theta_1 + \omega_2 \sin \theta_2 \quad (2.8)$$

θ は界面の法線方向からの角度を表し、入射角あるいは反射角に対応する。以降、 ω , ω_1 , ω_2 はそれぞれ SFG 光, 可視光, 赤外光の周波数とする。

次に、和周波発生（SFG）の原理について説明する。和周波発生（SFG）の光学現象を説明するに当たり、Heinz は有限の体積を有する非線形分極シートを仮定し、その厚さをゼロに漸近させる解法を示している[3,4]。可視光（ ω_1 ）と赤外光（ ω_2 ）によって表面で生じる SFG の非線形分極シート \mathbf{P}_S は下記の式で表わされる。

$$\mathbf{P}_S(\omega) = \epsilon_0 \chi_s^{(2)} \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \quad (2.9)$$

\mathbf{E}_1 と \mathbf{E}_2 はそれぞれ可視光、赤外光により誘起される表面電場である。 $\chi_s^{(2)}$ は 2 次の非線形感受率であり、詳細は後に説明する。図 2-1 に対象とする系の概略図を示す。

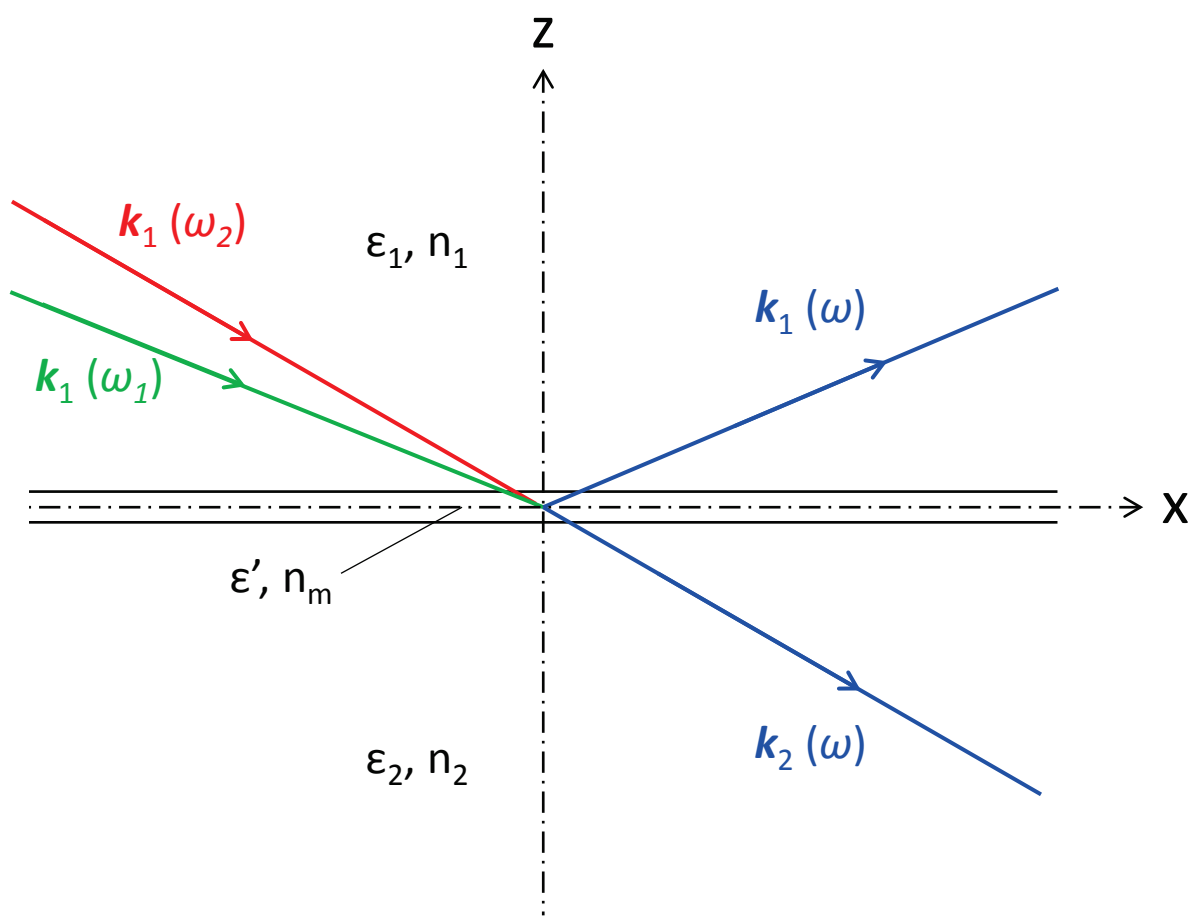


図 2-1 入射可視光，入射赤外光ならび媒質 1 と媒質 2 間において発生する SFG 光の概略図

誘電体内に分極が生じた場合には、その誘電体内に分極電荷と電流があることを意味する。分極電荷と分極電流が SFG の非線形分極 \mathbf{P} によって間接的に与えられるとすると、誘電体中のマクスウェル方程式は下式で与えられる。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.10a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.10b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.10c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (2.10d)$$

ただし,

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu}$$

ここで, 界面における境界条件は下記通りである.

(1)磁気誘導 \mathbf{B} の法線成分は界面を挟んで連続である.

$$B_z(2) - B_z(1) = 0$$

(2)表面に電荷密度がある場合は, 電気変位 \mathbf{D} の法線成分は表面で不連続に変化する.

$$D_z(2) - D_z(1) = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P}$$

(3)電場 \mathbf{E} の面内成分は界面の両側で等しい.

$$E_t(2) - E_t(1) = 0$$

(4)表面に電流密度があるときは, 磁場 \mathbf{H} の面内成分は不連続に変化する.

$$H_t(2) - H_t(1) = 4\pi \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$$

また, 図 2.1 の系における境界条件から, $D_z + 4\pi P_z$, E_t , B_z , H_t のそれぞれが界面の両側で等しい.

$$\int_{0^-}^{0^+} (D_z + 4\pi P_z) dz = \int_{0^-}^{0^+} E_t dz = \int_{0^-}^{0^+} B_z dz = \int_{0^-}^{0^+} H_t dz = 0$$

これらの境界条件を用いて, 誘電体中の電磁場に対するマックスウェル方程式 (2.10) を解くと次の関係式が得られる.

$$\Delta D_z = -4\pi \nabla_t \cdot \mathbf{P}_s \quad (2.11a)$$

$$\Delta \mathbf{E}_z = -\frac{4\pi}{\varepsilon'} \nabla_t \cdot \mathbf{P}_{s,z} \quad (2.11b)$$

$$\Delta B_z = 0 \quad (2.11c)$$

$$\Delta \mathbf{H}_t = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}_s}{\partial t} \times \hat{\mathbf{z}} \quad (2.11d)$$

次に, 2つの平面波によって界面に誘起される SFG 分極 \mathbf{P} の反射方向あるいは透過方向への非線形放射について考える. 波動ベクトル $p\mathbf{x}$, 周波数 ω とすると, 2つの平面波によって表面に誘起される分極を分極シート \mathbf{P}_s とみなして下記のように表す.

$$\mathbf{P}(x, y, z, t) = \mathbf{P}_s(x, y, t)\delta(z) \quad (2.12a)$$

$$\mathbf{P}_s(x, y, t) = \mathbf{P}_s \exp(ipx - i\omega t) + c.c. \quad (2.12b)$$

このとき、媒質 1 (誘電率 ϵ_1) 側に放出される反射光と媒質 2 (誘電率 ϵ_2) 側に放出される透過光が発生する。 p と q_i を媒質 i 中におけるそれぞれ波動ベクトルの x 成分と z 成分とすると、反射光の波動ベクトル \mathbf{k}_1 は下記のように表される。

$$\mathbf{k}_1 = p\hat{x} + q_1\hat{z} \quad (2.13a)$$

$$q_1 = \sqrt{\epsilon_1 K^2 - p^2} \quad (2.13b)$$

$K = \omega/c$ で自由空間における波動ベクトルの値である。透過光の波動ベクトル \mathbf{k}_2 は下記のように表される。

$$\mathbf{k}_2 = p\hat{x} - q_2\hat{z} \quad (2.14a)$$

$$q_2 = \sqrt{\epsilon_2 K^2 - p^2} \quad (2.14b)$$

ここで、 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ とすると、式(2.11)と式(2.12)から、反射光 ($\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_1$) と透過光 ($\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_2$) の電場は次の式で表される。

$$\mathbf{E}_i(x, y, z, t) = \mathbf{E}_i(\omega) \exp(i\mathbf{k}_i x - i\omega t) + c.c. \quad (2.15a)$$

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i(\omega) = \frac{2\pi i K^2}{q_i} \left[\mathbf{P}_s - \hat{\mathbf{k}}_i (\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \mathbf{P}_s) \right] \quad (2.15b)$$

媒質 1 と媒質 2 中での光電場の偏光ベクトルを \mathbf{e}_i と現すと、 $(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{e}_i = 0)$ となる。偏光方向の単位ベクトルを $\hat{\mathbf{e}}_i$ を用いると、式 (2.15b) は次式(2.16)で表される。

$$\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{E}_i = \frac{2\pi i K^2}{q_i} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{P}_s) \quad (2.16)$$

誘電率の異なる系について式(2.15)を展開するために、発生する和周波光の入射光に対するフレネル補正について考える。媒質 i 中の媒質 j に向けて進行する光波の電場を $E_0\mathbf{e}_i$ とする。界面領域でこの光が作る電場は $E_0\mathbf{e}$ とすると、この \mathbf{e} に対しては下式(2.17)が成り立つ。

$$\mathbf{e} = \mathbf{L}_{i \rightarrow j} \hat{\mathbf{e}}_i \quad (2.17)$$

光を s 偏光と p 偏光に分けて考え、フレネル係数 $\mathbf{L}_{i \rightarrow j}$ を実験室座標系 (x, y, z) において次式(2.18)のように定義する。

$$\mathbf{L}_{i \rightarrow j} = L_{xx} \hat{x}\hat{x} + L_{yy} \hat{y}\hat{y} + L_{zz} \hat{z}\hat{z} \quad (2.18)$$

$L_{ii}(i=x, y, z)$ はフレネル係数の i 方向成分である。 L_{ii} を求めるために、入射電場と実験室座標系 $\lambda(x, y, z)$ における表面電場について考える。まず、フレネルの関係式から、光が入射した場合の反射波と透過波に掛かる係数は次式(2.19)で与えられる[2,5].

$$r_s \equiv \left(\frac{E_s^R}{E_s^I} \right) = \frac{n_1 \cos \beta - n_2 \cos \gamma}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \gamma} \quad (2.19a)$$

$$r_p \equiv \left(\frac{E_p^R}{E_p^I} \right) = \frac{n_2 \cos \beta - n_1 \cos \gamma}{n_1 \cos \gamma + n_2 \cos \beta} \quad (2.19b)$$

$$t_s \equiv \left(\frac{E_s^T}{E_s^I} \right) = \frac{2n_1 \cos \beta}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \gamma} \quad (2.19c)$$

$$t_p \equiv \left(\frac{E_p^T}{E_p^I} \right) = \frac{2n_1 \cos \beta}{n_1 \cos \gamma + n_2 \cos \beta} \quad (2.19d)$$

E_s^I , E_s^R , E_s^T は s 偏光方向の入射電場、反射電場、透過電場を表し、 E_p^I , E_p^R , E_p^T は p 偏光方向の入射電場、反射電場、透過電場をそれぞれ表す。 r_s と r_p は s 偏光および p 偏光方向における反射波、 t_s と t_p は s 偏光および p 偏光方向における透過波に掛かる係数である。 β は入射角を表し、 γ は屈折角を表している。 n_i は媒質 i 中における屈折率を表す。以上から、入射電場によって誘起される表面電場を実験室座標系 $\lambda(x, y, z)$ で表現すると次式(2.20)のように表される[2].

$$E_x = E_p \cos \beta (1 - r_p) \quad (2.20a)$$

$$E_y = E_s(1 + r_s) \quad (2.20b)$$

$$E_z = E_p \sin \beta \left(1 + r_p\right) \left(\frac{n_1}{n_m}\right)^2 \quad (2.20c)$$

式(2.15)~(2.20)より，反射波におけるフレネル係数 L_{ii} は次式(2.21)で表される[2,6,7].

$$L_{xx} = \frac{2n_1 \cos \beta \cos \gamma}{n_1 \cos \gamma + n_2 \cos \beta} \quad (2.21a)$$

$$L_{yy} = \frac{2n_1 \cos \beta}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \gamma} \quad (2.21b)$$

$$L_{zz} = \frac{2n_2 \cos \beta \sin \beta}{n_1 \cos \gamma + n_2 \cos \beta} \left(\frac{n_1}{n_m}\right)^2 \quad (2.21c)$$

n_m は界面における屈折率を表している. 屈折率 n_1, n_2 と入射角 β と屈折角 γ の関係はスネルの法則より以下の式(2.22)で表わされる.

$$n_1 \sin \beta = n_2 \sin \gamma \quad (2.22)$$

n_m については Shen らによる局所場近似の式(2.23)で求めることができる[6].

$$\left(\frac{1}{n_m}\right)^2 = \frac{4n_2^2 + 2}{n_2^2(n_2^2 + 5)} \quad (2.23)$$

また，Shen らが単層膜の場合には $n_m=1.16$ であると述べている[6,8].

以上から，膜内部での偏光ベクトルが式(2.17)，式(2.18)ならび式(2.21)から得られ，誘電率が媒質ごとに異なる系において次式(2.24)が成り立つ.

$$\hat{e}_i \cdot \mathbf{E}_i = 2\pi i \frac{K}{\sqrt{q_i}} \sec \beta_i (\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}_s) \quad (2.24a)$$

$$\sec \beta_i = \frac{\sqrt{\varepsilon_i K}}{q_i} \quad (2.24b)$$

式(2.9)において、励起光を平面波とすると、媒質 i 側から来る励起光に対する電場は次式(2.25)で与えられる。

$$\mathbf{P}_s(\omega) = \varepsilon_0 \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2) E_{i1}(\omega_1) E_{i2}(\omega_2) \quad (2.25)$$

ここで、 $\mathbf{e}(\omega_1)$ と $\mathbf{e}(\omega_2)$ は、式(2.15)から励起光場にフレネル因子による補正を加えて得られる分極ベクトルである ($\mathbf{e}(\omega_1) = \mathbf{L}_{i \rightarrow j} \hat{\mathbf{e}}_{i1}(\omega_1)$, $\mathbf{e}(\omega_2) = \mathbf{L}_{i \rightarrow j} \hat{\mathbf{e}}_{i2}(\omega_2)$)。

式(2.24)と式(2.25)から、界面での和周波発生をバルク中での電場と結びつける関係式として下式(2.26)が得られる。

$$\mathbf{e}_i(\omega) \cdot \mathbf{E}_i(\omega) = \frac{2\pi\omega \sec \beta}{c_0 \sqrt{\varepsilon_i(\omega)}} \chi_{eff}^{(2)} E_{i1}(\omega_1) E_{i2}(\omega_2) \quad (2.26a)$$

$$\chi_{eff}^{(2)} = \mathbf{e}(\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2) \quad (2.26b)$$

平面波について、電場と光の放射強度は次式(2.27)の関係で表される。

$$I = \frac{c\sqrt{\varepsilon}|E|^2}{2\pi} \quad (2.27)$$

和周波数 ω における放射強度 $I_{SFG}(\omega)$ は、入射光 ω_1 と ω_2 の放射強度の関係は式(2.25)と式(2.27)から、式(2.28a)あるいは媒質の屈折率を用いて式(2.28b)のように表される[9,10]。

$$I_{SFG}(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta}{c_0^3 \sqrt{\varepsilon_i(\omega) \varepsilon_{i1}(\omega_1) \varepsilon_{i2}(\omega_2)}} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2) \quad (2.28a)$$

$$I_{SFG}(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta}{c_0^3 n_1(\omega) n_1(\omega_1) n_1(\omega_2)} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2) \quad (2.28b)$$

$n_j(\omega_j)$ は媒質 i 中での周波数 ω_j における屈折率である。 β は SFG 光の反射角あるいは入射角を表し、 $I(\omega_1)$ と $I(\omega_2)$ は可視光および赤外光のそれぞれの入射光の強度である。 c_0 は真空における光の速度である。 $\chi_{eff}^{(2)}$ はフレネル補正を加えた 2 次の非線形感受率である。式(2.26b)における 2 次の非線形感受率 $\chi_s^{(2)}$ は式(2.29)のように表わされ、赤外光の振動数が界面に存在する分子の分子振動数と一致するときに共鳴的に SFG の信号強度が大きくなることが式(2.28)と式(2.29)からわかる。そのため、赤外光の波長を分子振動数の領域で走査す

ることにより生じる SFG 信号の強度変化から界面における分子情報を得ることができる [9,10].

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{\chi_q^{(2)}}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (2.29)$$

$\chi_{NR}^{(2)}$ は非共鳴項を表し、金属や半導体表面においては基板による寄与が支配的となる。 $\chi_q^{(2)}$ は q 次の振動モードにおける感受率を表す。 ω_q と Γ_q は q 次の振動モードにおける振動周波数と減衰係数を表す。

SFG スペクトルは既述の通り次式(2.28)で表される。 q 次の振動モードにおける SFG 強度と分子配向角の関係を知るためには、同式中の $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ を計算する必要がある。式(2.17)と式(2.26)から、 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ を求めるためにはフレネル補正について考慮する必要がある。つまり、入射光である可視光、赤外光、そして発生する SFG 光の測定における偏光方向について考慮しなければならない。実験室座標系 $\lambda(x, y, z)$ を、測定対象とする x - y 平面に対して、光の入射面 x - z を定義すると、式(2.9)から SFG の分極 $P_{\text{SFG}}^{(2)}$ は次式に表わされる[2].

$$\mathbf{P}_S = \sum_i^{x,y,z} \mathbf{P}_{i,S} = \epsilon_0 \sum_i^{x,y,z} \sum_j^{x,y,z} \sum_k^{x,y,z} \chi_{S,ijk}^{(2)} \mathbf{E}_{j,1} \mathbf{E}_{k,2} \quad (2.30)$$

よって、式(2.28)から SFG 強度は次式で表される。

$$I_{\text{SFG}}(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta}{c_0^3 n_1(\omega) n_1(\omega_1) n_1(\omega_2)} \left| \sum_i^{x,y,z} \sum_j^{x,y,z} \sum_k^{x,y,z} \chi_{S,ijk}^{(2)} \right|^2 I(\omega_1) I(\omega_2) \quad (2.31)$$

式 (2.31) から、 $\chi_S^{(2)}$ には偏光の組み合わせにより 27 個のテンソルがあることがわかる。さらに等方性の液体においては 27 個の $\chi_{S,ijk}$ のうち 7 個のみがゼロとならない。また、式(2.29)から、SFG 測定において赤外線を走査した場合には、 q 次の振動モードにおける感受率 $\chi_{q,ijk}$ が SFG スペクトルのピーク強度、ひいては分子振動情報に関係することがわかる。そこで、ここでは SFG 測定による分子配向解析の立場に立って、7 個のゼロとならない $\chi_{q,ijk}$ 成分とフレネル係数について関係を測定における偏光の組み合わせで分類すると、以下の 4 式 (式(2.32(a-d))) に分けることができる[6,8,11].

$$\chi_q^{(2)SSP} = L_{yy}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \chi_{q,yyz} \quad (2.32a)$$

$$\chi_q^{(2)SPS} = L_{yy}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \chi_{q,yzy} \quad (2.32b)$$

$$\chi_q^{(2)PSS} = L_{zz}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{yy}(\omega_2)\chi_{q,zyy} \quad (2.32c)$$

$$\begin{aligned} \chi_q^{(2)PPP} = & -L_{xx}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\chi_{q,xxz} \\ & -L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\chi_{q,xzx} \\ & +L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\chi_{q,zxx} \\ & +L_{zz}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\chi_{q,zzz} \end{aligned} \quad (2.32d)$$

$L_{ii}(i=x,y,z)$ は式 (2.20) で求めたフレネル係数の i 方向成分である.
式(2.31(a-d))における $\chi_{q,ijk}$ は次式(2.33)で表わすことができる[6,9].

$$\chi_{q,ijk}^{(2)} = N_S \sum_{i'j'k'} \langle R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \rangle \beta_{q,i'j'k'}^{(2)} \quad (2.33)$$

ここで $\beta_{q,ijk}$ は q 次のモードにおける分子超分極率テンソルを表し, $R_{\lambda\lambda'}$ は分子固定座標系 $\lambda'(a, b, c)$ から実験室座標系 $\lambda(x, y, z)$ へのオイラー回転座標変換マトリックスの要素を表している. q 次のモードにおける分子超分極率テンソル $\beta_{q,ijk}$ は赤外双極子とラマンの共鳴分極率で関連づけられ, 式(2.34)で与えられる[11-15].

$$\beta_{q,i'j'k'}^{(2)} = -\frac{1}{2\varepsilon_0\omega_q} \frac{\partial \alpha_{i'j'}^{(1)}}{\partial Q_q} \frac{\partial \mu_k}{\partial Q_q} \quad (2.34)$$

ここで $\alpha_{ij}^{(1)}$ と μ_k はそれぞれ q 次におけるラマン分極率テンソルと赤外双極子モーメントを表している. この式から, 感受率がゼロとならない場合においては赤外活性かつラマン活性であることがわかる. つまり, SFG 測定に際しては, 赤外光の波長を走査して, 赤外活性とラマン活性が同時に起こる波長において SFG スペクトル上で振動モードが発生する. 超分極率の算出について次に説明する.

対象伸縮振動, 非対称伸縮振動のそれぞれの系において超分極率は, 対称伸縮振動の場合 $\beta_{aac} : \beta_{bbc} : \beta_{ccc}$ の比が, 非対称伸縮振動の場合 $\beta_{aca} : \beta_{ccc}$ の比が配向に影響する. ここでは, A-B 結合を例にとり超分極率の計算について説明する. また一般的に分子配向が議論される場合の多いメチル基, メチレン基についても計算方法を示す[4,11-15].

原子 A と原子 B 間の A-B 結合を仮定すると, A-B 伸縮振動の基準座標 Q_q は次式で与えられる.

$$Q_q = \frac{1}{G_q} \Delta r_q \quad (2.35)$$

Δr_q は A-B 結合の伸縮変位座標を表す． G_q は換算質量の逆数であり，原子 A, B の質量をそれぞれ m_A , m_B とすると次式で表される．

$$G_q = \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (2.36)$$

・振動双極子モーメント

A-B 結合が伸縮するときに誘起される双極子モーメントは個々の A-B 結合に沿った成分から構成され，他の A-B 基が存在することで大きさや向きが変わることがないと仮定する．このとき，双極子モーメントは次式で表される．

$$\mu_{vib} = \left(\frac{d\mu_q}{dr} \right)_0 \Delta r = m_0 \Delta r = m_0 \sqrt{G_q} Q_q \quad (2.37a)$$

$$m_0 = \left(\frac{d\mu_q}{dr} \right)_0 \quad (2.37b)$$

・ラマン分極率

A-B 結合に平行な方向を c 軸方向とし，それに直交する方向に a 軸， b 軸をとる．この座標系を分子固定座標系 (a, b, c) とし，分子固定座標系におけるラマン分極率テンソルを，光散乱テンソルの結合距離の変化に関する微分係数と結びつける．A-B 結合に対して，A から B に向かう結合軸を ζ 軸とし，それに垂直な方向に ξ 軸と η 軸をとる．この座標系を分子結合軸座標系 (ξ, η, ζ) とし，分子結合軸座標系におけるラマン分極率テンソルを結合と平行成分と垂直成分に分け，比例定数を r とし次式のように表す．

$$\left(\frac{d\alpha_{\zeta\zeta}}{dr} \right)_0 \Delta r = \alpha_0 \Delta r \quad (2.38a)$$

$$\left(\frac{d\alpha_{\xi\xi}}{dr} \right)_0 \Delta r = \left(\frac{d\alpha_{\eta\eta}}{dr} \right)_0 \Delta r = r \alpha_0 \Delta r \quad (2.38b)$$

次に，入射光の電場と生成する分極ベクトルの関係を A-B 結合に固定した分子結合軸座標系 (ξ, η, ζ) と分子固定座標系 (a, b, c) とに対応付ける．具体的には，電場の結合軸方向成分 (E_ξ, E_η, E_ζ) を電場の分子固定座標系における成分 (E_a, E_b, E_c) で表わし，その電場による分極の結合軸方向成分 (P_ξ, P_η, P_ζ) を求める．その後，結合軸方向成分 (P_ξ, P_η, P_ζ) を分子固定座標系に投影し，分極の分子固定座標成分 (P_a, P_b, P_c) を求める．得られた分子固定座標系における電場 E_i ($i=a,b,c$) と分極 P_i ($i=a,b,c$) の関係について，式 (2.35) より伸縮振動の基準座標で表現し，振動モードごとのラマン分極テンソル α_{ij} ($i,j=a,b,c$) を求

める. A-B 結合に平行な電場 E_c と垂直な電場 E_a, E_b によって誘起されるラマン分極 (P_a, P_b, P_c) は次式で表される.

$$P_c = \left(\frac{d\alpha_{\zeta\zeta}}{dr} \right)_0 \Delta r E_c = a_0 E_c \Delta r = a_0 \sqrt{G_q} Q_q E_c \quad (2.39a)$$

$$P_a = \left(\frac{d\alpha_{\xi\xi}}{dr} \right)_0 \Delta r E_a = a_0 E_a \Delta r = r a_0 \sqrt{G_q} Q_q E_a \quad (2.39b)$$

$$P_b = \left(\frac{d\alpha_{\eta\eta}}{dr} \right)_0 \Delta r E_b = a_0 E_b \Delta r = r a_0 \sqrt{G_q} Q_q E_b \quad (2.39c)$$

$$a_0 = \left(\frac{d\alpha_{\zeta\zeta}}{dr} \right)_0 \quad (2.39d)$$

上式 (2.39) から, 分子固定座標におけるラマン分極率テンソルは下式のように表される.

$$\alpha_{cc} = a_0 \sqrt{G_q} Q_q \quad (2.40a)$$

$$\alpha_{aa} = \alpha_{bb} = r a_0 \sqrt{G_q} Q_q \quad (2.40b)$$

式 (2.37) の双極子モーメントと式 (2.40) のラマン分極率テンソルから, 式 (2.34) により超分極率テンソルが得られる. 実際に超分極率テンソルを求める場合には, 式(2.40)における r を求める必要がある. r はラマン偏光解消度 ρ を実験的に得ることで計算することが可能である. その方法について次に記述する. 偏光ラマン分光分析装置を用いて, 水平方向, 垂直方向の偏光をかけてラマン分光分析を行う. 入射方向から 90° 方向へ散乱光を観測する際に, 偏光方向が入射光と水平の場合の散乱光強度を $I(\parallel)$, 垂直の場合の散乱光強度を $I(\perp)$ とすると, それぞれ次式のように表わされる.

$$I(\parallel) = \frac{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma'^2}{45} \quad (2.41a)$$

$$I(\perp) = \frac{\gamma'^2}{15} \quad (2.41b)$$

式 (2.41) から, ラマンの全散乱強度は次式で表わされる.

$$I^{Raman} = \frac{45\bar{\alpha}'^2 + 7\gamma'^2}{45} \quad (2.42)$$

$\bar{\alpha}'$ は球面の分極率, γ' は第一の異方性と呼ばれるもので, 次式で定義される.

$$\bar{\alpha}' = \frac{1}{3}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha_{cc}) \quad (2.43a)$$

$$\gamma'^2 = \frac{1}{4} \left[(2\alpha_{cc} - \alpha_{aa} - \alpha_{bb})^2 + 3(\alpha_{aa} - \alpha_{bb})^2 + 3(\alpha_{ab} + \alpha_{ba})^2 + 3(\alpha_{bc} + \alpha_{cb})^2 + 3(\alpha_{ca} + \alpha_{ac})^2 \right] \quad (2.43b)$$

また, 式 (2.41) から, ラマン偏光解消度 ρ_s は次式で表わされる.

$$\rho = \frac{I(\perp)}{I(\parallel)} = \frac{3\gamma'^2}{45\bar{\alpha}'^2 + 4\gamma'^2} \quad (2.44)$$

対称振動モードの偏光解消度 ρ は 0 から 1/3 の間の値を取る. 非対称振動モードでは, $\alpha=0$ となるため, 偏光解消度 ρ は 3/4 の一定値となる. 対称振動モードの場合では, ラマンテンソルは対角成分しか持たないため, 式 (2.43) と式 (2.44) からラマン偏光解消度は次式で表わされる.

$$\rho = \frac{\alpha_{cc}^2 - \alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + (\alpha_{aa}^2 + \alpha_{bb}^2) - \alpha_{aa}\alpha_{bb}}{3\alpha_{cc}^2 + 2\alpha_{cc}(\alpha_{aa} + \alpha_{bb}) + 3(\alpha_{aa}^2 + \alpha_{bb}^2) + 2\alpha_{aa}\alpha_{bb}} \quad (2.45)$$

式 (2.40) と式 (2.45) から, A-B 結合におけるラマン偏光解消度は次式で表わされる.

$$\rho = \frac{(1-r)^2}{8r^2 + 4r + 3} \quad (2.47)$$

このように, 実験的にラマン偏光解消度を計算することで r を求めることができる.

次に H-C-H のメチレン基の超分極率について計算する. H-C-H 角の 2 等分線を C 原子から 2 個の H 原子の中間点に向けて c 軸を取り, H-C-H 面内に a 軸を取るように定義する. 図 2-2 にメチレン基における分子固定座標系 (a, b, c) の定義について図示した.

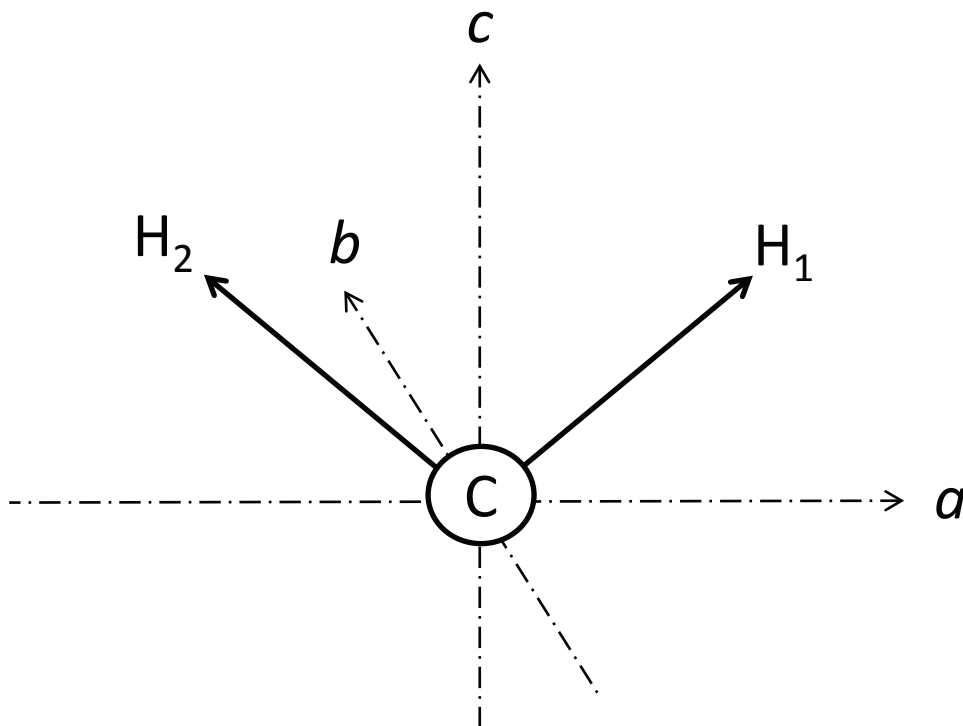


図 2-2 メチレン基における分子固定座標系 (a, b, c) の定義

CH₂ の基準振動座標は, 2 個の C-H 結合の伸縮変位座標を Δr_1 , Δr_2 とすると, 対称伸縮モード A₁ ならび, 逆対称伸縮モード B₁ は次式のように表される.

$$Q_{A_1} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{G_{A_1}}} \quad (2.48a)$$

$$Q_{B_1} = \frac{\Delta r_1 - \Delta r_2}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{G_{B_1}}} \quad (2.48b)$$

A₁(対称伸縮)モードならび B₁ (逆対称伸縮)モードにおける換算質量の逆数 G_{A_1} , G_{B_1} は次式で与えられる.

$$G_{A_1} = \frac{1 + \cos \tau}{M_C} + \frac{1}{M_H} \quad (2.49a)$$

$$G_{B_1} = \frac{1 - \cos \tau}{M_C} + \frac{1}{M_H} \quad (2.49b)$$

τ は H-C-H 間の結合角, M_C, M_H は分子量を表す. CH_2 の場合, $\tau=109.5, M_C=12, M_H=1$ となる. 伸縮振動変位のベクトル $\Delta \mathbf{r}_1, \Delta \mathbf{r}_2$ を分子固定座標系 ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) に対応付けることで, 分子固定座標軸方向への双極子モーメントを計算する. ラマン分極率テンソルは, A-B 結合で示した手法で計算する. A_1 (対称伸縮)モードならび B_1 (逆対称伸縮)モードにおけるラマン分極率テンソルと双極子モーメントは次式のように表わされる.

• A_1 (対称伸縮)モード

$$\frac{\partial \alpha_{aa}^{(1)}}{\partial Q_{A_1}} = a_0 \left(\sin^2 \left(\frac{\tau}{2} \right) + r \cos^2 \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \sqrt{2G_{A_1}} \quad (2.50a)$$

$$\frac{\partial \alpha_{bb}^{(1)}}{\partial Q_{A_1}} = a_0 r \sqrt{2G_{A_1}} \quad (2.50b)$$

$$\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A_1}} = a_0 \left(r \sin^2 \left(\frac{\tau}{2} \right) + \cos^2 \left(\frac{\tau}{2} \right) \right) \sqrt{2G_{A_1}} \quad (2.50c)$$

$$\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A_1}} = m_0 \cos \left(\frac{\tau}{2} \right) \sqrt{2G_{A_1}} \quad (2.50d)$$

• B_1 (逆対称伸縮)モード

$$\frac{\partial \alpha_{ac}^{(1)}}{\partial Q_{B_1}} = \frac{\partial \alpha_{ca}^{(1)}}{\partial Q_{B_1}} = \frac{1}{2} a_0 [(1-r) \sin \tau] \sqrt{2G_{B_1}} \quad (2.51a)$$

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_{B_1}} = m_0 \sin \left(\frac{\tau}{2} \right) \sqrt{2G_{B_1}} \quad (2.51b)$$

CH_2 結合において, 対称伸縮振動は c 軸方向, 逆対称伸縮振動は a 軸方向の振動である. そのため, 超分極率に関して次の関係が得られる.

• A_1 (対称伸縮)モード

$$\beta_{aac} = R_a \beta_{ccc}, \quad \beta_{bbc} = R_b \beta_{ccc} \quad (2.52)$$

• B_1 (逆対称伸縮)モード

$$\beta_{aca} = \beta_{caa} \quad (2.53)$$

式 (2.50) ~ 式 (2.53) から超分極率の比は次式で表される.

$$R_a = \frac{\beta_{aac}}{\beta_{ccc}} = \frac{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{aa}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)}{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)} = \frac{1+r-(1-r)\cos\tau}{1+r+(1-r)\cos\tau} \quad (2.54a)$$

$$R_b = \frac{\beta_{bbc}}{\beta_{ccc}} = \frac{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{bb}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)}{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)} = \frac{2r}{1+r+(1-r)\cos\tau} \quad (2.54b)$$

$$R_{c/a} = \frac{\beta_{ccc}}{\beta_{aca}} = \frac{\omega_{B1} \left(\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)}{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{ac}^{(1)}}{\partial Q_{B1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_{B1}} \right)} = \frac{\omega_{B1} [(1+r)+(1-r)\cos\tau] \cos\left(\frac{\tau}{2}\right) G_{A1}}{\omega_{A1} (1-r)\sin\tau \sin\left(\frac{\tau}{2}\right) G_{B1}} \quad (2.54c)$$

CH₂における r とラマン偏光解消度 ρ の関係は、式 (2.45) と式 (2.50) から次式で表わされる。

$$\rho = \frac{3}{4 + \frac{20(1+2r)^2}{[(1-r)^2(1+3\cos^2\tau)]}} \quad (2.55)$$

式(2.54(a,b))から $\beta_{aac} : \beta_{bbc} : \beta_{ccc}$ を、式(2.54c)から $\beta_{aca} : \beta_{ccc}$ を求めることができる。

次に CH_3 のメチル基の超分極率について計算する. C_3 軸を C から H_3 に向けて c 軸をとり, 3 個ある H-C-X 面のうちのどれか 1 つの上に a 軸を取る. b 軸は残る 2 つの H-C-X 面を 2 等分する面の上に乗るように定義する. 図 2-3 にメチル基における分子固定座標系 (a, b, c) の定義について図示した

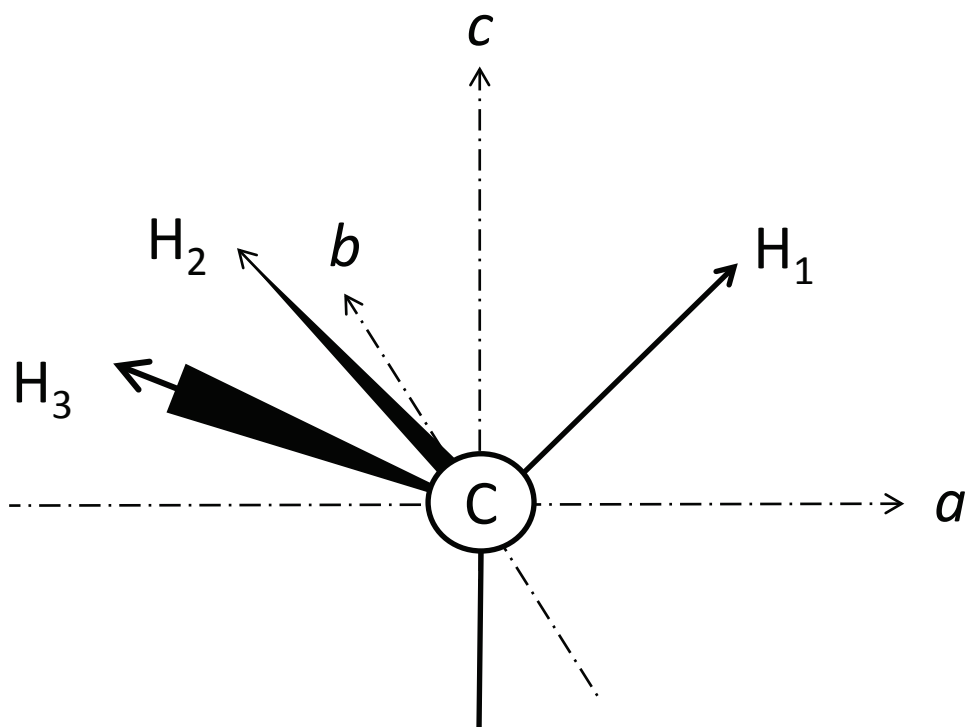


図 2-3 メチル基における分子固定座標系 (a, b, c) の定義

CH_3 の基準振動座標は, 3 個の C-H 結合の伸縮変位座標を $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$ とすると, 対称伸縮モード A_1 ならび, 非対称伸縮モード E_1, E_2 は次式のように表される.

$$Q_{A_1} = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{G_{A_1}}} \quad (2.56a)$$

$$Q_{E_1} = \frac{2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3}{\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{G_E}} \quad (2.56b)$$

$$Q_{E_2} = \frac{\Delta r_2 - \Delta r_3}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{G_E}} \quad (2.56c)$$

A_1 (対称伸縮)モードならび E (非対称伸縮)モードにおける換算質量の逆数 G_{A_1}, G_E は次式で与えられる.

$$G_{A1} = \frac{1 + 2 \cos \tau}{M_C} + \frac{1}{M_H} \quad (2.57a)$$

$$G_E = \frac{1 - \cos \tau}{M_C} + \frac{1}{M_H} \quad (2.57b)$$

τ は C-H 間の結合角, M_C, M_H は分子量を表す. なお CH_3 の場合, $\tau=109.5, M_C=12, M_H=1$ となる. 双極子モーメントとラマン分極率テンソルは, CH_2 の場合と同様の手法で計算を行う. A_1 (対称伸縮)モードならび E_1, E_2 (非対称伸縮)モードにおけるラマン分極率テンソルと双極子モーメントは次式のように表わされる.

• A_1 (対称伸縮)モード

$$\frac{\partial \alpha_{aa}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} = \frac{\partial \alpha_{bb}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} = \frac{1}{2} a_0 [(1+r) - (1-r) \cos^2 \tau] \sqrt{3G_{A1}} \quad (2.58a)$$

$$\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} = a_0 (\cos^2 \tau + r \sin^2 \tau) \sqrt{3G_{A1}} \quad (2.58b)$$

$$\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} = -m_0 \cos \tau \sqrt{3G_{A1}} \quad (2.58c)$$

• E_1, E_2 (非対称伸縮)モード

$$\frac{\partial \alpha_{ac}^{(1)}}{\partial Q_{E1}} = \frac{\partial \alpha_{ca}^{(1)}}{\partial Q_{E1}} = \frac{1}{2} a_0 (r-1) \sin \tau \cos \tau \sqrt{6G_E} \quad (2.59a)$$

$$\frac{\partial \alpha_{aa}^{(1)}}{\partial Q_{E1}} = -\frac{\partial \alpha_{bb}^{(1)}}{\partial Q_{E1}} = \frac{1}{4} a_0 (1-r) \sin^2 \tau \sqrt{6G_E} \quad (2.59b)$$

$$\frac{\partial \alpha_{bc}^{(1)}}{\partial Q_{E2}} = \frac{\partial \alpha_{cb}^{(1)}}{\partial Q_{E2}} = \frac{1}{2} a_0 (r-1) \sin \tau \cos \tau \sqrt{6G_E} \quad (2.59c)$$

$$\frac{\partial \alpha_{ab}^{(1)}}{\partial Q_{E2}} = \frac{\partial \alpha_{ba}^{(1)}}{\partial Q_{E2}} = -\frac{1}{4} a_0 (1-r) \sin^2 \tau \sqrt{6G_E} \quad (2.59d)$$

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_{E1}} = \frac{\partial \mu_b}{\partial Q_{E2}} = \frac{1}{4} m_0 \sin \tau \sqrt{6G_E} \quad (2.59e)$$

式 (2.59) において, E_1, E_2 (非対称伸縮)モードが縮重している場合 ($E_1=E_2=E$) は, 下記の関係が成り立つ.

$$\frac{\partial \alpha_{ac}^{(1)}}{\partial Q_E} = \frac{\partial \alpha_{ca}^{(1)}}{\partial Q_E} = \frac{\partial \alpha_{bc}^{(1)}}{\partial Q_E} = \frac{\partial \alpha_{cb}^{(1)}}{\partial Q_E} \quad (2.60a)$$

$$\frac{\partial \alpha_{aa}^{(1)}}{\partial Q_E} = -\frac{\partial \alpha_{bb}^{(1)}}{\partial Q_E} = -\frac{\partial \alpha_{ab}^{(1)}}{\partial Q_E} = -\frac{\partial \alpha_{ba}^{(1)}}{\partial Q_E} \quad (2.60b)$$

CH₃ 結合において、対称伸縮振動は c 軸方向、非対称伸縮振動は a 軸あるいは b 軸方向の振動である。そのため、超分極率に関して次の関係が得られる。

• A₁(対称伸縮)モード

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc} = R\beta_{ccc} \quad (2.61)$$

• E₁, E₂ (非対称伸縮)モード

$$\beta_{aca} = \beta_{bcb} = \beta_{caa} = \beta_{cbb}, \quad \beta_{aaa} = -\beta_{bba} = -\beta_{abb} = -\beta_{bab} \quad (2.62)$$

式 (2.59) ~ 式 (2.62) から超分極率の比は次式で表される。

$$R = \frac{\beta_{aac}}{\beta_{ccc}} = \frac{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{aa}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)}{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)} = \frac{\beta_{bbc}}{\beta_{ccc}} = \frac{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{bb}^{(1)}}{\partial Q_q} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)}{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)} \quad (2.63a)$$

$$= \frac{1+r - (1-r)\cos\tau}{2(\cos^2\tau + r\sin^2\tau)}$$

$$R_{c/a} = \frac{\beta_{ccc}}{\beta_{aca}} = \frac{\omega_E \left(\frac{\partial \alpha_{cc}^{(1)}}{\partial Q_{A1}} \right) \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial Q_{A1}} \right)}{\omega_{A1} \left(\frac{\partial \alpha_{ac}^{(1)}}{\partial Q_E} \right) \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_E} \right)} = \frac{\omega_E}{\omega_{A1}} \frac{1+8r}{4(1-r)} \frac{G_{A1}}{G_E} \quad (2.63b)$$

CH₃ における r とラマン偏光解消度の関係は、式 (2.45) と式 (2.58) から次式で表わされる。

$$\rho = \frac{0.75}{1+11.25 \left[\frac{1+2r}{1-r} \right]^2} \quad (2.64)$$

また、式 (2.61) における R 値はラマン偏光解消度から直接求めることができる。

$$\rho = \frac{3}{4+5 \left[\frac{1+2R}{R-1} \right]^2} \quad (2.65)$$

以上、式(2.63a)または式(2.65)から $\beta_{aac} : \beta_{bbc} : \beta_{ccc}$ を、式(2.63b)から $\beta_{aca} : \beta_{ccc}$ を求める。

メチル基において、対称伸縮振動モードでは、R 値をラマン偏光解消度から直接計算することで、超分極率比を得ることができる。しかしながら、非対称伸縮振動モードでは、r 値をラマン偏光解消度から計算し、Bond additivity model により得られる式を用いて超分極率比を計算する。Bond additivity model により計算される超分極率比では、実際に SFG 測定で得られる結果について説明ができない場合があるという指摘がある。そこで、Wang ら[15] はそれらを赤外分光法とラマン分光法により実験的に補正する手法を報告している。この手法では、赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルにおける対称伸縮振動と非対称伸縮振動の比が、それぞれ双極子モーメントの比とラマン分極率の比に対応していることを応用している。それらは次式の関係で表わされる。

赤外吸収スペクトルの対称伸縮振動ピーク強度 I_{SS}^{IR} 、非対称伸縮振動ピーク強度 I_{AS}^{IR} の関係から、

$$\frac{I_{SS}^{IR}}{I_{AS}^{IR}} = \frac{(\mu'_c)^2}{(\mu'_a)^2 + (\mu'_b)^2} = \frac{(\mu'_c)^2}{2(\mu'_a)^2} \quad (2.66)$$

ラマンスペクトルの対称伸縮振動ピーク強度 I_{SS}^{Raman} 、非対称伸縮振動ピーク強度 I_{AS}^{Raman} の関係から、

$$\frac{I_{SS}^{Raman}}{I_{AS}^{Raman}} = \frac{45(1+2r)^2 + 4(1-r)^2}{32(1+8r)^2} \frac{G_{A1}}{G_E} = \frac{45(1+2r)^2 + 4(1-r)^2}{8(1+8r)^2} \left(\frac{\alpha'_{cc}}{\alpha'_{ac}} \right)^2 \quad (2.67)$$

式 (2.67) において、r はラマン偏光解消度 ρ から算出した値を使用する。

式(2.66)と式(2.67)から $\beta_{aca} : \beta_{bbc}$ を求めることができる。このように、対象とする分子の超分極率はラマン分極率と赤外双極子の測定データから計算可能である[7,15-22].

ここまでは、超分極率 β_{ijk} の算出について示した。式(2.33)の関係から、超分極率 β_{ijk} が既知となれば q 次の振動モードにおける感受率テンソル $\chi_{q,ijk}$ を求めることができる。しかしながら、超分極率 β_{ijk} は分子固定座標系で記述されており、感受率テンソル $\chi_{q,ijk}$ は実験室固定座標系で記述される。そのため、式 (2.33) における実験室座標系 $\lambda(x, y, z)$ から分子固定座標系 $\lambda(a, b, c)$ へのオイラー回転座標変換マトリックス $R_{\lambda\lambda'}$ を計算して、超分極率 β_{ijk} と感受率テンソル $\chi_{q,ijk}$ を対応づける必要がある。回転変換に当たって、実験室座標系における分子配向角を傾き角 θ 、ねじれ角 φ 、面方位角 χ とし、次のように定義する。傾き角 θ は分子軸が表面に垂直な状態を 0° とし、表面に平行な状態を 90° と定義している。ねじれ角 φ は表面に平行な状態を 0° とし、表面に垂直な状態を 90° と定義している。面方位角 χ は赤外光ならび可視光の入射面と平行な方向を 0° とし、光の入射面に対して直交な方向を 90° と定義している。分子固定座標については、超分極率 β_{ijk} の算出で定義した通りである。図 2-4 にメチル基を例とした分子配向角の定義の概略図を示した。

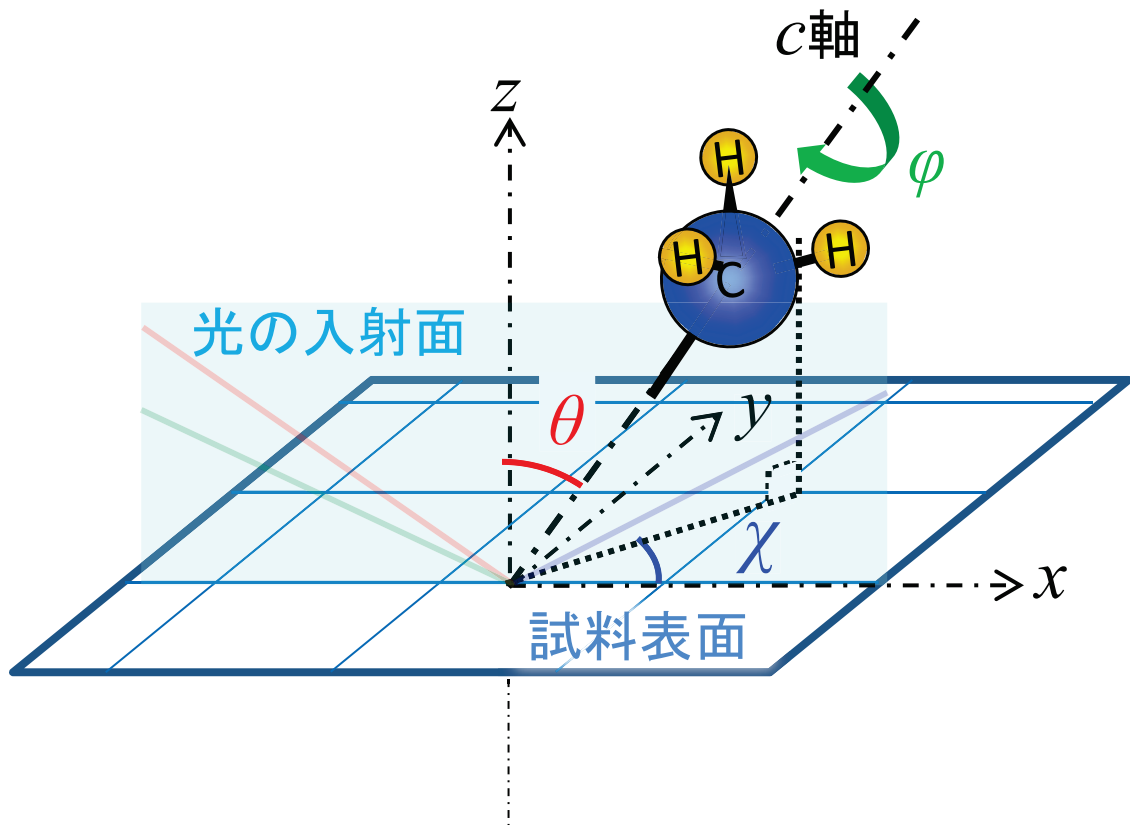


図 2-4 実験室座標系における分子配向角 (θ, φ, χ) の定義

対象伸縮振動、非対称伸縮振動のそれぞれの系における巨視的な感受率テンソル $\chi_{q,ijk}$ と超分極率 β_{ijk} ならび分子配向角 (θ, φ, χ) の関係を以下に示す。また、式 (2.32) から、偏光条件によって対応する感受率テンソルが異なる。そのため、以下には、偏光条件ごとに対応する巨視的な感受率テンソルを区分して記述している[4,22,23]。

2.2.1 項 すべての配向角度を考慮した場合の感受率テンソル

➤ ppp 偏光における感受率テンソル

○v-ss の感受率

$$\begin{aligned}\chi_{xxz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc}) \cos \theta \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) \left\{ (\cos \theta - \cos^3 \theta) - (\cos \theta + \cos^3 \theta) \cos 2\chi \right\} \cos 2\phi + 2 \cos^2 \theta \sin 2\chi \cos 2\phi \end{aligned}$$

(2.68a)

$$\begin{aligned}\chi_{zxx}^{(2)} &= -\frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta + \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) \left\{ (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \cos 2\phi - \sin^2 \theta \sin 2\chi \sin 2\phi \right\} \end{aligned} \quad (2.68b)$$

$$\begin{aligned}\chi_{zzx}^{(2)} &= -\frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta + \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) \left\{ (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \cos 2\phi - \sin^2 \theta \sin 2\chi \sin 2\phi \right\} \end{aligned} \quad (2.68c)$$

$$\begin{aligned}\chi_{zzz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc}) \cos \theta \\ &\quad - \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) \cos^3 \theta \\ &\quad + \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) (\cos \theta - \cos^3 \theta) \cos 2\phi \end{aligned} \quad (2.68d)$$

○v-as の感受率

$$\chi_{xxz}^{(2)} = -\frac{1}{2} N_S \beta_{caa} \left[(\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) (1 + \cos 2\phi) - \sin^2 \theta \sin 2\chi \sin 2\phi \right] \quad (2.69a)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} = \frac{1}{4} N_S \beta_{caa} \left\{ \begin{aligned} &2 [\cos \theta (1 + \cos 2\phi \cos 2\chi) - (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) (1 + \cos 2\phi)] \\ &+ (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin 2\chi \sin 2\phi \end{aligned} \right\} \quad (2.69b)$$

$$\chi_{zzx}^{(2)} = \frac{1}{4} N_S \beta_{caa} \left\{ \begin{aligned} &2 [\cos \theta (1 + \cos 2\phi \cos 2\chi) - (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) (1 + \cos 2\phi)] \\ &+ (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin 2\chi \sin 2\phi \end{aligned} \right\} \quad (2.69c)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)} = \beta_{caa} (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\phi) \quad (2.69d)$$

➤ ssp 偏光における感受率テンソル

○v-ss の感受率

$$\begin{aligned}\chi_{yyz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc}) \cos \theta \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 - \cos 2\chi) \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) \left\{ (\cos \theta - \cos^3 \theta) + (\cos \theta + \cos^3 \theta) \cos 2\chi \right\} \cos 2\phi - 2 \cos^2 \theta \sin 2\chi \sin 2\phi \end{aligned}$$

(2.70)

○v-as の感受率

$$\chi_{yyz}^{(2)} = -\frac{1}{2} N_S \beta_{caa} \left[(\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 - \cos 2\chi) (1 + \cos 2\phi) + \sin^2 \theta \sin 2\chi \sin 2\phi \right] \quad (2.71)$$

式(2.68)～式(2.71)において，等方性な表面については，面方位角 χ について $0 \sim 2\pi$ で積分を行う場合が多い．一般的にはメチレン基の分子配向角を考慮する際にこれらの表式が用いられる．

$$\text{面方位角 } \chi \text{ をランダムと仮定した場合} \rightarrow \sum_{\chi=0}^{2\pi} \sin \chi = 0, \sum_{\chi=0}^{2\pi} \cos \chi = 0$$

➤ ppp 偏光における感受率テンソル

○v-ss の感受率

$$\begin{aligned}\chi_{xxz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S \left[\langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} + \beta_{ccc} \right] \langle \cos \theta \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} N_S \left[\langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} - \beta_{ccc} \right] \langle \cos^3 \theta \rangle \end{aligned} \quad (2.72a)$$

$$\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = -\frac{1}{2} N_S \left[\langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} - \beta_{ccc} \right] \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.72b)$$

$$\begin{aligned}\chi_{zzz}^{(2)} &= N_S \left[\langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} \right] \langle \cos \theta \rangle \\ &\quad - N_S \left[\langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} - \beta_{ccc} \right] \langle \cos^3 \theta \rangle \end{aligned} \quad (2.72c)$$

○v-as の感受率

$$\chi_{xxz}^{(2)} = -N_S \beta_{aca} \langle \cos^2 \varphi \rangle \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.73a)$$

$$\begin{aligned}\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S \beta_{aca} \left[\langle \sin^2 \varphi \rangle - \langle \cos^2 \varphi \rangle \right] \langle \cos \theta \rangle \\ &\quad + N_S \beta_{aca} \langle \cos^2 \varphi \rangle \langle \cos^3 \theta \rangle \end{aligned} \quad (2.73b)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)} = 2N_S \beta_{aca} \langle \cos^2 \varphi \rangle \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.73c)$$

ssp 偏光における感受率テンソル

ov-ss の感受率

$$\begin{aligned}\chi_{yyz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S \left[\langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} + \beta_{ccc} \right] \langle \cos \theta \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} N_S \left[\langle \cos^2 \varphi \rangle \beta_{aac} + \langle \sin^2 \varphi \rangle \beta_{bbc} - \beta_{ccc} \right] \langle \cos^3 \theta \rangle\end{aligned}\quad (2.74a)$$

ov-as の感受率

$$\chi_{yyz}^{(2)} = -N_S \beta_{aca} \langle \cos^2 \varphi \rangle \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.75a)$$

メチル基の場合，非対称伸縮振動モードが縮重していると仮定すると， c 軸周りのねじれ角 φ は平均化されてしまうと考えられる．そのため，等方性な表面に対してメチル基の配向角度を計算する際には，面方位角 χ ならびにねじれ角 φ について $0 \sim 2\pi$ で積分を行う場合が多い．以下に，メチル基の分子配向角を考慮する際にこれらの表式を示す．

$$\text{面方位角 } \chi \text{ をランダムと仮定した場合} \rightarrow \sum_{\chi=0}^{2\pi} \sin \chi = 0, \sum_{\chi=0}^{2\pi} \cos \chi = 0$$

$$\text{かつ，ねじれ角 } \varphi \text{ をランダムと仮定した場合} \rightarrow \sum_{\phi=0}^{2\pi} \sin \phi = 0, \sum_{\phi=0}^{2\pi} \cos \phi = 0$$

➤ ppp 偏光における感受率テンソル

ov-ss の感受率

$$\chi_{xxz}^{(2)} = \frac{1}{2} N_S \beta_{ccc} \left[(1+R) \langle \cos \theta \rangle - (1-R) \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.76a)$$

$$\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \frac{1}{2} N_S \beta_{ccc} (1-R) \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.76b)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N_S \beta_{ccc} \left[R \langle \cos \theta \rangle + (1-R) \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.76c)$$

$$R = \frac{\beta_{aac}}{\beta_{ccc}} = \frac{\beta_{bbc}}{\beta_{ccc}} \quad (2.76d)$$

ov-as の感受率 [20]

$$\chi_{xxz}^{(2)} = -N_S \beta_{aca} \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.77a)$$

$$\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = N_S \beta_{aca} \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (2.77b)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)} = 2N_S \beta_{aca} \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.77c)$$

ssp 偏光における感受率テンソル

ov-ss の感受率

$$\chi_{yyz}^{(2)} = \frac{1}{2} N_S \beta_{ccc} \left[(1+R) \langle \cos \theta \rangle - (1-R) \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.78)$$

ov-as の感受率

$$\chi_{yyz}^{(2)} = -N_S \beta_{aca} \left[\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \right] \quad (2.79)$$

本研究では、せん断場における SFG その場観察を行う。そのため、分子配向の際に、せん断方向への異方性が生じることが予想され、面方位角 χ を無視できない。しかしながら、式 (2.68) ~ 式 (2.71) による解析では、角度パラメータが 3 つとなり、解析が困難である。そこで、式 (2.68) ~ 式 (2.71) における面方位角 χ をランダムとした場合と、ねじれ角 ϕ のみをランダムとした場合について比較を行うことで角度パラメータの決定を行っている。ねじれ角 ϕ について平均化を行った場合の表式を以下に示す。

$$\text{ねじれ角 } \phi \text{ をランダムと仮定した場合} \rightarrow \sum_{\phi=0}^{2\pi} \sin \phi = 0, \sum_{\phi=0}^{2\pi} \cos \phi = 0$$

➤ ppp 偏光における感受率テンソル

ov-ss の感受率

$$\begin{aligned} \chi_{xxz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc}) \cos \theta \\ &\quad - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \end{aligned} \quad (2.80a)$$

$$\chi_{xzx}^{(2)} = -\frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta + \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \quad (2.80b)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} = -\frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta + \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \quad (2.80c)$$

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{(2)} &= \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc}) \cos \theta \\ &\quad - \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) \cos^3 \theta \end{aligned} \quad (2.80d)$$

ov-as の感受率

$$\chi_{xxz}^{(2)} = -\frac{1}{2} N_S \beta_{caa} (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 + \cos 2\chi) \quad (2.81a)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} = \frac{1}{2} N_S \beta_{caa} [\cos \theta - (\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 + \cos 2\chi)] \quad (2.81b)$$

$$\chi_{zzx}^{(2)} = \frac{1}{2} N_S \beta_{caa} [\cos \theta - (\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 + \cos 2\chi)] \quad (2.81c)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)} = \beta_{caa} (\cos \theta - \cos^3 \theta) \quad (2.81d)$$

➤ ssp 偏光における感受率テンソルと分子配向角の関係

○v-ss の感受率

$$\begin{aligned} \chi_{yyz}^{(2)} = & \frac{1}{2} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc}) \cos \theta \\ & - \frac{1}{4} N_S (\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}) (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 - \cos 2\chi) \end{aligned} \quad (2.82)$$

○v-as の感受率

$$\chi_{yyz}^{(2)} = -\frac{1}{2} N_S \beta_{caa} (\cos \theta - \cos^3 \theta) (1 - \cos 2\chi) \quad (2.83)$$

実際に SFG スペクトルから分子配向を解析する場合は、測定したスペクトルから対象の分子振動の強度比(対称伸縮振動と非対称伸縮振動の強度比や ppp, ssp, sps などの偏光間での強度比)を計算し、強度比と分子配向角の関係と照らし合わせることが多い。

○SFG スペクトルの実験データの取り扱い

式(2.28)と式(2.29)から、SFG スペクトルは2次の非線形感受率(SFG テンソル)の2乗に比例することがわかる。そのため、各ピークに関して次式(2.84)を用いてフィッティングを行う。

$$I_{SFG}(\omega) \propto \left| \chi_{NR,eff}^{(2)} + \sum_q \frac{\chi_{q,eff}^{(2)}}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (2.84)$$

フィッティングの結果得られた、 $\chi_{v,eff}$ と Γ_v の次の関係からSFG強度を計算することができる。

$$I_v = \left(\frac{\chi_{v,eff}}{\Gamma_v} \right)^2 \quad (2.85)$$

式(2.62)から得られたSFG強度とこれまでに示したSFGの分子配向計算を照らし合わせることで分子配向を知ることができる。本研究では、実験的に得られたSFGスペクトルから対象とする振動モードの対象伸縮振動と非対称伸縮振動のピーク強度比を算出し、式(2.28)～式(2.83)の計算から得られる理論的なピーク強度比と分子配向角度の関係と照らし合わせることで分子配向角度を計算している。

このように、SFG分光分析は界面の分子振動情報を選択的に測定可能な手法であり、得られたSFGスペクトルを解析することにより分子の配向状態の解析も可能である。SFG分光分析をその場観察に適用することで、摩擦界面における吸着膜分子の配向情報を含めた分子構造が明らかとなり、潤滑メカニズムが明らかになると考えられる。

2. 3 節 SFG 分光分析装置の仕様

本実験で使用した SFG 装置の全体の概略図を図 2-5, 試料回りの概略図を図 2-6 に示す。

パルス幅 30ps, 最大パルスエネルギー 30mJ, 周波数 10Hz, 波長 1064nm のモードロック Nd:YAG のパルスレーザーを光源として使用している。本実験では, YAG レーザーのエネルギー $\approx 25\text{mJ}$ で測定を行っている。1064nm のレーザー光はハーモニクスユニットにおいて, 2 方向へ分岐され, 一方は, 第 2 次高調波発生 (SHG : Second harmonic generation) により 532nm の可視光へ変換される。532nm に変換された光はさらに 2 方向へ分岐され, そのうち一方は, 測定における入射光に使用される。もう一方の分岐された波長 532nm の光は, 光パラメトリック発生器/増幅器 (OPG/OPA : optical-parametric generation / optical parametric amplifier) のポンプ光として使用される。OPG/OPA で発生するアイドラー光と波長 1064nm の YAG レーザー光との差周波発生 (DFG) により, $1000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の範囲で波長可変な赤外光を発生させる。このようにして得られた可視光と赤外光を, 測定する試料表面に照射して和周波 (SFG) 光を発生させる。このとき, 可視光のディレイラインを調節することによって, 赤外光と可視光の位相を試料表面上で時間的, 空間的に揃える。試料表面で発生した SFG 光は分光器 (モノクロメーター) を通じ, 光電子増倍管 (PMT : Photomultiplier tube) で検出される。また, 式 (2.28) からわかるように, 測定で得られる SFG スペクトルは可視光強度と赤外光強度で補正する必要がある。そのため, フォトディテクタを用いて可視光強度, 赤外光強度も同時に検出している。可視光ならび SFG 光の経路にある位相板により, 各光線の偏光方向を変えることができる。光の入射面に対して平行方向を p 偏光, 垂直方向を s 偏光とし, SFG 分光分析では, (SFG 光の偏光方向, 可視光の偏光方向, 赤外光の偏光方向) の表記で各光線の偏光状態を表す。また, 室温が変化するとミラーの角度が微小に変わり, 光路がずれてしまう。本装置の管理上の注意点として, 実験室を常に一定の温度に保つ必要がある。

本実験で用いた SFG 分光分析装置では, 赤外光の波長を変化させながら SFG 光の信号強度を検出する。測定は, ある 1 つの赤外波数について測定・積算を行った後に, 次の赤外波数の測定に移るといったプロトコルで行われる。つまり, SFG 信号強度の赤外波数に対するプロットは掃引する赤外光の開始波数から終了波数にかけて 1 点ごとに積算しながら行われる。時分解測定が原理上困難であり, 測定中は対象とする界面が定常状態である必要がある。そのため, 2.5 節で詳細に記述するが, SFG その場観察を行うにあたっては, 測定時間中の摩擦定常状態の確保が必須となる。

装置全体図（上方図）

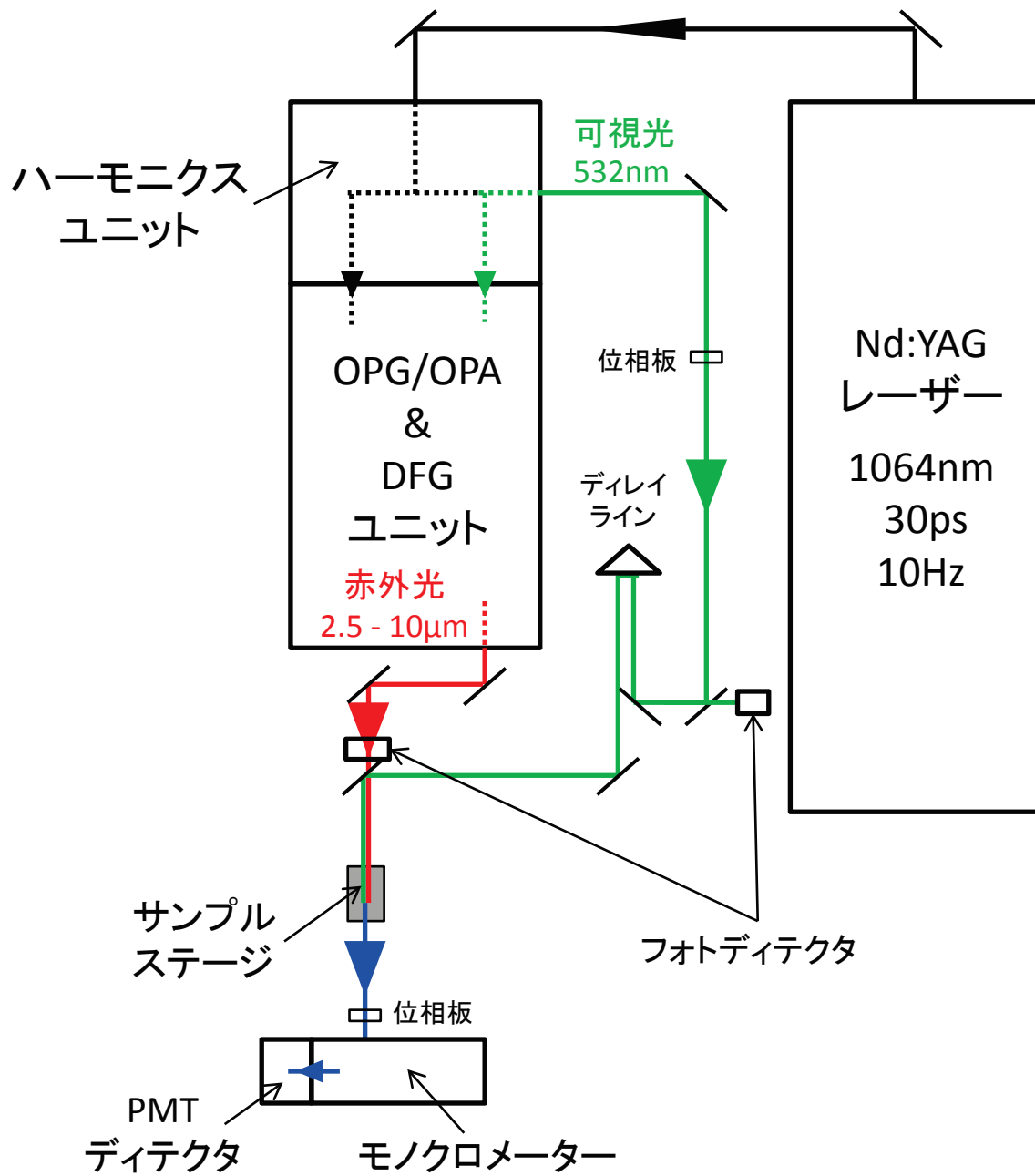


図 2-5 SFG 分光分析装置の全体概略図

試料回り(側面図)

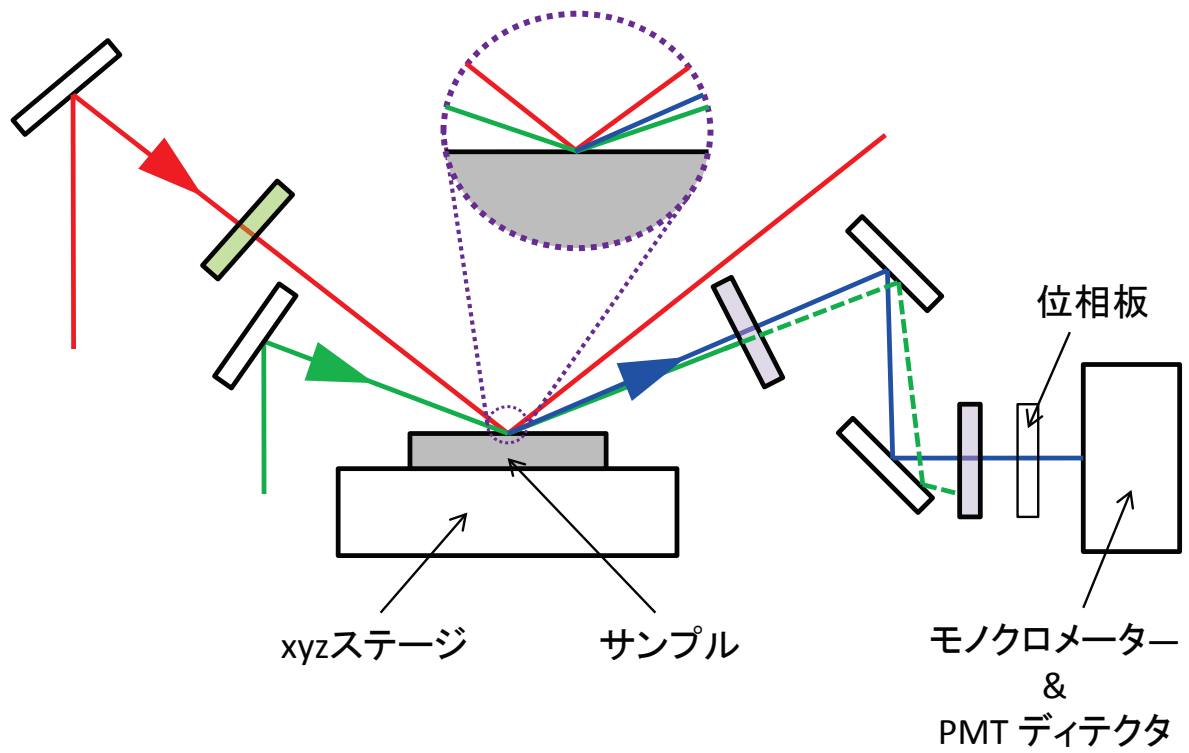


図 2-6 SFG 分光分析装置の試料回り概略図

2. 4 節 SFG 分光分析を用いた摩擦界面観察の準備

—界面における分子構造と摩擦特性の関係についての検討—[24]

本研究では、摩擦界面の分子挙動のその場観察を目的として、特に油性剤分子の吸着と基油の分子配向解析に着目して研究を行っている。第1章で説明した通り、油性剤の分子吸着膜に関する報告は、膜厚に関するものが多く、摩擦中の nm のオーダーの膜厚の変化は分子の配向変化であると予想されている。しかしながら、摩擦中の分子吸着膜の分子配向について測定した報告は現在のところない。潤滑下における分子配向に関する既往の研究として、液晶を用いた実験が報告されている[25]。液晶は電場応答や表面アンカリング効果によって配向を制御することが可能であり、分光分析や偏光測定から分子配向を容易に知ることができる。しかしながら、液晶は第1層目の分子吸着層の配向を起点として液膜バルクも配向してしまい、液膜バルクの配向変化による摩擦特性への影響が予想されるため、分子吸着層のみを評価することが困難である。そのため、現在のところ液晶を用いた液膜バルクを含む潤滑膜の分子配向に関する報告はなされているが、分子吸着膜の分子配向に関する報告例はなく、それらが摩擦特性に及ぼす影響も明らかになっていない。イオン液体は様々なアニオンとカチオンを組み合わせることによって分子構造を容易に変更可能な液体であり、カチオンには液晶のような環状構造を持つ分子構造もある。また、イオン液体の表面吸着層の配向は液膜バルクまで影響を及ぼさないよ考えられる。そこで本節では、油性剤分子と基油の分子配向解析のための準備として、イオン液体をモデル系として用いて、SFG 分光計測と摩擦特性評価を別々に行った結果について述べる。油性剤吸着層のモデルとして自己組織化膜 (SAM) を用い、基油のモデルとしてイオン液体を使用し、SAM 表面上でのイオン液体の吸着構造と摩擦特性の関係について評価をした。分子の配向影響を観測しやすくするために五員環構造を持つイミダゾリウム環をカチオンに持つイオン液体を使用する。使用したイオン液体は、カチオンに[BMIM]

(1-Butyl-3-methylimidazolium) を持ち、アニオンに OTf (Trifluoromethanesulfonate), PF₆ (Hexafluorophosphate), TCC (Tricyanomethanide) からなる[BMIM]ベース 3 種類とカチオンに鎖長の長い[HMIM] (1-hexyl-3-methylimidazolium) を持ちアニオンに OTf を持つ[HMIM]OTf である。SAM 膜には末端基にカルボキシ基を持ち、親水性表面を示す MHDA (Mercaptohexadecanoic acid) を使用した。図 2-7 は、MHDA 表面に対し各種イオン液体をスピコートした試料の C-H 伸縮振動ピークを含む 3200 - 3050 cm⁻¹ の範囲における SFG スペクトルである。なお、測定は ppp 偏光で行った。この波数域に下向きの 3 つのピークが観測された。これらのピークはそれぞれ~3127cm⁻¹ ($\nu_{C(2)H}$), ~3153cm⁻¹ ($\nu_{ASHC(4)-C(5)H}$), ~3174 cm⁻¹ ($\nu_{SSH(4)-C(5)H}$)のイミダゾリウム環に含まれる 3 つの C-H 伸縮振動に由来するピークに帰属される[22,23]。イミダゾリウム環の分子配向解析については、 $\nu_{SSH(4)-C(5)H}$ と $\nu_{ASHC(4)-C(5)H}$ のピーク強度比から行った。分子配向解析はメチレンの伸縮振動として扱い、2.2 節に記述した式 (2.28) ~式 (2.34), 式 (2.48) ~式 (2.55), 式 (2.72), 式 (2.73) を用いて解析を行った[26,27]。

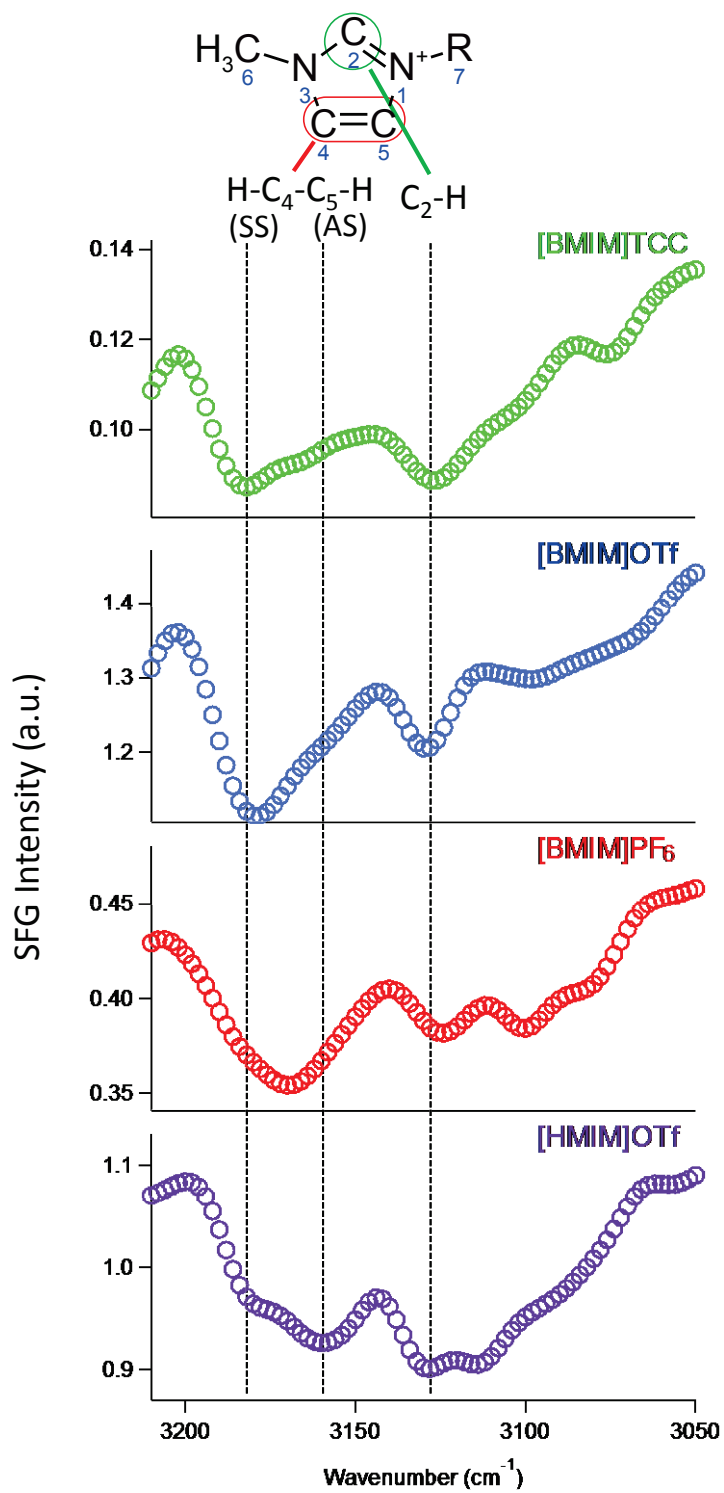


図 2-7 3050 – 3250cm⁻¹ の波数域における SFG スペクトル ([BMIM]TCC, [BMIM]OTf, [BMIM]PF₆, [HMIM]OTf)

図 2-8 にイミダゾリウム環の配向角の定義を示す。実験室座標系において、 xy 平面に対して垂直 z 方向からの C_2 軸の傾き角を θ 、 C_2 軸周りの回転角を φ と定義している。Baldelli によると、イミダゾリウム環のねじれ角は立体障害のため $0\sim 30^\circ$ 程度であるといわれており [28]、今回はその範囲で計算を行っている。イミダゾリウム環の配向角解析の結果、各試料におけるイミダゾリウム環の傾き角 θ は、[BMIM]TCC の場合は $\sim 31.5^\circ$ 、[BMIM]OTf の場合は $\sim 42.4^\circ$ 、[BMIM]PF₆ の場合は $\sim 62.9^\circ$ 、[HMIM]OTf の場合は $\sim 70.0^\circ$ であった。

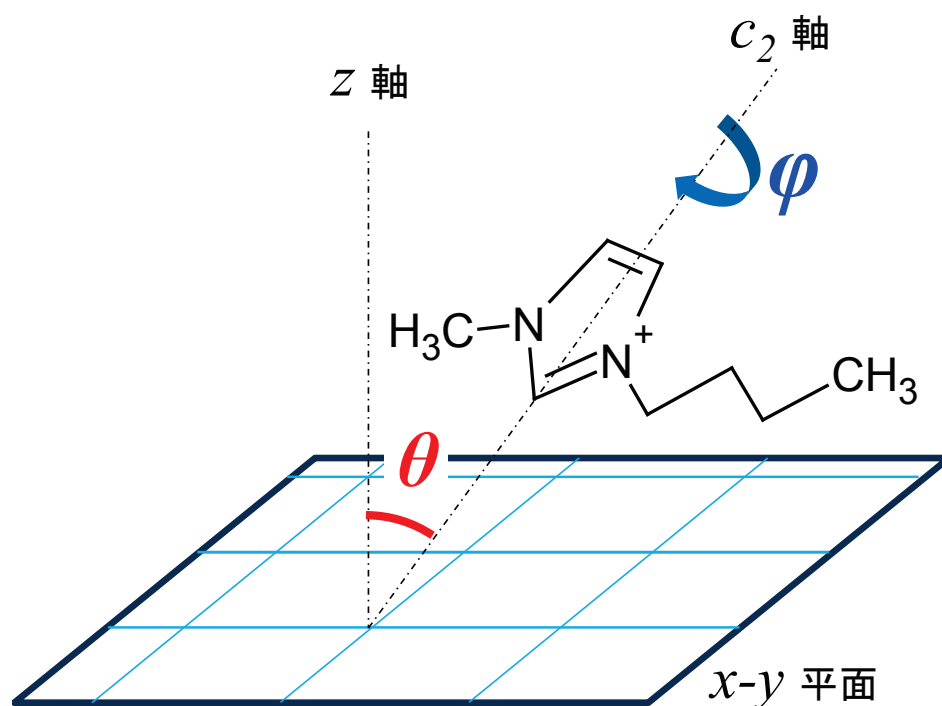


図 2-8 イミダゾリウム環の配向角の定義

図 2-9 は各イオン液体におけるイミダゾリウム環の傾き角 θ と 4 回の摩擦試験における 180min 時における平均摩擦係数の関係である。摩擦係数は[HMIM]OTf の場合が最も低く、次いで[BMIM]PF₆, [BMIM]OTf, [BMIM]TCC という結果になった。これらの結果に加え、イミダゾリウム環の傾き角 θ が大きい程、摩擦係数が低くなる関係が得られた。

以上のように、SFG 分光計測から得られたイオン液体分子の分子配向と摩擦特性に相関関係があることが示されたが、潤滑状態における分子配向と静的状態における分子配向の相違については未だ不明である。そのため、SFG 分光を用いて摩擦界面をその場観察が可能な装置の開発が必要であることがわかる。次節では、開発した SFG 分光用摩擦状態その場観察装置について述べる。

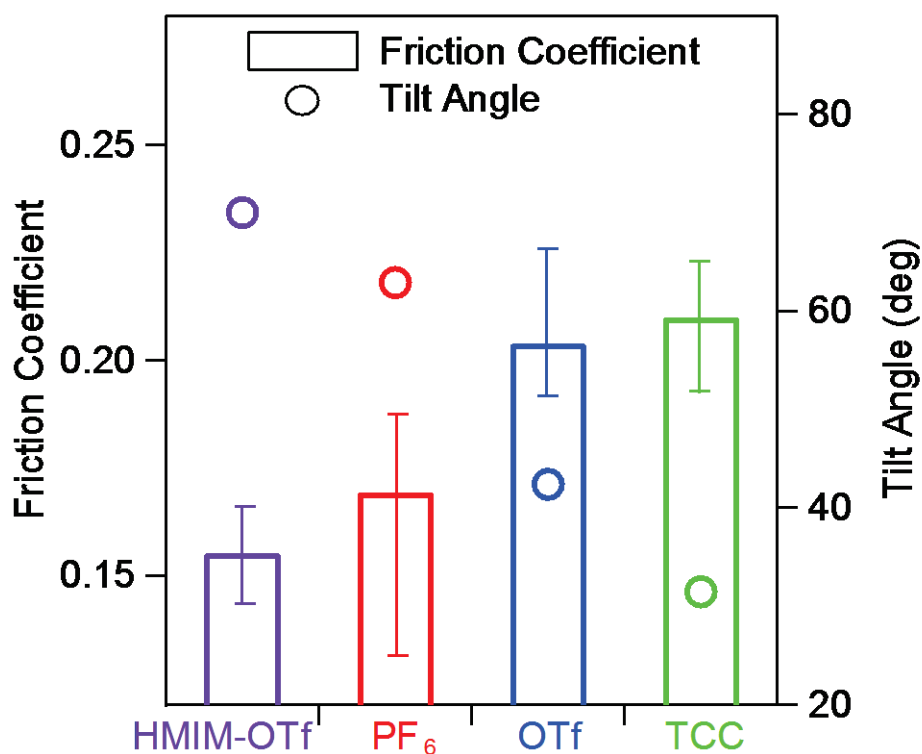


図 2-9 イミダゾリウム環の傾き角 θ と摩擦係数の関係

2. 5 節 SFG 分光分析を用いた摩擦界面その場観察装置の開発

SFG を用いた摩擦界面その場観察装置を開発するにあたって、課題を 2 つの段階に分けた。(i)SFG を用いて摩擦界面をその場観察するための課題。(ii)摩擦界面における分子配向解析のための課題。以下に、各項目における具体的な課題とその解決策について記述する。

(i) SFG を用いて摩擦界面をその場観察するための課題

SFG でその場観察を行うには、下記の 2 点について解決しなければならない。(1)厚い潤滑膜を介して液膜バルク側から可視光と赤外光を入射させると、界面に到達する前に液膜バルクで赤外吸収が生じてしまうこと。加えて、(2)測定時間から、潤滑下における界面分子の定常状態を 1 時間程度確保する必要があること。

FT-IR を用いた摩擦面のその場観察では、一般的に赤外透過窓材 – 金属の摺動において、潤滑膜を介して金属表面で反射した赤外光を検出して行われる[29]。しかし、SFG 分光分析では、このような反射法の手法を用いると、潤滑膜による赤外吸収の影響で測定対象の界面に到達する前に入射赤外光強度が落ちてしまう問題がある。そこで、今回開発したその場観察装置では、試験片に半円柱の無水石英プリズムを使用し、プリズムの背面から可視光と赤外光を入射させ、プリズム表面の界面を検出する背斜法[30,31]の機構を採用することで解決を図った。1 時間程度の摩擦定常状態の確保については、プリズムに対してディスクを回転させる機構を採用し、1 方向への長時間の摺動を可能とした。

(ii)摩擦界面における分子配向解析のための課題

項目(i)に加えて、摩擦界面における分子の配向状態を解析するためのその場観察試験機の開発には下記の 3 点について留意しなければならない。(1)SFG (透過) の影響、(2)相手材側の界面の影響、(3)表面の異方性の考慮。

界面に可視光と赤外光を入射させた場合に、SFG 光は反射と透過の両方向に発生する。その反射側と透過側に発生する SFG 光の強度割合は主に可視光と赤外光の界面への入射角に依存する。本実験における背斜の機構により測定する場合は、反射方向 (プリズム側) に発生する SFG 光が支配的であると考えられるが、透過方向にも SFG 光は発生する。そのため、ディスクの材料に金属などの光を反射する材質を用いると透過方向の SFG 光がディスク表面において反射し、反射方向に発生した SFG 光と同時に検出される可能性があり、SFG スペクトルの解析が複雑となる。そのような状況を避けるため、ディスクの材質には屈折率の大きいサファイヤを使用し、透過方向に発生した SFG 光がディスク表面で反射せずに透過するようにした。

次に相手材側の界面の影響については、プリズム-ディスク間に介在する潤滑膜の膜厚が十分に小さいと、プリズム表面側の界面だけでなく、ディスク表面側の界面で発生した SFG 光を検出してしまい、SFG スペクトルの解釈が複雑となる可能性がある。一般に、可視光と赤外光を照射した界面から数 10nm の深さ方向に含まれる界面情報を含むと言われている。そのため、本実験では、膜厚が数 10nm 以上となるような十分な油膜が担保されるような低荷重の実験条件を設定することで解決を図った。具体的には、荷重は 2.5N とし、摺動速度は 0.4rpm(2.1mm/s)とした。静的状態において、2.5N の荷重をプリズムに負荷した場合に、液膜が十分に保持され、プリズム側の界面情報のみを取得していることかを確認を

行った。確認の方法としては、プリズム-ディスク間に n-ヘキサデカンを介在させて荷重 2.5N でプリズムをディスクに押し付けた状態と、プリズム-ディスク間に 0.5mm のスペーサーを挟み、その間に n-ヘキサデカンを満たした状態での SFG スペクトルの比較を行う。SFG の深さ方向の検出範囲は、数 10nm と言われているため、後者の場合ではディスク側の界面分子情報は含まれていない。そのため、両者において SFG スペクトルに違いがなければ、荷重 2.5N を負荷した場合もプリズム表面の界面のみが検出されていることとなる。図 2-10 には、プリズムをディスクに押し付けた場合と、スペーサーを介在させた場合の SFG スペクトルを示した。図 2-10 から、プリズムを押し付けた状態とスペーサーを挟んだ状態において SFG スペクトルに違いが見られないことから、両方の場合においてプリズム表面の界面のみが検出されていることがわかる。つまり、本研究の実験条件である 2.5N の荷重でプリズムをディスクに押し付けた状態では、ディスク側の界面分子情報はほとんど含まれず、プリズム側の界面分子情報が検出されていることが確認された。また、摺動速度 2.1mm/s の実験条件で潤滑膜厚を概算すると、数 μm ~ 数 $10\mu\text{m}$ と十分な厚さの潤滑膜が形成されていると予想され、動的試験の条件においてもプリズムの表面のみを観測していると考えられる。

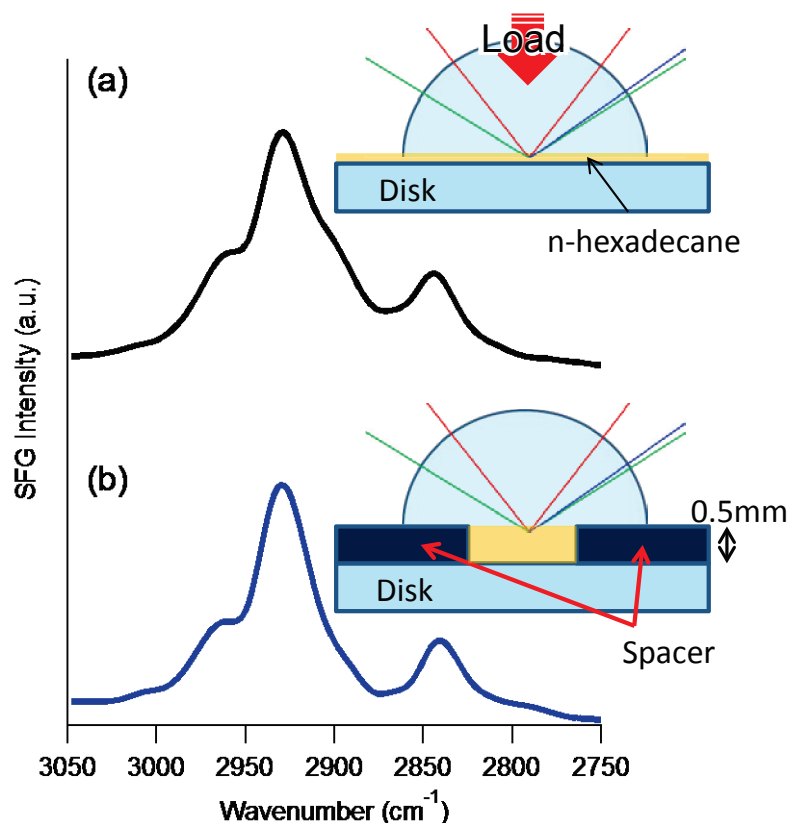


図 2-10 C-H 伸縮振動波数域における n-ヘキサデカンの (a) 荷重 2.5N でプリズムを押し付けた場合と (b) スペーサーを挟んだ場合の SFG スペクトル

最後に、表面の異方性の考慮についてであるが、一般に行われる SFG 分光分析による分子配向角度解析では、表面を等方性と扱い、面方位角 χ について $0\sim 2\pi$ で積分を行うが、動的状態では、せん断方向に異方性が生じるため、面方位角 χ を考慮した測定・解析が必要となる。そのため、その場観察装置には、面方位角 χ を考慮するために、可視光・赤外光の入射面に対して摺動方向可変な摩擦試験機構が必須となる。そこで、プリズムの位置を中心にディスク回転系の軸を $0\sim 90^\circ$ 回転可能な機構にすることで光の入射面に対して摺動方向可変な試験系を実現した。開発したその場観察試験機の全体関係図の側面図を図 2-11、正面図を図 2-12 に示す。また、装置の仕様として、荷重： $0\sim 10\text{N}$ 、回転速度： $0\sim 120\text{rpm}$ 、最大検出トルク： 3Nm である。本研究で開発したその場観察装置では、摩擦力の計測はディスクの回転系に組み込んだトルク計から摩擦トルクを測定している。 2.5N の軽荷重条件であるため、検出する摩擦トルクも微小であることが予想される。そのため、精度良く微小な摩擦トルクを計測するために、ディスク面の回転精度の確保には非接触軸受であるエアベアリングを使用した。

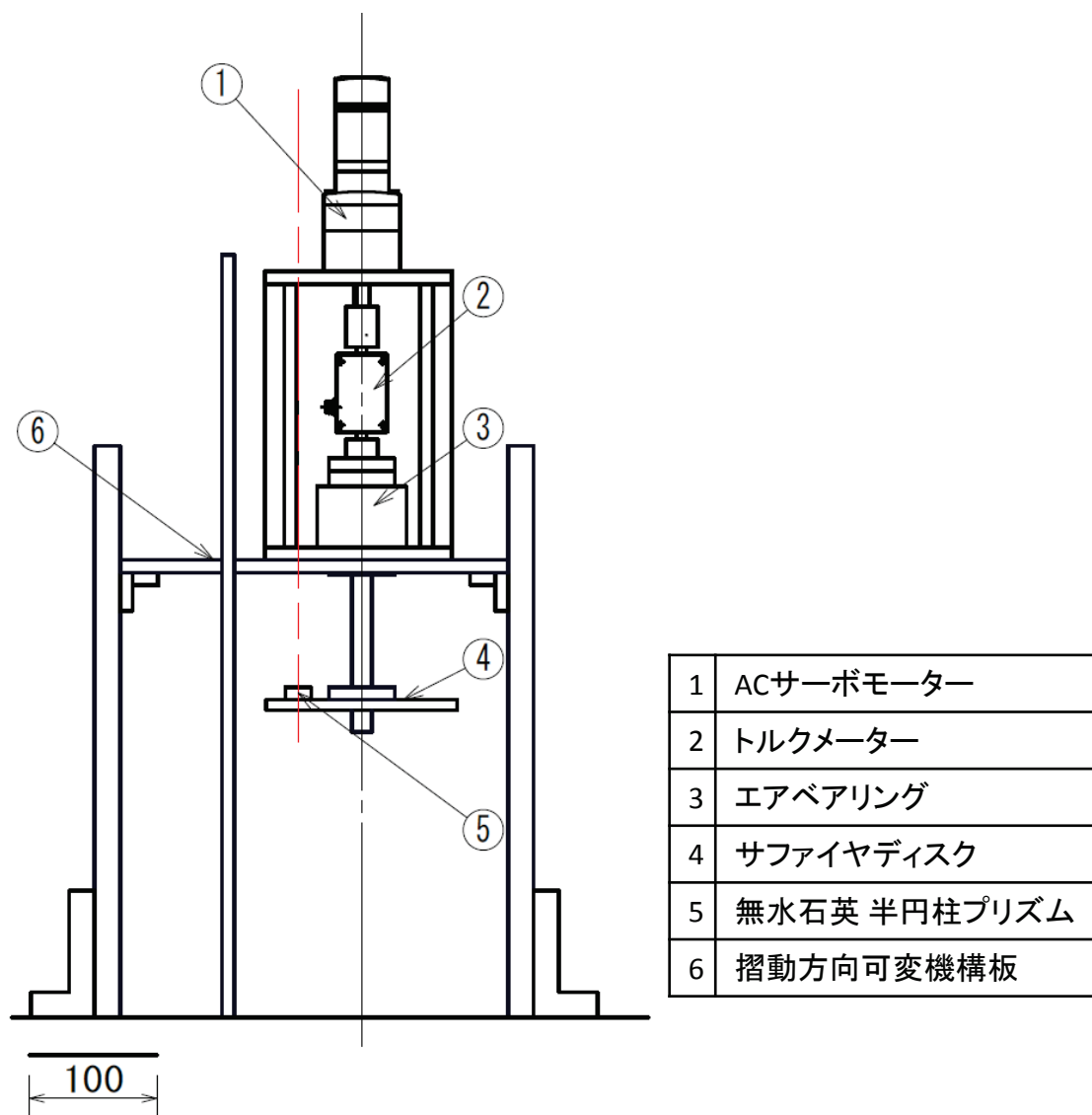


図 2-11 SFG その場観察試験機の全体関係図：側面図

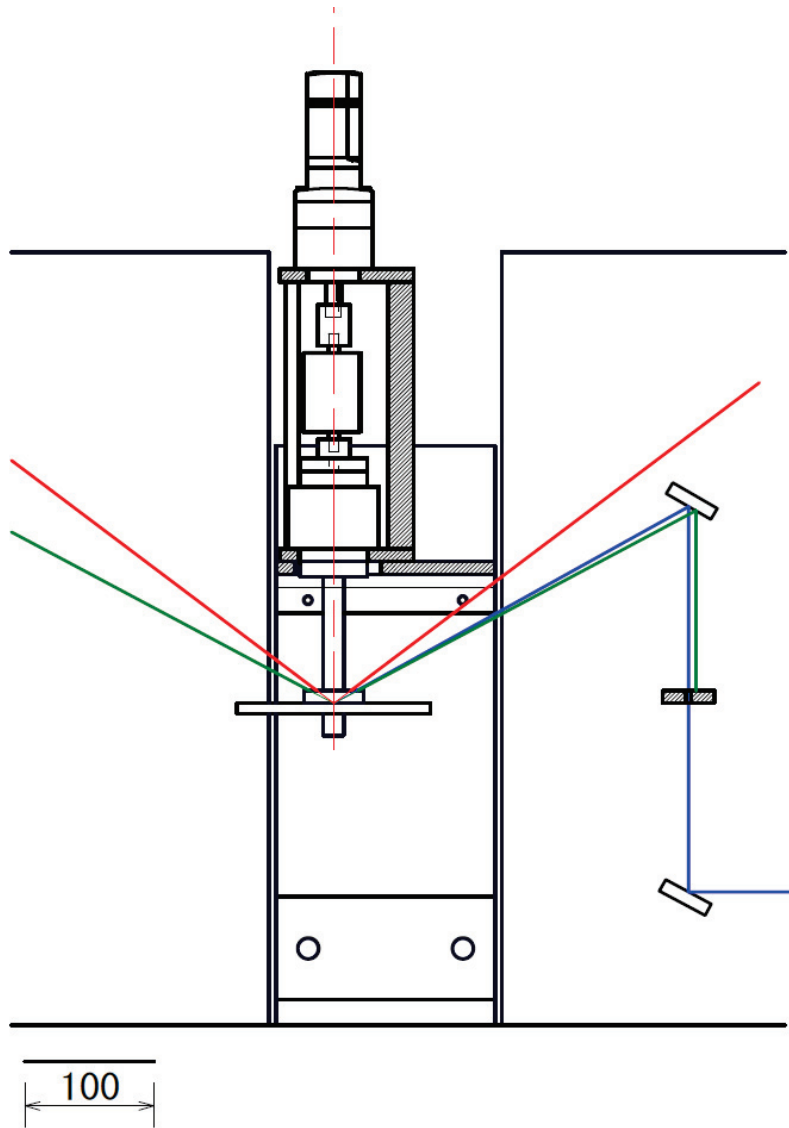


図 2-12 SFG その場観察試験機の全体関係図：正面図

摺動方向可変な機構について図 2-13 に示す. 図 2-13 (a) に摺動方向可変機構板 (図 2-11 における部品番号 6 番) とディスクの回転軸系の上方図を示す. 図中における点 P の真下に無水石英半円柱プリズムの中心が位置する設計となっている. 図 2-13 (b) はそれらを組み合わせた場合の上方図である. 赤の一点鎖線は光の入射面と, 青の破線は回転軸系の先端に取り付けるディスクを表している. 点 P を中心にディスクの回転軸系を円周方向に動かすことで光の入射面に対する摺動の方向を変えることができる機構となっている. 図 2-14 に摩擦試験機構の概略図を示す. 以上に示したその場観察装置を用いて, 第 3 章では油性剤吸着膜の摩擦界面における分子配向解析を行った.

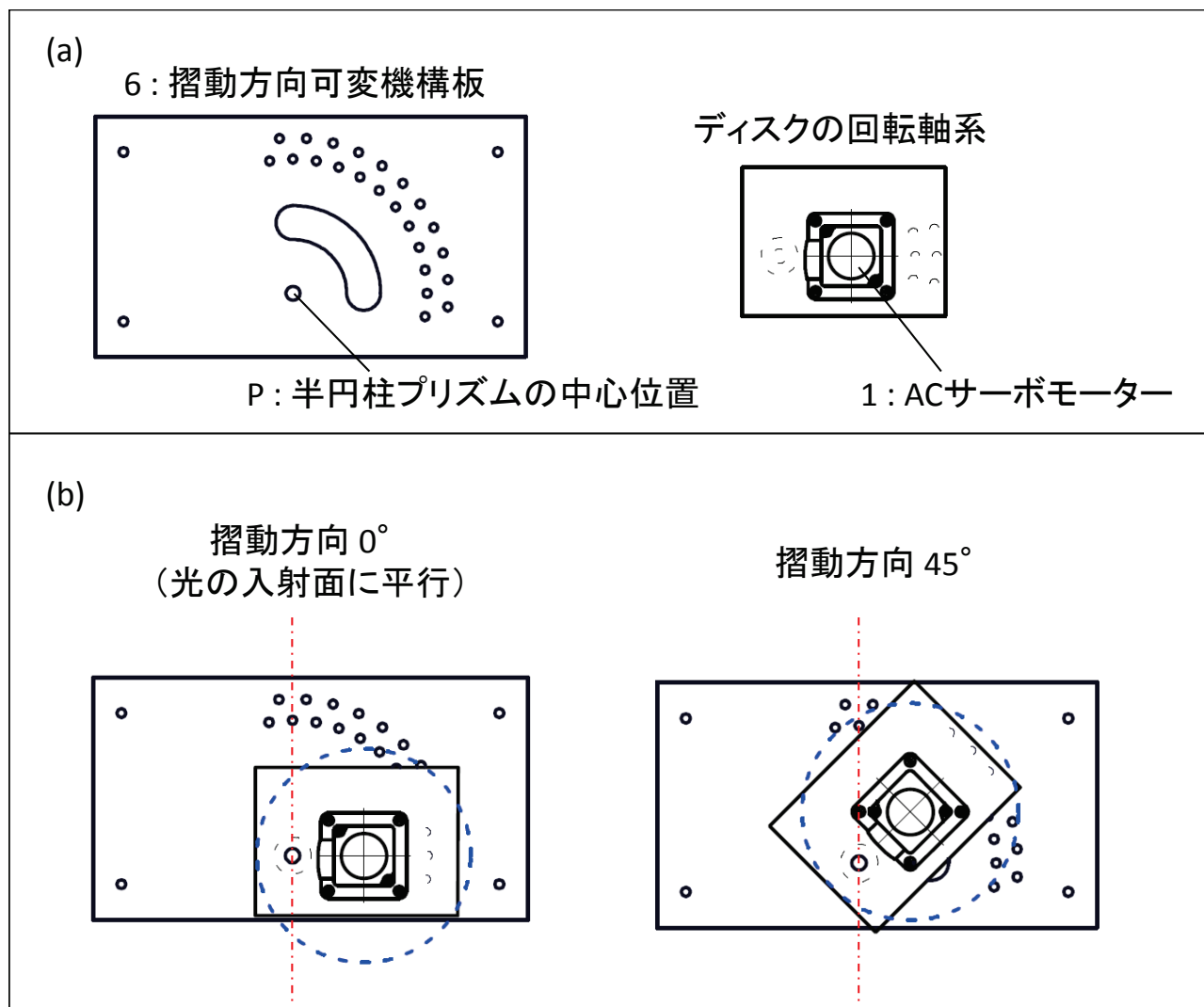


図 2-13 (a) 摺動方向可変機構板とディスク回転軸系の上方図と (b) 摺動方向が 0° と 45° の場合の関係図 (赤一点鎖線: 光の入射面, 青破線: サファイヤディスク)

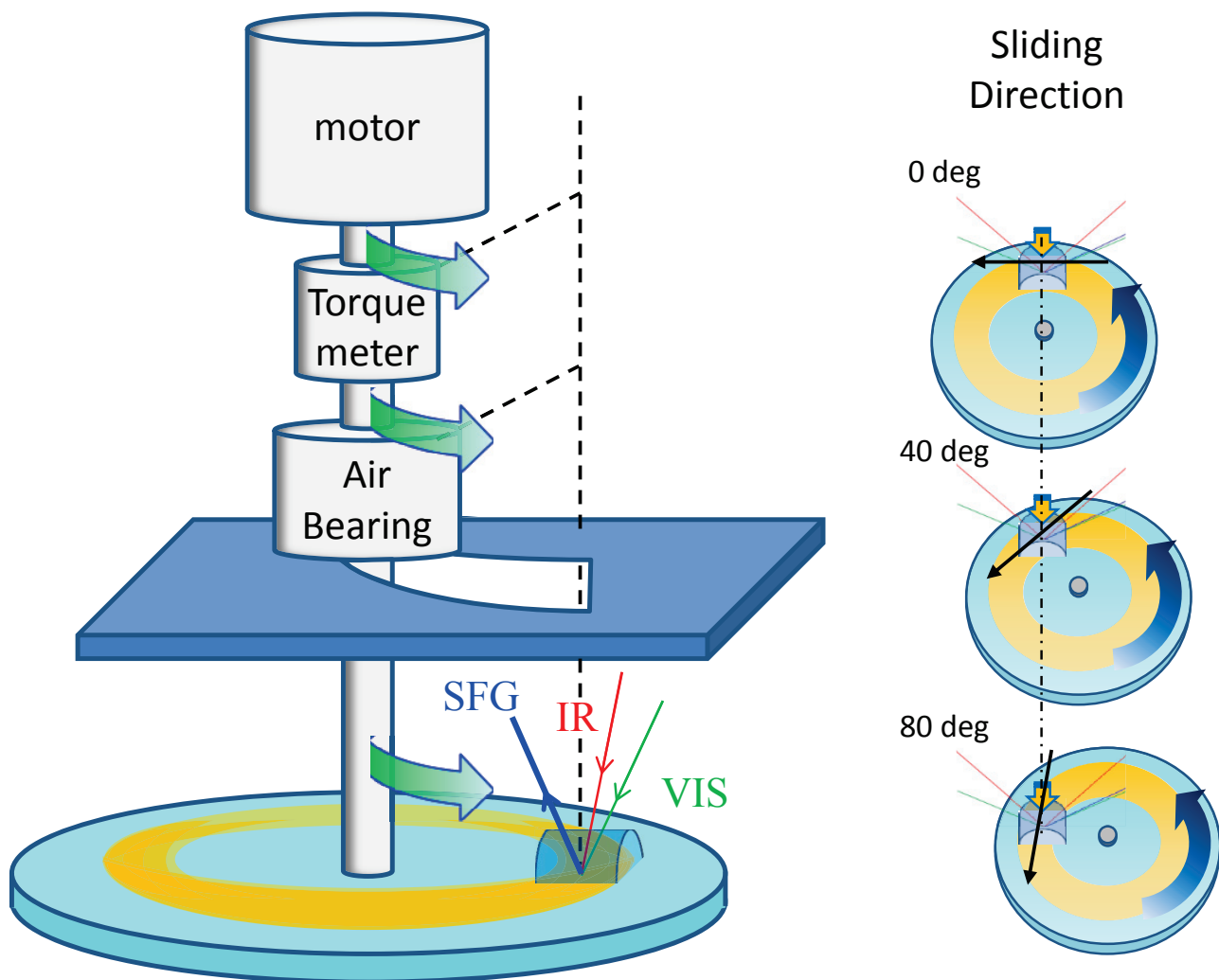


図 2-14 SFG 分光分析に組み込んだ摩擦試験機の概略図

参考文献

- 1) Zhu, X. D., Suhr, H. and Shen, Y. R., Surface Vibrational Spectroscopy by Infrared-Visible Sum Frequency Generation, *Phys. Rev. B*, 35, (1987), pp.3047-3050.
- 2) Lambert, A. G., Davies, P. B., Neivandt, D. J., Implementing the Theory of Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy : A Tutorial Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 40, (2005), pp. 103-145.
- 3) Heinz, T. F., *Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces, Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena* (1991), Elsevier Science Publishers, pp.353-416.
- 4) 「廣瀬先生の SFG ノート」 <http://comp.chem.tohoku.ac.jp/hirose.html> (2016/10/25 アクセス)
- 5) Romero, C., Moore, H. J., Lee, T. R. and Baldelli, S., Orientation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids at a Hydrophobic Quartz Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, (2007), pp.240-247.
- 6) Zhuang, X., Miranda, P. B., Kim, D. and Shen, Y. R., Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, (1999), pp.12632-12640.
- 7) Zheng, D. S., Wang, Y., Liu, A. A. and Wang, H. F., Microscopic molecular optics theory of surface second harmonic generation and sum-frequency generation spectroscopy based on the discrete dipole lattice model. *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 27, (2008), pp.629-664.
- 8) Gan, W., Zhang, Z., Feng, R.R. and Wang, H. F., Spectral Interference and Molecular Conformation at Liquid Interface with Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy (SFG-VS). *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, (2007), pp.8726-8738.
- 9) Zhuang, X., Miranda, P. B., Kim, D. and Shen, Y. R., Mapping Molecular Orientation and Conformation at Interfaces by Surface Nonlinear Optics. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, (1999), pp.12632-12640.
- 10) Wei, X., Hong, S., Zhuang, X., Goto, T. and Shen, Y. R., Nonlinear Optical Studies of Liquid Crystal Alignment on a Rubbed Polyvinyl Alcohol Surface. *Phys. Rev. E*, Vol. 62, (2000), pp.5160-5172.
- 11) Lu, R., Gan, W., Wu, B. H., Chen, H. and Wang, H. F., Vibrational Polarization Spectroscopy of CH Stretching Modes of the Methylene Group at the Vapor/Liquid Interfaces with Sum Frequency Generation. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, (2004), pp.7297-7306.
- 12) Hirose, C., Akamatsu, N. and Domen, K., Formulas for the analysis of surface sum-frequency generation spectrum by CH stretching modes of methyl and methylene groups. *J. Chem. Phys.*, Vol. 96, (1992), pp.997-1004.
- 13) Hirose, C., Yamamoto, H., Akamatsu, N. and Domen, K., Orientation Analysis by Simulation of Vibrational Sum Frequency Generation Spectrum: CH Stretching Bands of the Methyl Group. *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, (1993), pp.10064-10069.
- 14) Akamatsu, N., Domen, K. and Hirose, C., SFG Study of Two-Dimensional Orientation of Surface Methyl Groups on Cadmium Aracbidate Langmuir-Blodgett Films. *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, (1993), pp.10070-10075.

- 15) Wu, H., Zhang, W. K., Gan, W., Cui, Z. F. and Wang, H. F., An Empirical Approach to the Bond Additivity Model in Quantitative Interpretation of Sum Frequency Generation Vibrational Spectra. *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, (2006), p.133203
- 16) Colles, M. J. and Griffiths, J. E., Relative and Absolute Raman Scattering Cross Sections in Liquids, *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, (1972), pp.3384-3391.
- 17) Gough, K. M., Theoretical Analysis of Molecular Polarizabilities and Polarizability Derivatives in Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, (1989), pp.2424-2432.
- 18) Snyder, R. G., Group Moment Interpretation of the Infrared Intensities of Crystalline n Paraffins. *J. Chem. Phys.*, Vol. 42, (1965), pp.1744-1763.
- 19) Ray, P. C., Leszczynski, J., First Hyperpolarizabilities of Ionic Octupolar Molecules: Structure–Function Relationships and Solvent Effects. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 399, (2004), pp.162-166.
- 20) Abe, J. and Shirai Y., Manipulation of Dipole Moment and Hyperpolarizability Based on Heterocyclic Pyridinium Betaine Structures: Ab Initio and INDO/S MO Calculations. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, (1997), pp.1910-1915.
- 21) Abe, J. and Shirai, Y., Theoretical Study of Hyperpolarizabilities of Spirolinked Push-Pull Polyenes. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, (1997), pp.1-4.
- 22) Lu, R., Gan, W., Wu, B. H., Zhang, Z., Guo, Y. and Wang, H. F., C-H Stretching Vibrations of Methyl, Methylene and Methine Groups at the Vapor / Alcohol (n = 1-8) Interfaces, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, (2005), pp.14118-14129.
- 23) Hirose, C., Akamatsu, N. and Domen, K., Formulas for the Analysis of Surface SFG Spectrum and Transformation Coefficients of Cartesian SFG Tensor Components, *Applied Spectroscopy*, Vol. 46, (1992), pp.1051-1072.
- 24) Watanabe, S., Nakano, M., Miyake, K., Tsuboi, R. and Sasaki, S., Effect of Molecular Orientation Angle of Imidazolium Ring on Frictional Properties of Imidazolium-based Ionic Liquid, *Langmuir*, Vol. 30, (2014), pp.8078-8084.
- 25) Nakano, K., Scaling Law on Molecular Orientation and Effective Viscosity of Liquid-crystalline Boundary Film, *Tribol. Lett.*, Vol. 14, (2003), pp. 17-24.
- 26) Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S. and Carper, W. R., Vibrational Spectra of Imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids, *J. Mol. Liq.*, Vol. 124, (2006), pp.84-95.
- 27) Romero, C. and Baldelli, S., Sum Frequency Generation Study of the Room-Temperature Ionic Liquids/Quartz Interface, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 12 (2006), pp.6213-6223.
- 28) Romero C., Moore, H. J., Lee, T. R. L and Baldelli, S., Orientation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids at a Hydrophobic Quartz Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 1 (2007), pp.240-247.
- 29) Takiwatari, Koji, Nanao, Hidetaka and Mori, Shigeyuki: Effect of Pressure and Temperature on the Molecular Interaction of Polar Lubricant Containing Oleic Acid in Polypropylene Glycol Observed by Infrared Spectroscopy, *Lubrication Science*, Vol. 26, (2014), pp.13-22.

- 30) Beattie, D. A., Haydock, S. and Bain, C. D., A Comparative Study of Confined Organic Monolayers by Raman Scattering and Sum-Frequency Spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 24, (2000), pp.109-123.
- 31) Williams, C. T., Yang, Y., and Bain, C. D., A Total Internal Reflection Sum-Frequency Spectroscopy: A Strategy for Studying Molecular Adsorption on Metal Surfaces, *Langmuir*, Vol. 16, No. 5 (2000), pp.2343-2350.

第3章 油性剤吸着膜の摩擦界面における分子配向解析

3.1 節 緒言

本章では、摩擦界面における潤滑油分子の分子配向解析を目的に、第2章において説明した SFG その場観察装置を用いた測定を行う。基油には直鎖炭化水素系の *n*-ドデカンを使用し、油性剤にはステアリン酸を使用した。*n*-ドデカンとステアリン酸を添加した *n*-ドデカンについて摩擦界面における分子の振る舞いを解析する。3.2 節では本章における実験方法について述べる。3.3 節では、その結果を記載し、3.4 節では、得られた結果から潤滑中の無水石英表面における摩擦界面における分子挙動について考察する。

3.2 節 実験装置ならびに実験方法

第2章にて説明した SFG その場観察試験機を用いて、実験を行った。半円柱プリズム試験片には無水石英 ($\phi 20 \times 20$) を、ディスクにはサファイヤ ($\phi 150 \times t 10$) を使用した。荷重は 2.5N (6.3kPa)、ディスク回転速度 0.4rpm (2.1mm/s) とした。前章で説明した通り、SFG の入射光を半円柱プリズムの背面から入射させる機構を採用している。SFG の測定条件として、可視光と赤外光の入射角はそれぞれ 68° と 60° であった。プリズムに入射させる可視光と赤外光の強度はそれぞれ $\sim 50 \mu\text{J/pulse}$ と $\sim 250 \mu\text{J/pulse}$ とした。偏光条件は ppp (SFG 光, 可視光, 赤外光) または ssp で測定を行った。

本実験では、基油に *n*-ドデカン (和光純薬 試薬特級 >99%) を使用し、添加剤としてステアリン酸 (和光純薬 自由酸 high-purity grade >99%) を使用した。また、*n*-ドデカン由来の C-H 伸縮振動ピークとステアリン酸由来の C-H 伸縮振動ピークを区別するために、*n*-ドデカン- d_{26} (関東化学 重水素化率 >99.3%) とステアリン酸- d_{35} (関東化学 重水素化率 >99.3%) を使用した。*n*-ドデカン- d_{26} + ステアリン酸の試薬を用いてステアリン酸由来の C-H 伸縮振動を、*n*-ドデカン + ステアリン酸- d_{35} を用いてドデカン由来の C-H 伸縮振動をそれぞれ観測した。ステアリン酸の添加量はベースオイルに対して 0.05wt% (0.3mM) とした。

本実験における動的試験では、しゅう動方向を $0, 20, 40, 60, 80^\circ$ と変化させ、SFG スペクトルのしゅう動方向依存性を確認した。しゅう動方向は、光の入射面に対して平行な方向を 0° と定義している。SFG スペクトルのしゅう動方向依存性から分子配向を解析することで、しゅう動方向に対して摩擦界面の分子がどのような方向に配向しているかを知ることができる。

3. 3 節 実験結果

図 3-1 は n-ドデカン (図 3-1 (a)), ステアリン酸を添加した n-ドデカン (図 3-1 (b)), ステアリン酸を添加した n-ドデカン-d₂₆ (図 3-1 (c)), ステアリン酸-d₃₅を添加した n-ドデカン (図 3-1 (d)) の静的状態, および動的状態における SFG スペクトルである. 動的状態は光の入射面に対して平行方向にしゅう動させた場合の結果である.

n-ドデカンの場合 (図 3-1 (a)), 静的状態, 動的状態において SFG スペクトルは変化せず, 2925cm⁻¹と 2960cm⁻¹に CH₂ の反対称伸縮振動と CH₃ 非対称伸縮振動がそれぞれ観測された [1,2]. このことから, ドデカン分子は無水石英表面において静的状態, 動的状態に関わらない界面構造を形成していることがわかる. n-ドデカンにステアリン酸を添加した場合 (図 3-1 (b)) では, 静的状態では 2870cm⁻¹と 2960cm⁻¹に CH₃ の対称伸縮振動と非対称伸縮振動がそれぞれ観測された. 動的状態においては, 2840cm⁻¹に CH₂ の対称伸縮振動の強いピークが観測された.

n-ドデカンにステアリン酸を添加すると静的状態と動的状態で界面分子構造が異なることが示された. n-ドデカンとステアリン酸の界面を切り分けて観察するために, n-ドデカン-d₂₆ にステアリン酸を添加した試薬を使用し, ステアリン酸吸着膜のみの分子挙動を観察した. n-ドデカン-d₂₆ にステアリン酸を添加した場合 (図 3-1 (c)) では, 静的過程では, 2940cm⁻¹に強い CH₃ のフェルミピークが観測され, 2870cm⁻¹と 2960cm⁻¹に CH₃ の対称伸縮振動と非対称伸縮振動のピークがそれぞれ観測された. 動的過程では 2960 cm⁻¹の CH₃ の非対称伸縮振動のピークが減少し, 2840cm⁻¹の CH₂ の対称伸縮振動のピークが増加した. n-ドデカンにステアリン酸-d₃₅を添加した場合 (図 3-1 (d)) では, 静的条件においては, 2925cm⁻¹と 2960cm⁻¹に CH₂ の反対称伸縮振動と CH₃ 非対称伸縮振動がそれぞれ観測されたが, いずれも非常にピーク強度が弱かった. 動的条件においては, 2840cm⁻¹に CH₂ の対称伸縮振動の強いピークが観測された.

以上のことから, ドデカンにステアリン酸を添加した場合に観測された CH₂ 対称伸縮の強いピークは, n-ドデカン由来であることが示された. また, 同時に測定した摩擦係数は, n-ドデカンの場合に 0.2, n-ドデカンにステアリン酸を添加した場合に 0.06 程度の値で, ステアリン酸を添加した場合の方が低摩擦を示した.

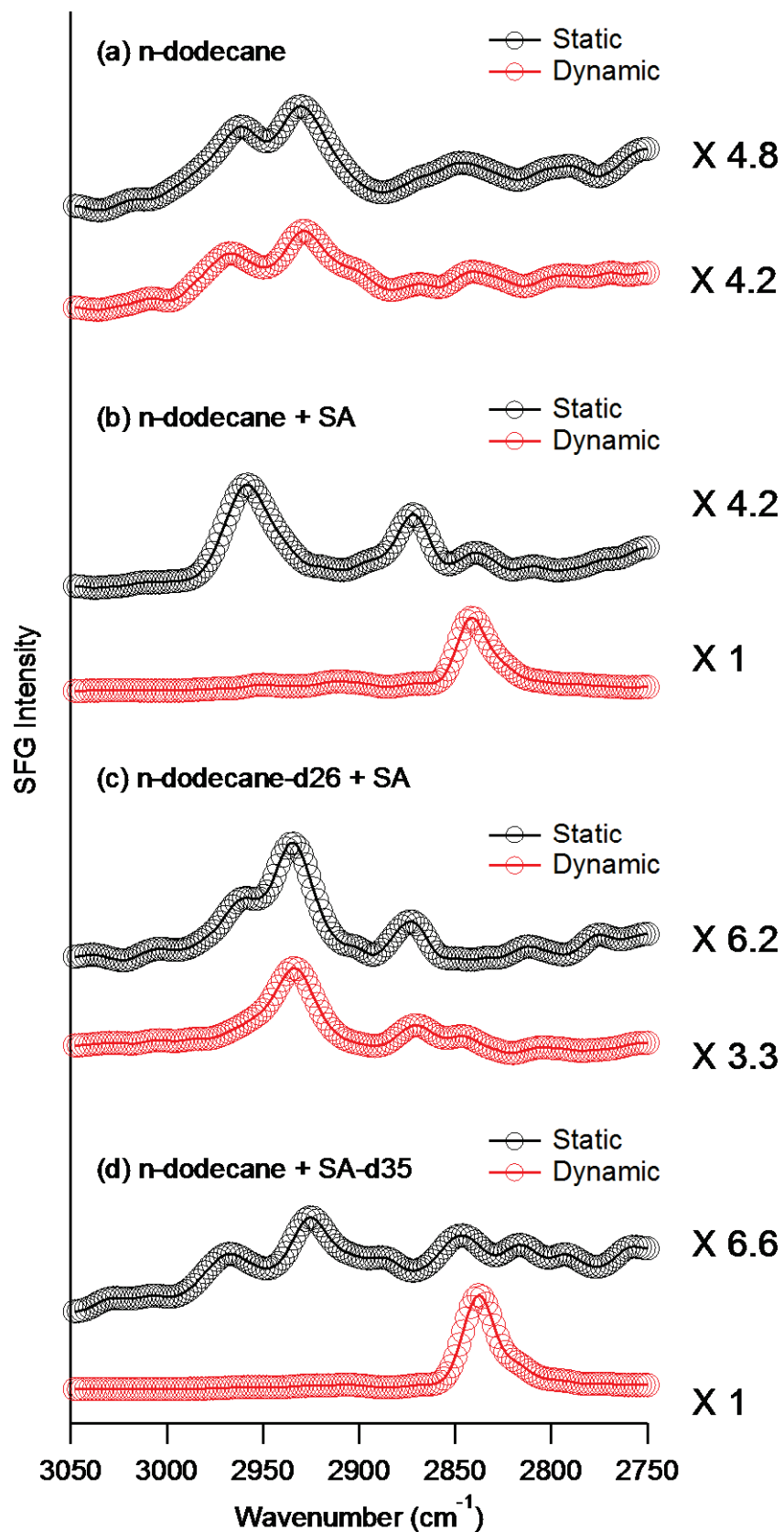


図 3-1 静的状態ならび動的状態における(a)n-ドデカン, (b)n-ドデカン+ステアリン酸, (c) n-ドデカン-d₂₆+ステアリン酸, (d) n-ドデカン+ステアリン酸-d₃₅ の 2750–3050 cm⁻¹ 波数域の SFG スペクトル : ssp 偏光

せん断場における SFG 分光分析では、分子の配向を議論する際に、せん断場方向に異方向性が出るため、単一方向のしゅう動実験から分子の配向状態を推測することは難しい。そこで、せん断方向、つまりしゅう動方向を変化させた摩擦試験を行い SFG その場観察を行った。図 3-2 に n-ドデカン (図 3-2(a)), ステアリン酸を添加した n-ドデカン (図 3-2(b)), ステアリン酸を添加した n-ドデカン-d₂₆ (図 3-2(c)) の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性を示す。

n-ドデカン (図 3-2(a)) の場合では、いずれの角度においてもスペクトル形状に大きな差異が見られないことがわかる。このことから、n-ドデカンの無水石英表面に対する界面分子構造はしゅう動方向に依存せず、平面内を強い指向性を持たずに配向していると考えられる。ステアリン酸を添加した n-ドデカン (図 3-2(b)) の場合では、2840cm⁻¹ に CH₂ 対称伸縮振動の強いピークはいずれの角度においても観測されたが、80deg の場合はそれに加えて 2925cm⁻¹ と 2940cm⁻¹ に CH₂ の反対称伸縮振動のピークと CH₃ のフェルミピークがそれぞれ観測された。つまり、ステアリン酸吸着膜表面におけるドデカン分子はしゅう動方向に対する依存性を有していることが示された。ステアリン酸を添加した n-ドデカン-d₂₆ (図 3-2(c)) の場合では、いずれの角度においてもスペクトル形状に大きな差異が見られないことがわかる。このことから、本実験において、ステアリン酸吸着膜自体はしゅう動により大きな変化はせず、しゅう動方向に対しても敏感ではないことが示された。

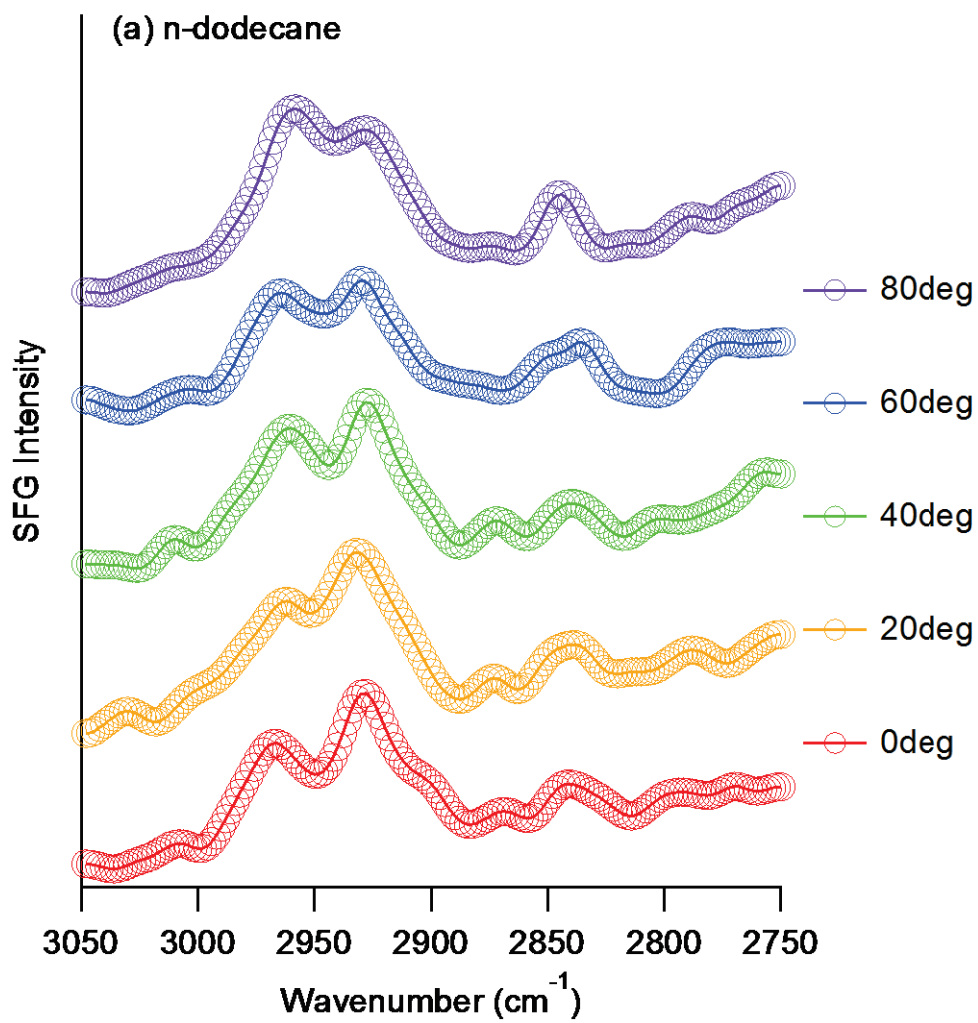


図 3-2 (a) 動的状態における n-ドデカンの 2750–3050 cm^{-1} 波数域の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性：ssp 偏光

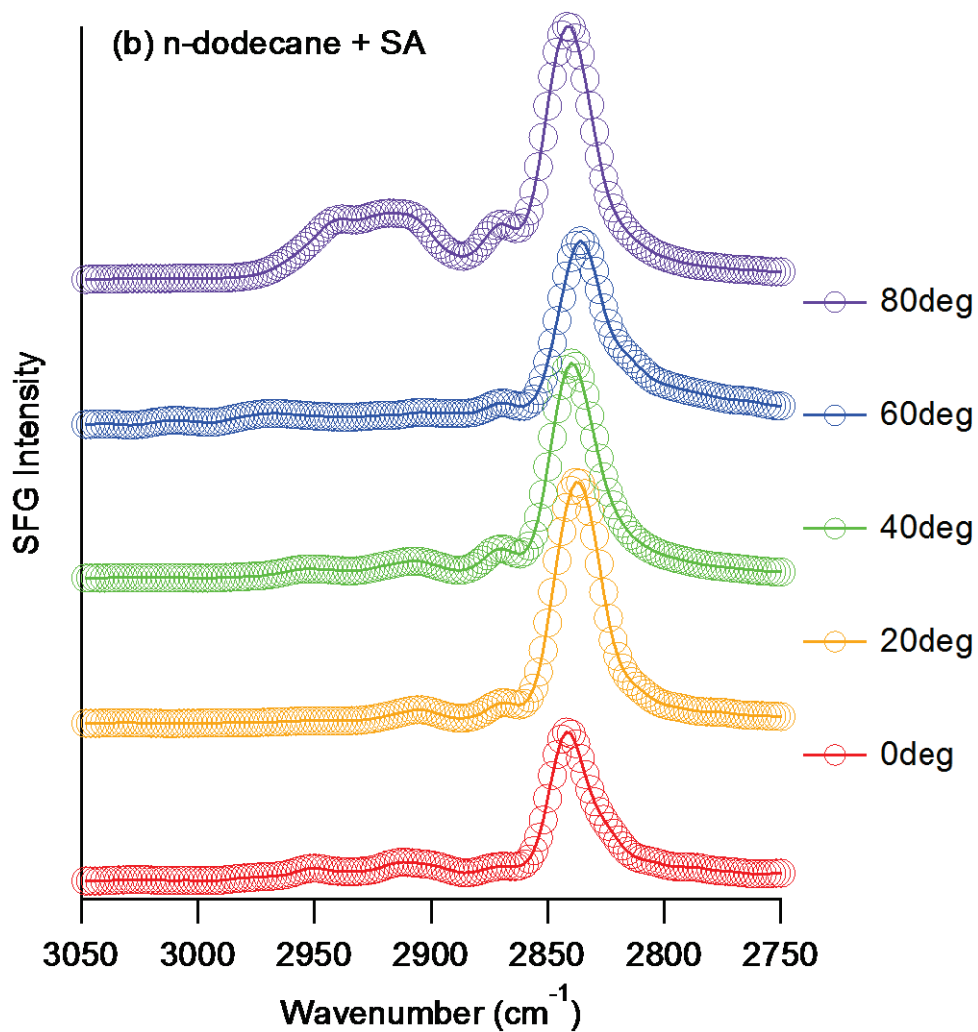


図 3-2 (b) 動的状態における n-ドデカン+ステアリン酸の 2750–3050 cm⁻¹ 波数域の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性：ssp 偏光

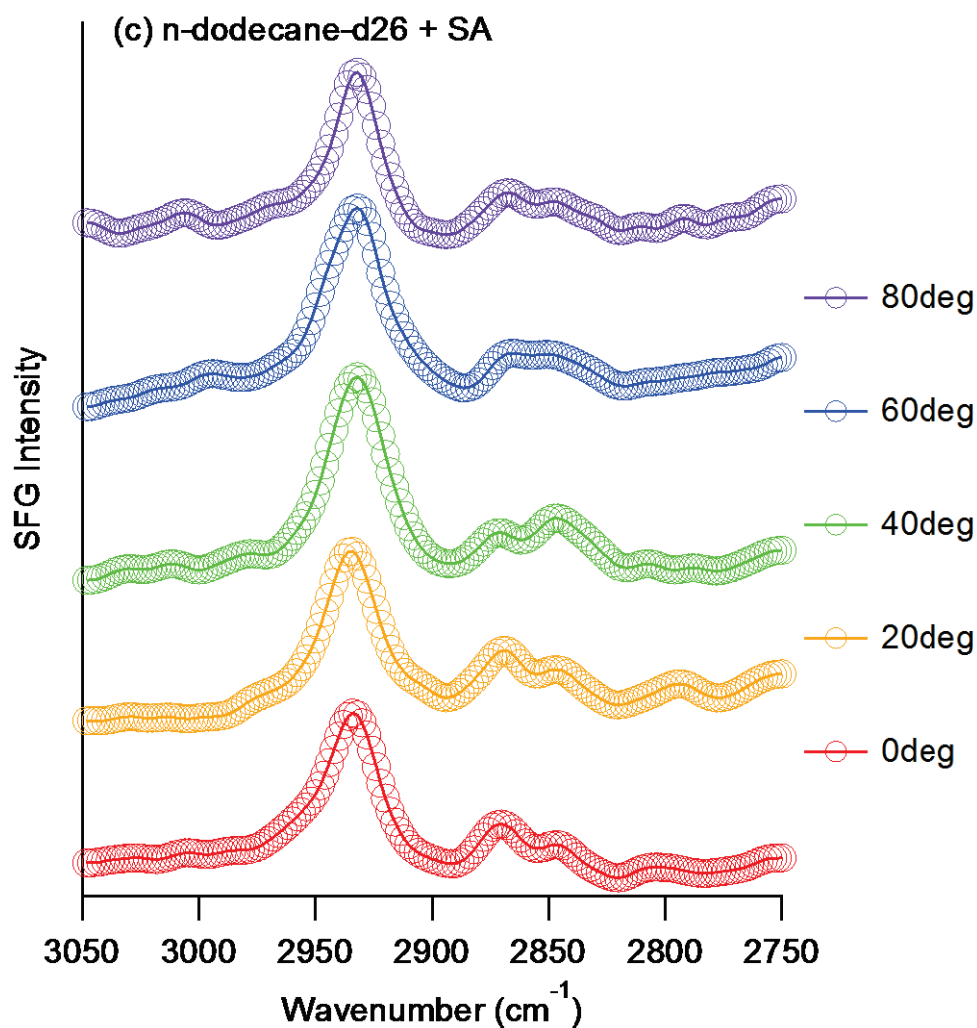


図 3-2 (c) 動的状態における n-ドデカン+ステアリン酸-d₂₆ の 2750–3050 cm⁻¹ 波数域の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性：ssp 偏光

3. 4 節 考察

ここでは、摩擦界面における n-ドデカンおよびステアリン酸の分子構造について考察する。n-ドデカンのみの場合、静的条件下では、CH₂ 反対称伸縮振動と CH₃ 非対称伸縮振動のピークが観測された。もし n-ドデカン分子がオールトランス型の構造をしている場合、n-ドデカン分子は対称性を有する分子構造のため SFG は非活性となる。今回ピークが観測されたことから、n-ドデカン分子は石英表面においてゴーシュ欠陥を含む界面構造を形成していると考えられる。しゅう動方向を変化させた試験からは、SFG スペクトルのしゅう動方向に対する依存性は確認できていない。このことから、n-ドデカンは石英プリズム表面でせん断応力に影響を受けない界面構造を形成していると考えられる。MD (Molecular Dynamics) シミュレーションにより閉じ込められたアルカン流体に関する研究から、低せん断速度において閉じ込められた流体の実効粘度はバルク流体に比べて大きくなることが知られている[3-6]。そのため、本研究においても、石英表面における n-ドデカンもバルクに比べて粘度が大きく、表面において不動層として振る舞ったと考えられる。Zhu らは鉄材表面におけるヘキサデカンの流れに対する界面構造の MD シミュレーションにより解析している[7]。彼らの結果では、面内配向は表面の結晶構造に依存しており、摩擦方向に対しては鈍感であると述べている。本実験で使用した無水石英プリズム表面は結晶構造がランダムであり、ドデカン分子は、方向性を有した構造を形成しないことが推察される。以上のことから、動的条件下における n-ドデカン分子は、石英プリズム表面において、指向性のない不動層を形成していると考えられる。

次に、ステアリン酸吸着膜上の n-ドデカンについて考察する。ステアリン酸-d₃₅ を添加した n-ドデカンの静的状態の SFG スペクトルでは、CH₂ 反対称伸縮振動と CH₃ 非対称伸縮振動がそれぞれ観測されたが、いずれも非常にピーク強度が弱かった。このことから、ステアリン酸吸着膜上の n-ドデカンがオールトランスで配列しており、中心対称性を有する n-ドデカンが SFG 非活性であったと考えられる。また、ステアリン酸を添加した n-ドデカンの静的状態の SFG スペクトルでは、CH₃ 対称伸縮振動と CH₃ 非対称伸縮振動のみが観測され、CH₂ 反対称伸縮振動のピークが現れなかった。n-ドデカン分子がオールトランス型の構造で配列すると SFG 非活性になるため、ステアリン酸吸着膜末端のメチル基由来の CH₃ ピークのみが観測されたと考えられる。n-ドデカン-d₂₆ にステアリン酸を添加した場合には、CH₃ 対称伸縮振動と CH₃ 非対称伸縮振動の他に、2940cm⁻¹ に CH₃ のフェルミピークが観測された。2940cm⁻¹ の CH₃ のフェルミピークは CH₃ の変角振動の倍音と CH₃ の対称伸縮振動のカップルによるものと言われている。この CH₃ のフェルミピークはステアリン酸を添加した n-ドデカンの場合には観測されなかった。このことから、n-ドデカンはステアリン酸吸着膜上に存在するのではなく、ステアリン酸吸着膜間に入り込むような形で存在し、ステアリン酸末端のメチル基と n-ドデカン末端のメチル基間で CH₃ 変角振動のキャンセレーションを引き起こしているものと予想される。実際に、ステアリン酸とオレイン酸の分子吸着膜と基油としてスクワランについて MD シミュレーションを行っている Doig らは、分子吸着膜の密度が低いと、分子吸着膜層と基油層は界面で互いに交互に入り組んだ構造 (インターディジテイト構造) を取り得ると述べている[8]。そのため、本実験にお

いても、ステアリン酸分子吸着膜と n-ドデカンは、このようなインターディジテイティッド構造をしていると考えられる。

動的条件下においては、ステアリン酸を添加した n-ドデカンとステアリン酸-d₃₅ を添加した n-ドデカンの SFG スペクトルにおいて、2840cm⁻¹ の CH₂ の対称伸縮振動の強いピークが観測されたことから、ドデカン分子が表面に平行に配向することでメチレン基が界面に接した明確な界面を形成していると考えられる。上記で議論したように、静的条件下では、ステアリン酸吸着膜上の n-ドデカン分子はオールトランス型の構造をしていると考えられる。動的条件下では、ステアリン酸吸着膜上に配列した n-ドデカンの潤滑油バルク側の末端基がせん断力により曲げられ、ゴーシュ欠陥が導入されたと考えられる。また、ステアリン酸吸着膜上のドデカンが形成する界面構造はしゅう動方向に対して依存性を示した。そのため、ステアリン酸上の n-ドデカンはしゅう動方向に対し配向を示すことが考えられる。分子配向解析については後述する。

次に、ステアリン酸分子吸着膜について考察する。動的条件における n-ドデカン-d₂₆ にステアリン酸を添加した場合の SFG スペクトルでは、静的条件に比べ、2960 cm⁻¹ の CH₃ の非対称伸縮振動のピークが減少し、2840cm⁻¹ の CH₂ の対称伸縮振動のピークが増加した。これはせん断により、ステアリン酸吸着膜にゴーシュ欠陥が導入されたものと考えられる。このことから、せん断は主にドデカンの配向に作用するが、ステアリン酸分子吸着膜と n-ドデカンによるインターディジテイティッド構造が相互配向を促し、ステアリン酸 - n-ドデカン界面も同様にせん断の影響を受けていると考えられる。しかしながら、ステアリン酸分子吸着膜では SFG スペクトルのしゅう動方向依存性は観測されなかった。

ステアリン酸は静的条件下においてある傾き角を持って、面内では指向性なく配向していると考えられる。そして、ステアリン酸分子間にドデカン分子が入り込み、インターディジテイティッド構造を形成する。せん断が加わった場合に、ドデカン分子はしゅう動方向に対して何らかの配向をさせられるが、ステアリン酸吸着膜自体は静的条件下と同様に面方位方向に指向性はない状態であった。このことから、ステアリン酸吸着膜自体は固体様に振る舞っていると考えられる。山田らは、SFA（表面力装置）を用いて、2枚のマイカに挟まれた PAO（ポリアルファオレフィン）にパルミチン酸を添加した潤滑油の膜厚と摩擦特性について調べている[9]。彼らの結果では、マイカのような平滑な表面上におけるパルミチン酸吸着膜は水平方向のファンデルワールス力による凝集で固体様に振る舞うことが報告されている。無水石英プリズム表面はマイカ程平滑な表面ではないため、水平方向のファンデルワールス力による凝集が弱く、ステアリン酸は吸着膜間にドデカン分子が入り込んだインターディジテイティッド構造を形成したと考えられる。そのため、今回の実験においてステアリン酸吸着膜が形成するインターディジテイティッド構造は、マイカ表面における吸着膜構造に比較するとリジットではないと予想される。しかしながら、本研究における実験条件では流体膜が十分保持されるような緩やかな条件であるため、ステアリン酸分子吸着膜は、そのような低いせん断応力に対しては、膜の配向状態が変化するほどの影響を受けなかったと考えられる。

次に分子配向解析について説明する。ステアリン酸吸着膜上のドデカンが形成する界面構造はしゅう動方向に対して依存性を示した。この依存性について詳細に解析するために、CH₂ の対称伸縮振動と反対称伸縮振動の強度比と分子配向角度 (θ , φ , χ) の関係について

考察する。分子配向解析では、まず、SFG スペクトルを式 (2.84) でフィッティングを行い、式 (2.85) から各ピークにおけるピーク強度を算出する。このピーク強度の比が分子配向角度の関数で記述することができる。そのため、実験的に得られた SFG ピーク強度比を、理論的に計算できる SFG ピーク強度比と分子配向角度の関数と比較することで分子配向角度を見積もることができる。本実験では、動的過程において非常にピーク強度の大きかった CH₂ 対称伸縮振動を基準に考え、CH₂ 対称伸縮振動 (CH₂-ss) に対する CH₂ 反対称伸縮振動 (CH₂-as) の強度比について計算を行い、メチレン基の分子配向角度について調べた。分子配向角度には、傾き角 θ と面方位角 χ をパラメータとして解析を行った。分子配向角の定義については第 2.2 節にて記載している。図 3-3 (a-1) と (a-2) から、SFG 強度比 (CH₂-ss/CH₂-as) は傾き角 θ と、面方位角 χ あるいはねじれ角 ϕ に依存していることがわかる。そのため、ssp 偏光条件のみでは、一意に分子配向角度を決定することが困難である。一方、図 3-3 (b-1) から ppp 偏光の場合は、面方位角 χ に対して敏感ではないことがわかる。

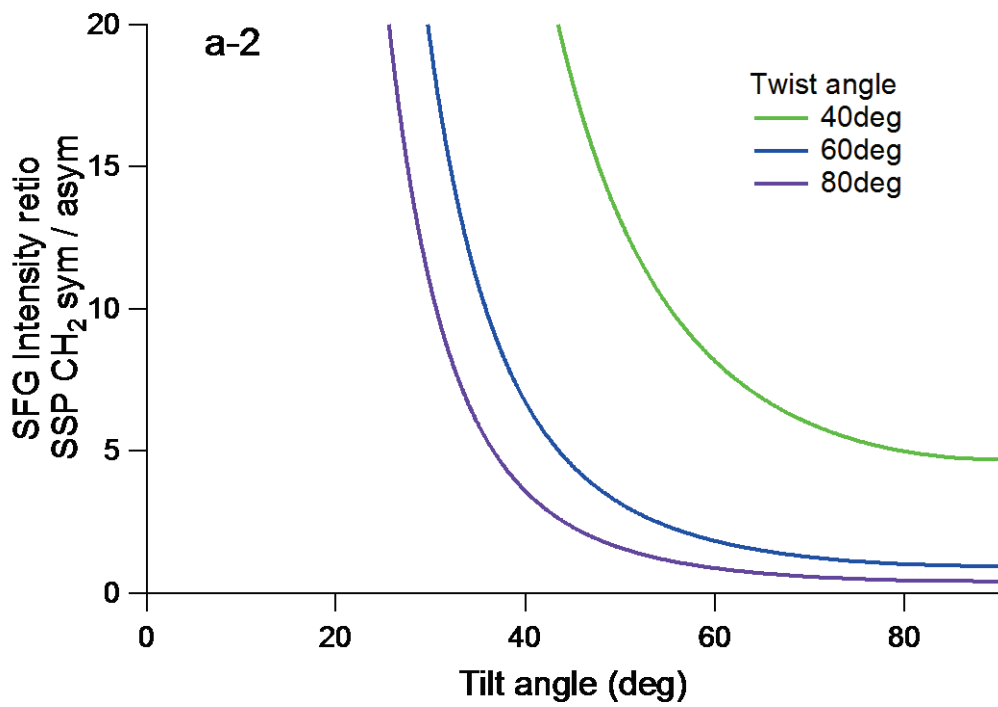
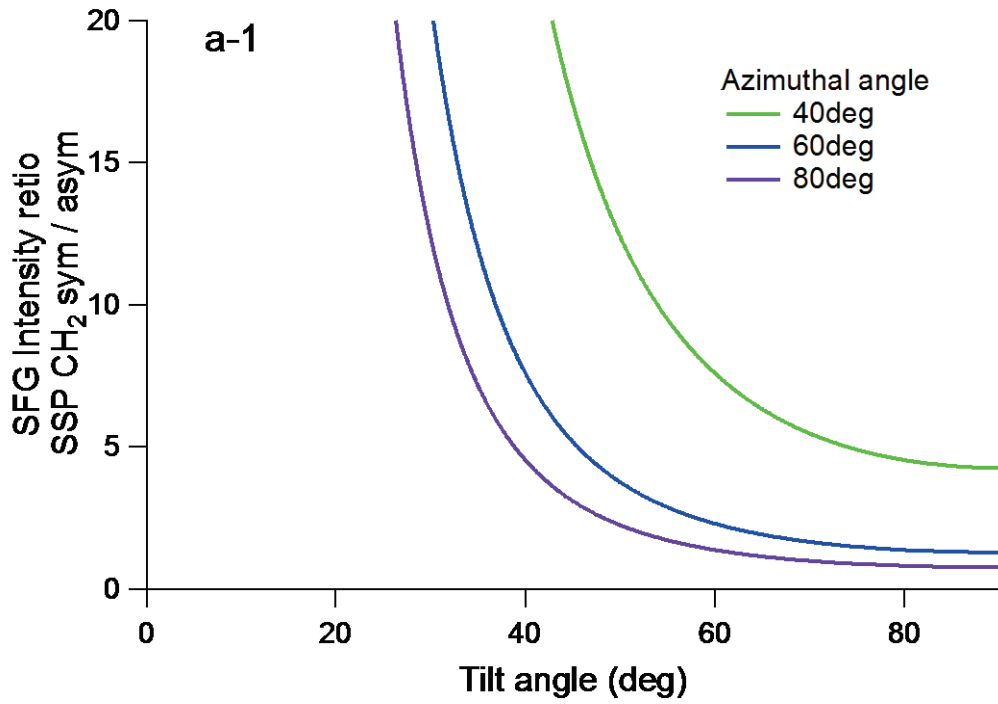


図 3-3 (a) SFG 強度比 (CH₂-ss/CH₂-as) と分子配向角の関係
 (a-1) 面方位角 χ , 傾き角 θ : ssp 偏光, (a-2) ねじれ角 ϕ , 傾き角 θ : ssp 偏光

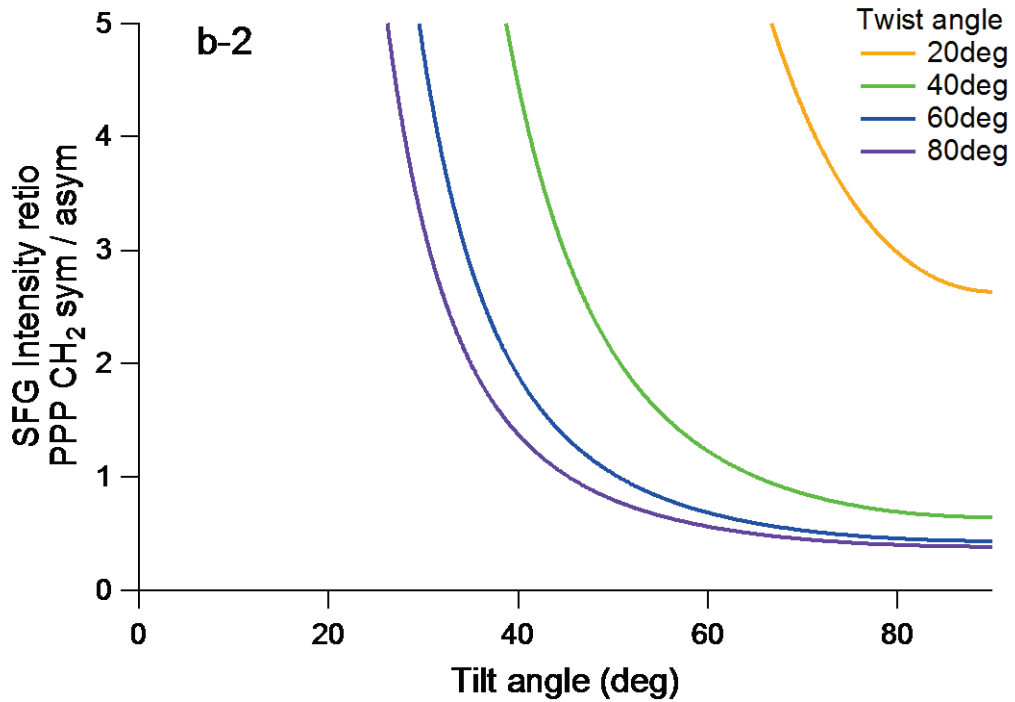
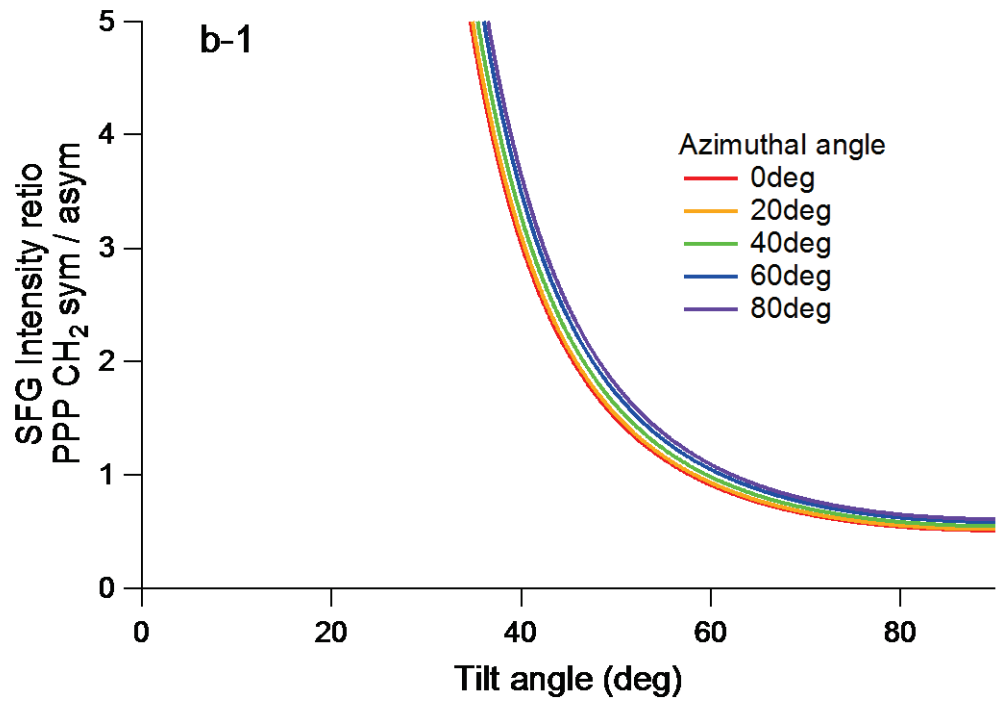


図 3-3 (b) SFG 強度比 (CH₂-ss/CH₂-as) と分子配向角の関係
 (b-1) 面方位角 χ , 傾き角 θ : ppp 偏光, (b-2) ねじれ角 φ , 傾き角 θ : ppp 偏光

以上のことから、ppp 偏光条件において n-ドデカン+ステアリン酸の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性を測定した。図 3-4 は n-ドデカン+ステアリン酸の SFG スペクトルの ppp 偏光条件におけるしゅう動方向依存性であり、すべてのしゅう動方向角度において 2840cm^{-1} に CH_2 対称伸縮振動の強いピークと、 2870cm^{-1} と 2925cm^{-1} に CH_3 の対称伸縮振動のピーク、 CH_2 の反対称伸縮振動のピークがそれぞれ観測された。そして ppp 偏光の場合にはしゅう動方向に依存性はほとんど確認されなかった。図 3-3 (b-1) と (b-2) から、ppp 偏光の場合、ねじれ角 ϕ に対しては敏感であるが、面方位角には敏感でないことがわかる。図 3-4 の結果と図 3-8 (b-1) と (b-2) を比較すると、SFG スペクトルにはしゅう動方向の依存性が確認されなかったことから、ねじれ角 ϕ はしゅう動方向によっては大きく変わらないことがわかる。

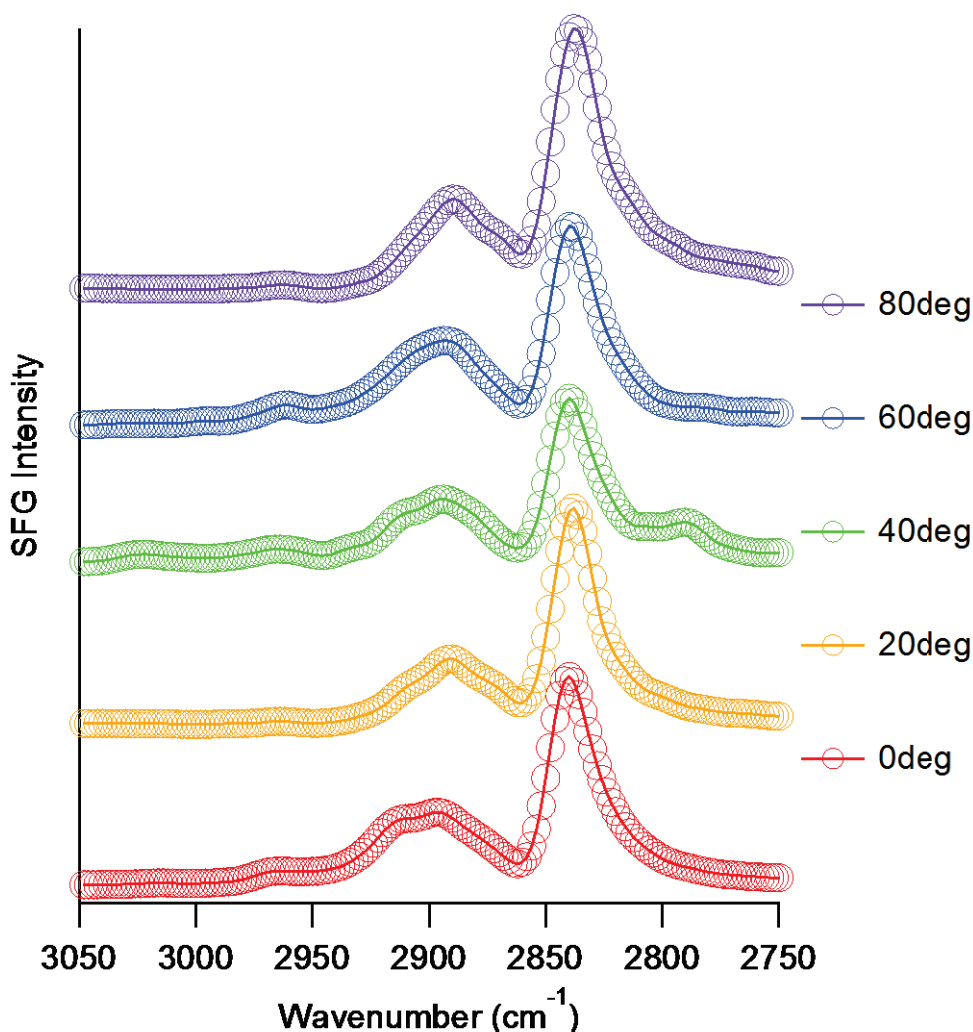


図 3-4 動的状態における n-ドデカン+ステアリン酸の $2750\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ 波数域の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性：ppp 偏光

次に SFG スペクトルの強度比から分子の配向角度を解析する。表 3-1 にピークフィッティングの結果を掲載した。ppp 偏光の場合、SFG 強度比 ($\text{CH}_2\text{-ss}/\text{CH}_2\text{-as}$) はしゅう動方向によって多少のばらつきはあるが 3.48~5.79 程度の値になった。得られた強度比と図 3-3 (b-1) を比較すると、傾き角 θ は $33.3^\circ\sim 40.6^\circ$ となった。この結果から、n-ドデカンの末端が折れ曲がるような形でメチレン基が明確な界面を形成していると考えられる。また、ssp 偏光のしゅう動方向 80° の場合、SFG 強度比 ($\text{CH}_2\text{-ss}/\text{CH}_2\text{-as}$) は 4.57 であった。得られた強度比と図 3-3 (a-1) を比較すると、面方位角 80° と仮定すると、傾き角 θ は ppp 偏光の結果とほぼ同じ $\sim 39.9^\circ$ となった。これらの結果から、ステアリン酸上に存在する n-ドデカン分子はしゅう動方向に沿って配向していることがわかった。ステアリン酸を添加した n-ドデカンの場合は、ステアリン酸側の情報も含まれている可能性があるが、ステアリン酸-d₃₅ を添加した n-ドデカンを用いた実験の ssp 偏光におけるしゅう動方向依存性 (図 3-5) から同様の傾向が得られることが確認できている。以上のことから、ステアリン酸吸着膜上の n-ドデカンはしゅう動方向に沿って配向していることが示された。図 3-6 に n-ドデカンにステアリン酸を添加した場合について、静的条件、動的条件における界面のモデルを示す。

表 3-1 n-ドデカン+ステアリン酸の動的状態における SFG スペクトルのピークフィッティング結果 (ppp 偏光 : 0°, 20°, 40°, 60°, 80°, ssp 偏光 : 80°)

n-dodecane + SA Rotation 0deg - ppp polarization				
	CH ₂ V _{SS}	CH ₃ V _{SS}	CH ₂ V _{AS}	CH ₃ V _{AS}
ω_q (cm ⁻¹)	2838	2893	2914	2964
A_q (a.u.)	9.74	4.43	6.56	2.45
Γ_q (cm ⁻¹)	13	12	17	11
SFG-Intensity	0.597	0.146	0.148	0.047
Intensity ratio (CH ₂ -ss/CH ₂ -as)		4.04	Tilt angle	36.8° - 38.9°

n-dodecane + SA Rotation 20deg - ppp polarization				
	CH ₂ V _{SS}	CH ₃ V _{SS}	CH ₂ V _{AS}	CH ₃ V _{AS}
ω_q (cm ⁻¹)	2837	2887	2901	
A_q (a.u.)	8.29	2.52	3.84	
Γ_q (cm ⁻¹)	11	7	12	
SFG-Intensity	0.619	0.116	0.107	
Intensity ratio (CH ₂ -ss/CH ₂ -as)		5.79	Tilt angle	33.3° - 35.1°

n-dodecane + SA Rotation 40deg - ppp polarization				
	CH ₂ V _{SS}	CH ₃ V _{SS}	CH ₂ V _{AS}	CH ₃ V _{AS}
ω_q (cm ⁻¹)	2794	2839	2890	2908
A_q (a.u.)	5.00	6.62	3.08	4.24
Γ_q (cm ⁻¹)	18	10	9	13
SFG-Intensity	0.082	0.460	0.122	0.110
Intensity ratio (CH ₂ -ss/CH ₂ -as)		4.18	Tilt angle	36.5° - 38.5°

n-dodecane + SA Rotation 60deg - ppp polarization				
	CH ₂ V _{SS}	CH ₃ V _{SS}	CH ₂ V _{AS}	CH ₃ V _{AS}
ω_q (cm ⁻¹)	2838	2889	2907	2962
A_q (a.u.)	8.43	3.25	6.23	1.28
Γ_q (cm ⁻¹)	11	8	15	7
SFG-Intensity	0.562	0.147	0.162	0.034
Intensity ratio (CH ₂ -ss/CH ₂ -as)		3.48	Tilt angle	38.4° - 40.6°

n-dodecane + SA Rotation 80deg - ppp polarization				
	CH ₂ V _{SS}	CH ₃ V _{SS}	CH ₂ V _{AS}	CH ₃ V _{AS}
ω_q (cm ⁻¹)	2836	2887	2900	
A_q (a.u.)	11.48	3.08	3.17	
Γ_q (cm ⁻¹)	13.47	7.41	8.77	
SFG-Intensity	0.726	0.173	0.130	
Intensity ratio (CH ₂ -ss/CH ₂ -as)		5.57	Tilt angle	33.6° - 35.5°

n-dodecane + SA Rotation 80deg - ssp polarization				
	CH ₂ V _{SS}	CH ₃ V _{SS}	CH ₂ V _{AS}	CH ₃ V _{AS}
ω_q (cm ⁻¹)	2841		2915	2941
A_q (a.u.)	10.12		6.18	4.82
Γ_q (cm ⁻¹)	12		15	13
SFG-Intensity	0.728		0.159	0.146
Intensity ratio (CH ₂ -ss/CH ₂ -as)		4.57	Tilt angle	~39.9° at 80° of χ

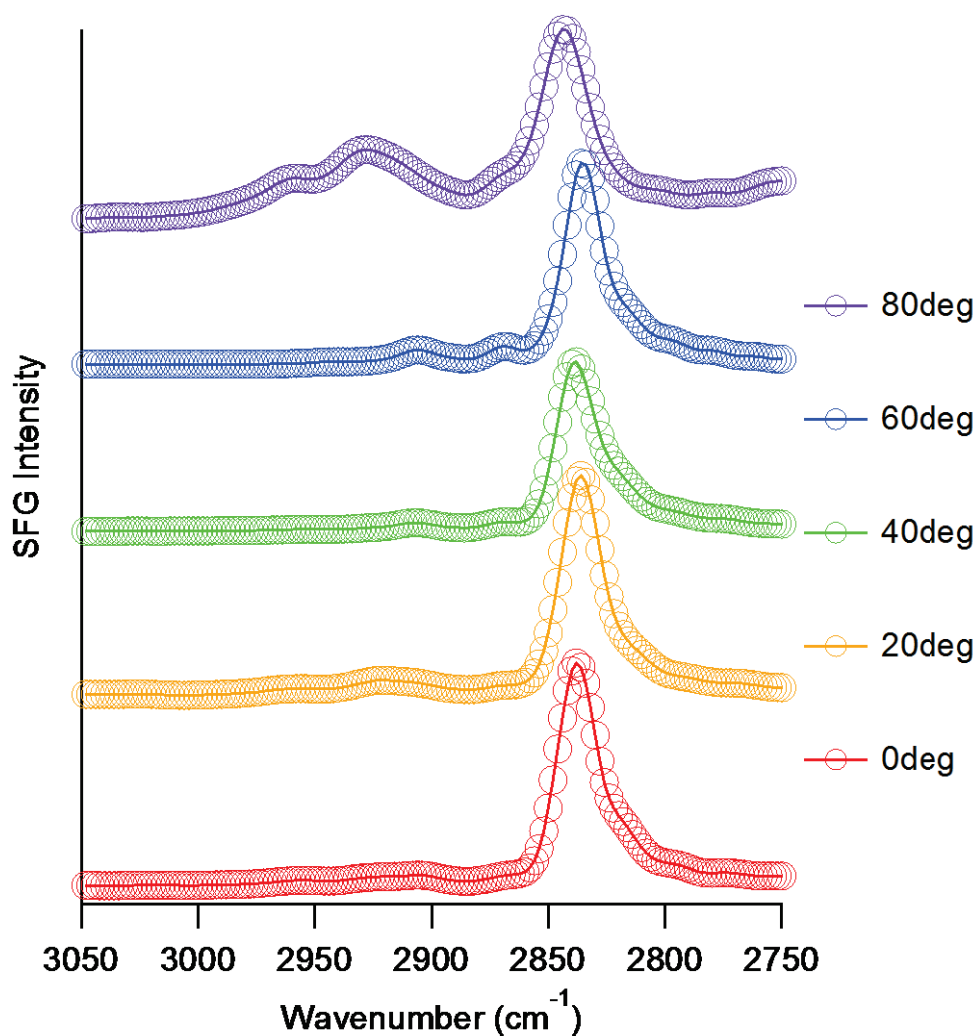
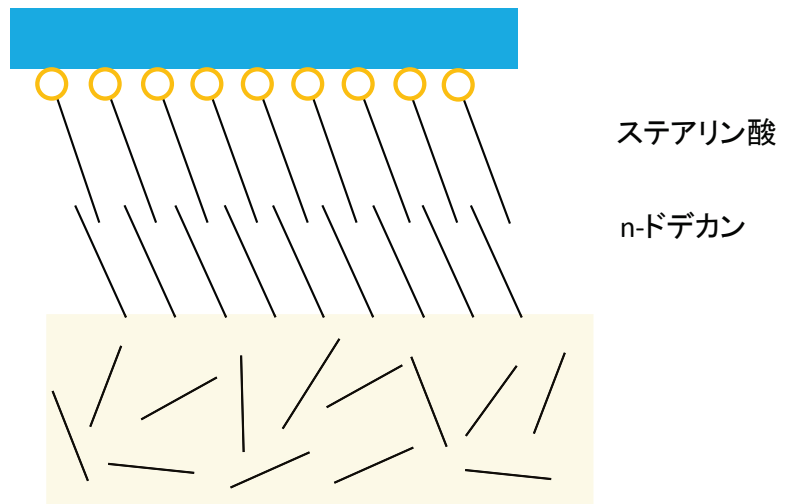


図 3-5 動的状態における n-ドデカン+ステアリン酸-d₃₅ の 2750–3050 cm⁻¹ 波数域の SFG スペクトルのしゅう動方向依存性：ssp 偏光

静的条件



動的条件

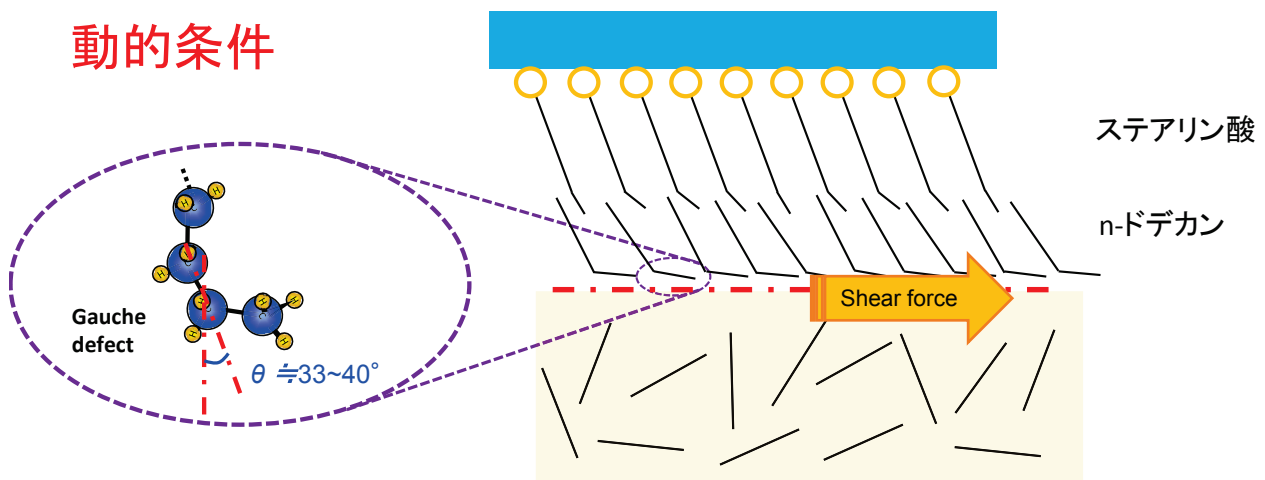


図 3-6 静的条件および動的条件における界面分子構造のモデル

次に摩擦界面における分子構造の摩擦低減効果への寄与について考える。無水石英表面に形成したステアリン酸の分子吸着膜がドデカン分子の配列を促し、さらには流れ方向に整流する役割を果たしていることが示された。潤滑油バルク側に配向した n-ドデカン分子が配向することにより、流体抵抗(曾田らの式(1.2)における流体潤滑油膜のせん断強さ)を下げると予想される。一般的な油性剤分子吸着膜の摩擦低減効果は、しゅう動する2面間の直接接触を防ぐこととされているが、それに加えてこのステアリン酸分子吸着膜の基油流れを作る役割が基油による流体抵抗を減らし、摩擦低減に寄与していると考えられる。本研究により得られた新たな油性剤分子吸着膜に関する知見は、潤滑剤を用いた摩擦のコントロールに際して、添加剤の表面吸着・表面反応による境界膜の特性だけではなく、境界膜と基油との相互作用を考慮する必要があることを示唆している。

3. 5 節 結言

SFG 分光分析を用いて、*n*-ドデカンと *n*-ドデカンにステアリン酸を添加した油の潤滑挙動を観察した。

n-ドデカンのみの場合、静的状態、動的状態においても界面の分子状態は大きく変わらなかった。動的状態において、しゅう動方向を変化させた場合も、界面構造の大きな変化は観測されなかった。

n-ドデカンにステアリン酸を添加した場合は、静的条件では、ステアリン酸吸着膜上の *n*-ドデカン分子はオールトランス型の構造を形成することがわかった。このとき、ステアリン酸分子吸着膜と *n*-ドデカンは相互作用してインターディジテイティッド構造を取っていると考えられる。

動的条件下では、ステアリン酸分子吸着膜上でインターディジテイティッド構造を形成している *n*-ドデカン分子の潤滑油バルク側がせん断により曲げられ、メチレン基が界面を形成する。このとき、ステアリン酸吸着膜と *n*-ドデカンの末端基同士もせん断による影響を受け、ステアリン酸吸着膜のゴーシュ欠陥が増加する。重水素置換した *n*-ドデカンにステアリン酸を添加した場合には、しゅう動方向に依存性は確認されなかった。一方、*n*-ドデカンにステアリン酸を添加した場合は分子がしゅう動方向に沿った配列構造をしていることが示された。

これらの結果から、ステアリン酸の従来から言われている分子吸着膜による二面間の接触を防ぐ効果の他に、*n*-ドデカン基油の流れを制御する効果が複合的に発現した結果、低摩擦を示したと考えられる。これらは静的状態では観測されず、摩擦中のせん断や液体の流れが存在する中で初めて観測される事象であった。本章では、油性剤分子吸着膜の潤滑メカニズムに対する新たな発見と、和周波発生分光分析による摩擦界面観察の大きな可能性を示す重要な結果を示した。

参考文献

- 1) Ye, S., Noda, H., Nishida, T., Morita, S. and Osawa, M., Cd²⁺-Induced Interfacial Structural Changes of Langmuir–Blodgett Films of Stearic Acid on Solid Substrates: A Sum Frequency Generation Study, *Langmuir*, Vol. 20, (2004), pp.357–365.
- 2) Colthup, N. B., Daly, L. H. and Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (1990), Elsevier Science: San Diego, CA.
- 3) Gupta, P., Cochran, H. D. and Cummings, P. T., Shear Behavior of Squalane and Tetracosane under Extreme Confinement. III. Effect of Confinement on Viscosity, *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, (1997), pp.10335-10343.
- 4) Bair, S., McCabe, C. and Cummings, P. T., Comparison of Nonequilibrium Molecular Dynamics with Experimental Measurements in the Nonlinear Shear-Thinning Regime, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, (2002), p.058302.
- 5) Sivebaek, I. M., Samilov, V. N. and Persson, B. N. J., Velocity dependence of friction of confined hydrocarbons, *Langmuir*, Vol. 26, (2010), pp.8721-8728.
- 6) Sivebaek, I. M., Samoilov, V. N. and Persson, B. N. J., Effective viscosity of confined hydrocarbons. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, (2012), p.036102.
- 7) Ta, D. T., Tieu, A. K., Zhu, H. T. and Kosasih, B., Thin film lubrication of hexadecane confined by iron and iron oxide surfaces: A crucial role of surface structure. *J. Chem. Phys.*, Vol. 143, (2015), p.164702.
- 8) Doig, M., Warrens, C. P. and Camp, P. J., Structure and Friction of Stearic Acid and Oleic Acid Films Adsorbed on Iron Oxide Surfaces in Squalane, *Langmuir*, Vol. 30, (2014), pp.186-195.
- 9) Yamada, S., Inomata, K. A., Kobayashi, E., Tanabe, T., Kurihara, K., Effect of a Fatty Acid Additive on the Kinetic Friction and Solution of Confined Liquid Lubricants, *Tribol. Lett.*, Vol. 64, (2016), p. 23.

第4章 実用条件下における油性剤吸着膜の摩擦界面における分子挙動

4.1 節 緒言

第3章では無水石英表面について流体膜が保持されるような緩やかな潤滑条件についてその場観察を行った。本章では、より実用的な方面への展開として、一般的なしゅう動部材である SUJ2 鋼材表面を測定対象とし、さらに GPa オーダーの高面圧条件下における油性剤分子吸着膜の観察を試みる。第3章では、摩擦界面における潤滑剤分子の分子配向解析を目的とし、開発したその場観察装置を用いたが、第3章で用いた装置では実用材料である鉄系材料表面を測定することは難しい。そのため、第4章の軸受鋼表面の測定では、横浜国立大学の中野らが開発した純転がり式のボールオンディスク摩擦試験機を SFG 分光分析に組み込み、高面圧下の鋼材球表面について SFG その場観察を行った。ただし、SFG 分光分析にあたって、こちらの装置では、しゅう動方向を可変ではなく、往復動の摩擦試験機構であることから詳細な分子配向の解析ができない。また、純転がりの試験機構であるため摩擦力の測定することも困難である。しかしながら、2.2GPa の高面圧条件下における SUJ2 軸受鋼表面について測定することが可能である。中野らは、このボールオンディスク摩擦試験機を用いた超薄膜干渉法測定によりしゅう動中の潤滑膜厚計測を行っている。その結果、潤滑膜は数 nm オーダーの薄い膜であることが報告されている[1]。第4章では、中野らの実験と同様の荷重、しゅう動速度条件でしゅう動を行い、SFG その場観察することで、膜厚の情報と界面分子情報の比較検討を行い、摩擦界面現象について考察する。基油にはヘキサデカンを使用し、油性添加剤にはステアリン酸を使用した。4.2 節では、SFG に組み込んだ摩擦試験機と実験方法・実験条件について述べる。4.3 節では、その結果を記載し、4.4 節では、得られた結果から摩擦中の鋼材表面におけるステアリン酸分子吸着膜の分子挙動について考察する。

4. 2 節 実験装置ならびに実験方法

図 4-1 に試験機の概略図を示す。ディスク側をボールに押し付ける形で荷重を負荷し、ディスクを左右に動かすことでボールがつれ回る機構となっている。ディスクに対してボールがつれ回る際のトラクションにより、潤滑膜にせん断が加わるため、その摩擦界面について SFG その場観察を行う。

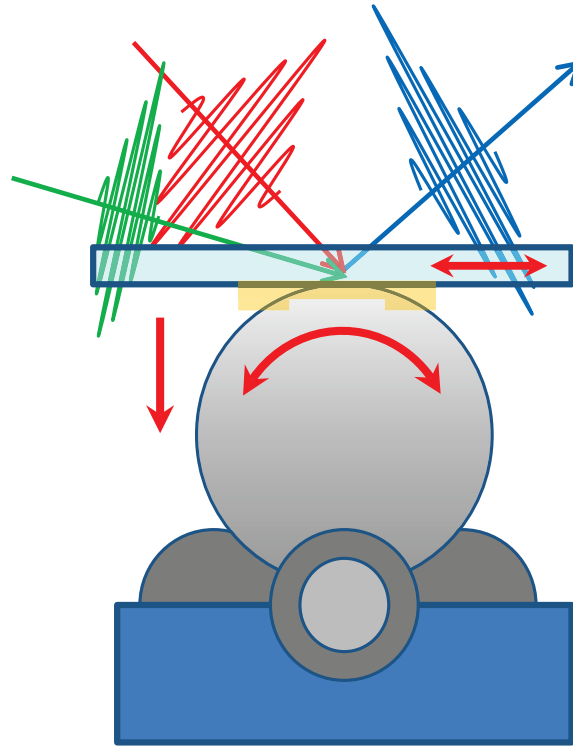


図 4-1 試験機の概略図

ベースオイルに n-ヘキサデカン（和光純薬 試薬特級>99%）を使用し，添加剤としてステアリン酸（和光純薬 自由酸 high-purity grade >99%）を使用した．また，n-ヘキサデカン由来の C-H 伸縮振動ピークとステアリン酸由来の C-H 伸縮振動ピークを区別するために，n-ヘキサデカン-d₃₄（関東化学 重水素化率>99.3%）とステアリン酸-d₃₅（関東化学 重水素化率>99.3%）を使用した．ステアリン酸を添加したヘキサデカン-d₃₄を用いてステアリン酸由来の C-H 伸縮振動を，ステアリン酸-d₃₅を添加した n-ヘキサデカンを用いてヘキサデカン由来の C-H 伸縮振動をそれぞれ観測した．ステアリン酸の添加量はベースオイルに対して 0.5wt% (3mM) とした．ディスクにはサファイヤを使用し，ボールには φ19mm の SUJ2 軸受鋼球を使用した．実験は静的条件においてボールとディスクは接しているが強制荷重を負荷しない条件，静的条件において 20N の荷重を負荷した条件，20N の荷重を負荷しながらディスクを速度 0.1mm/s，ストローク 1mm で往復動させた動的条件の 3 条件（図 4-2）で行った．SFG の測定条件として，可視光と赤外光の入射角はそれぞれ 62°と 53°であった．表面に入射させる可視光と赤外光の強度はそれぞれ~50 μJ/pulse と~250 μJ/pulse とした．偏光条件は ppp（SFG 光，可視光，赤外光）あるいは ssp 偏光で測定を行った．

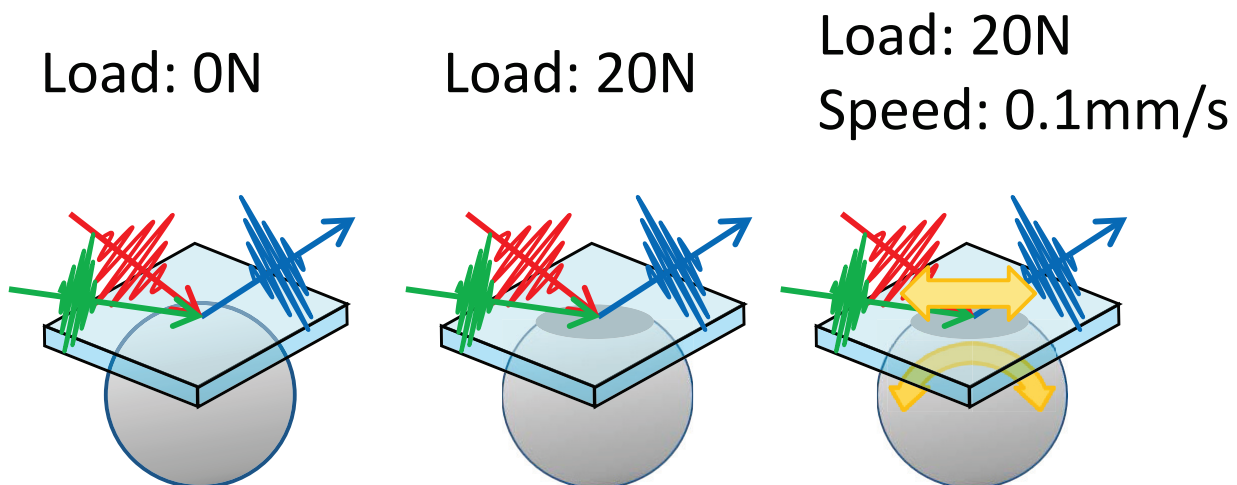
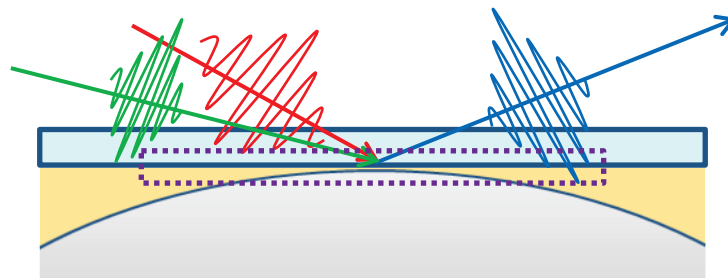


図 4-2 試験条件の概略図

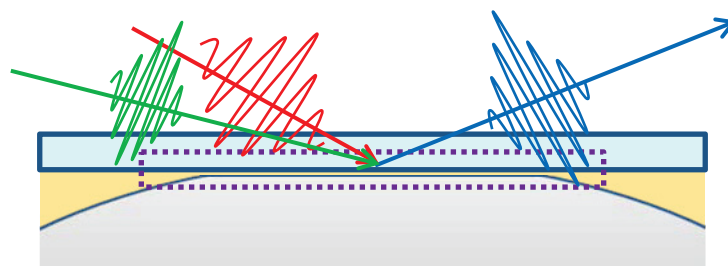
本実験における可視光ならび赤外光のスポット径は直径 $400\mu\text{m}$ である。また、ディスク表面について測定しており、サファイヤディスク表面から厚さ方向に数 10nm 程度の範囲にある界面が検出される。無負荷の場合では、鋼球側の界面情報は測定範囲に対して 5% 以下である。そのため、静的状態における無負荷の条件では、ほとんどサファイヤ表面における情報を取得していると考えられる。SUJ2 軸受鋼とサファイヤディスクを実験条件荷重 20N で接触させると弾性変形を考慮した接触面積はヘルツ接触理論から直径 $400\mu\text{m}$ 程度であると予想される。そのため、静的状態の 20N 負荷条件、あるいは 20N を負荷しながらの動的条件では、サファイヤ表面と鋼球表面の接触領域における界面を検出していると考えられる。概念図を図 4-3 に示す。

無負荷：サファイヤ表面



鋼球側表面の検出領域 / 測定領域 $\leq 5\%$

負荷・せん断： サファイヤ表面-鋼球表面



鋼球側表面の検出領域 / 測定領域 $\approx 100\%$

図 4-3 無負荷条件と負荷条件における接触領域と測定領域の概略図

4. 3 節 実験結果

4.3.1. 測定箇所における SFG スペクトルの変化

先述の通り，サファイヤディスクと SUJ2 軸受鋼球を 20N で押し付けた場合の接触領域の直径は 400 μm 程度である．まず，接触状態によって SFG スペクトルがどのように変化するか確認するために，接触点に対して測定点を左右 0.5mm ずつ移動させた場合の SFG 測定を行った．図 4-3 に測定箇所を示した．測定は，ステアリン酸を添加したヘキサデカンをボール-ディスク間に介在させ，荷重 20N を負荷して行った．

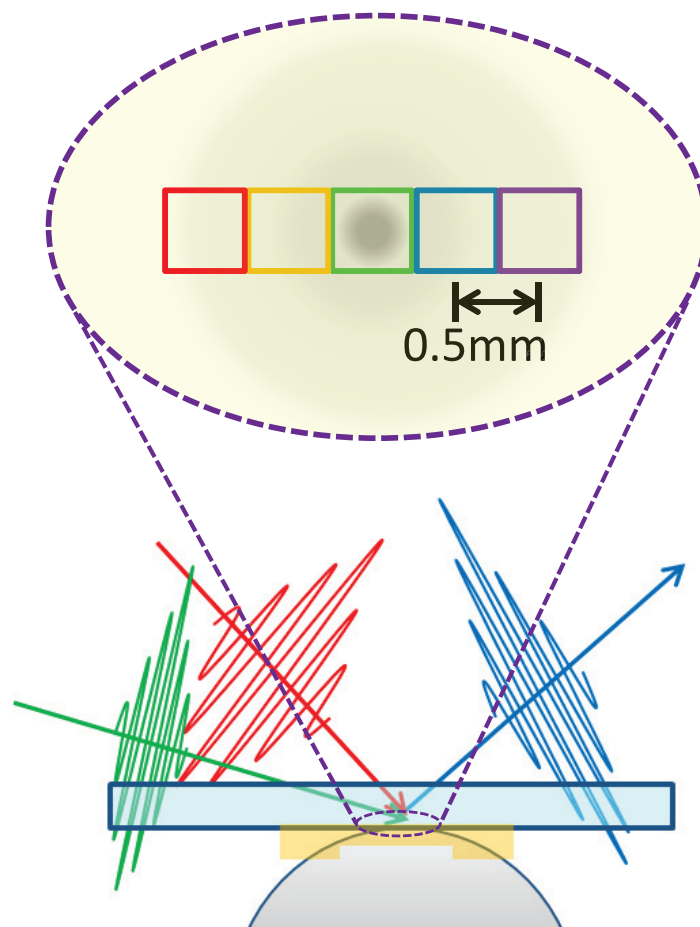


図 4-3 接触状態による SFG スペクトル依存性の実験：測定箇所

図 4-4 に各測定点における ppp 偏光における SFG スペクトルを示した。図 4-3 に示した四角枠の色と図 4-4 のスペクトルの色が対応している。全ての測定箇所の場合において、 2940cm^{-1} にフェルミ共鳴ピークが観測された[2-4]。しかしながら、接触点と測定点が一致した場合図 (4-4 (c)) では、それ以外の場合 (図 4-4 (a), (b), (d), (e)) に比べてピーク強度が著しく小さいことが確認できる。先行研究における SAM 膜に対する SFG の圧力応答に関する論文では、ピーク強度が漸減する傾向が観測され、圧力場においては接触領域における界面分子が乱雑になると報告されている[5-8]。そのため、今回の実験においても先行研究と同様に、接触点におけるステアリン酸分子吸着膜の界面分子構造が乱雑になったためピーク強度が小さくなったと考えられる。以降の実験では、ボールとディスクの接触点である緑色の箇所について測定を行っている。なお、偏光条件については、測定箇所依存性については先行研究と条件を揃えるために ppp 偏光で行ったが、以降の測定については解析が容易な ssp 偏光で行う。

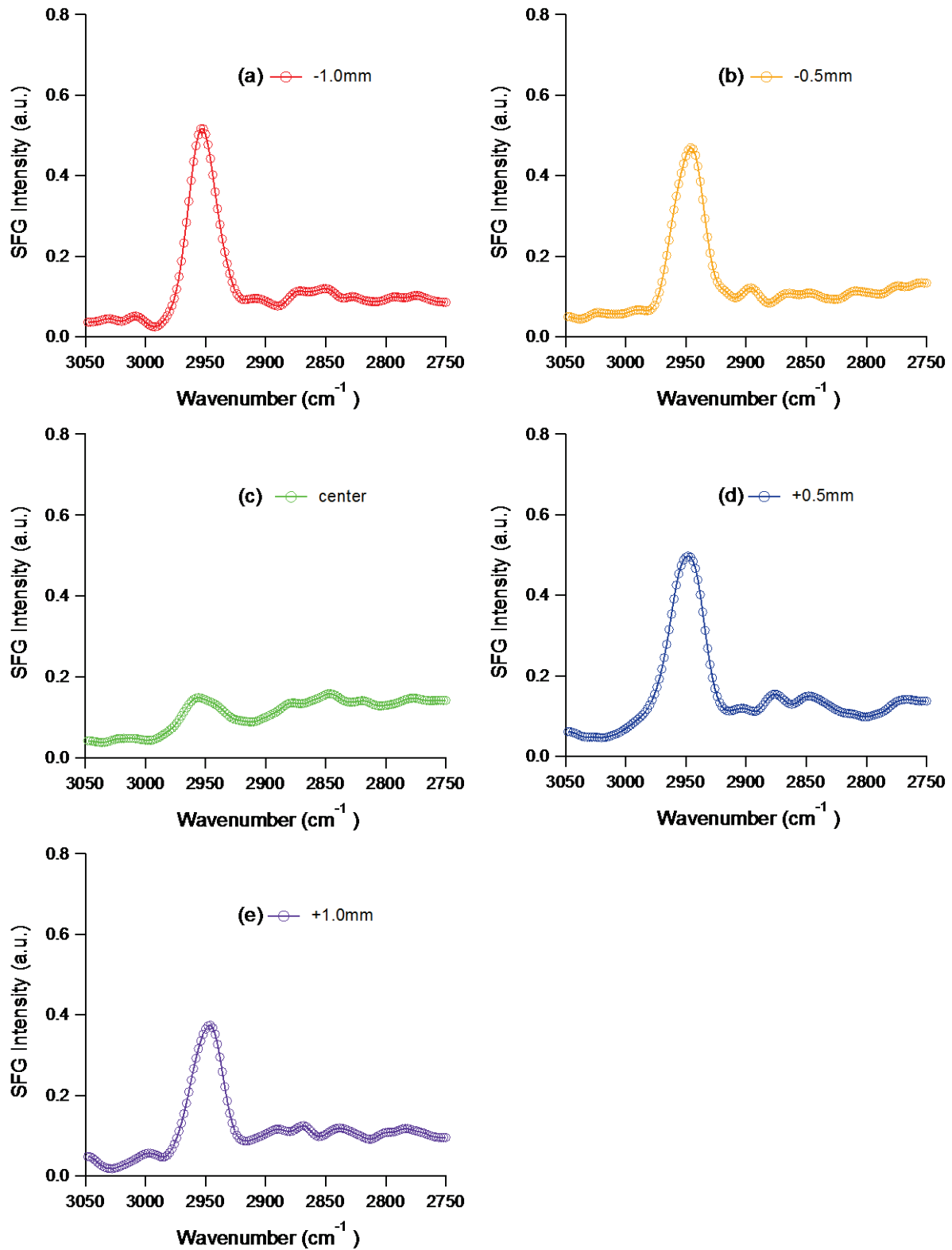


図 4-4 各測定領域における SFG スペクトル依存性

4.3.2. 静的無負荷条件, 静的負荷条件, 動的条件下における SFG スペクトル

図 4-5 は n-ヘキサデカンを使用した場合の各種条件（静的無負荷条件：L 0N, 静的負荷条件：L 20N, 動的条件下：R 20N, しゅう動後静的負荷条件：after L 20N, しゅう動後静的無負荷条件：after L 0N）の ssp 偏光における SFG スペクトルである。静的無負荷条件では、 2840cm^{-1} と 2870cm^{-1} にピークが観測され、 CH_2 の対称伸縮振動と CH_3 の対称伸縮振動にそれぞれ帰属される[1-3]。20N の荷重を負荷するとそれらのピークは消失してしまう。動的条件下に移行してもピークは現れないままであった。その後しゅう動を止めると、 2840cm^{-1} の CH_2 の対称伸縮振動、 2870cm^{-1} の CH_3 の対称伸縮振動が再び現れたが、無負荷の場合よりも CH_3 の対称伸縮振動のピークが強かった。除荷を行うとのピーク強度が小さくなり、初期の無負荷の場合と同様のスペクトルとなった。しかしながら、いずれの場合もピーク強度は小さく、それほど明確な界面は形成していないと考えられる。

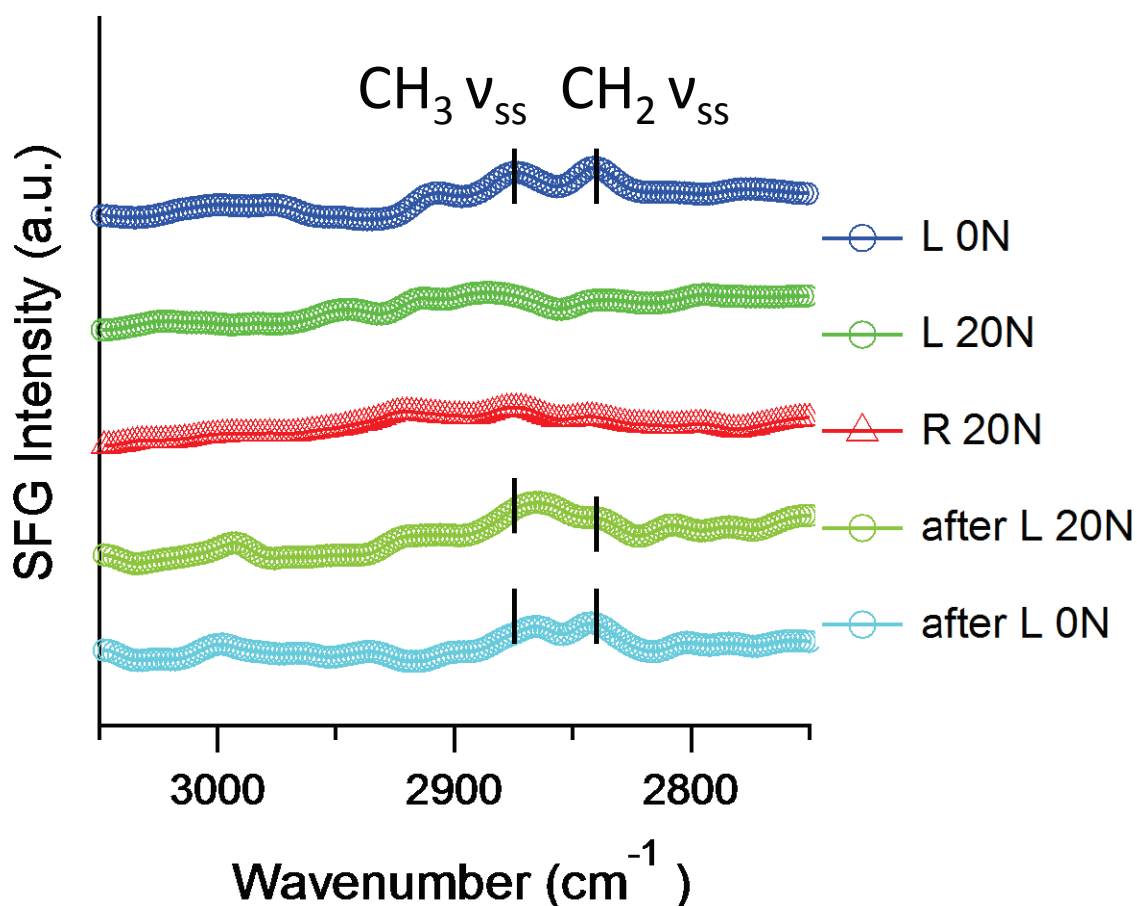


図 4-5 軸受鋼球表面における n-ヘキサデカンの静的条件, 静的負荷条件, 動的条件下における SFG スペクトル

次に、n-ヘキサデカンにステアリン酸-d₃₅を添加した場合（図4-6）は、静的条件で荷重0Nの場合はピークが観測されなかった。一方、荷重20Nを負荷した場合には、2840cm⁻¹と2870cm⁻¹にピークが観測され、CH₂とCH₃の対称伸縮振動にそれぞれ帰属される。動的過程においてはこれらのピークは消失してしまい、その後静的負荷条件、静的無負荷条件に移行してもピークは現れなかった。

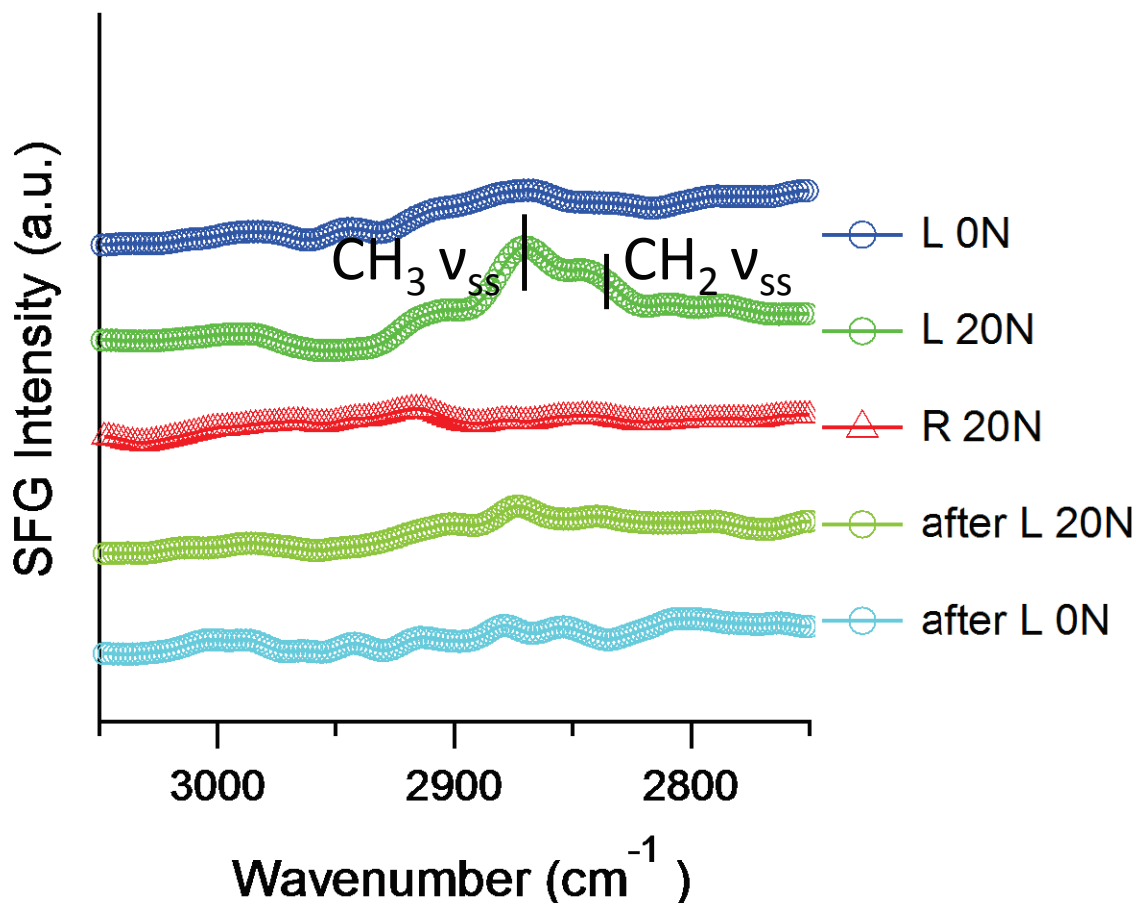


図4-6 軸受鋼球表面におけるn-ヘキサデカン+ステアリン酸-d₃₅の静的条件、静的負荷条件、動的条件下におけるSFGスペクトル

n-ヘキサデカン-d₃₄にステアリン酸を添加した場合（図 4-7）は，いずれの条件においても 2840cm⁻¹ の CH₂ の対称伸縮振動，2870 cm⁻¹ の CH₃ の対称伸縮振動，2940cm⁻¹ の CH₃ のフェルミ共鳴振動のピークがそれぞれ観測された．無負荷の状態から 20N の荷重を負荷した場合，全体的なピークの強度が大きく減少する．その後，動的条件に移行すると，ピーク強度は静的条件のものまではいかないものの増加する．その後，しゅう動を止めると，ピーク強度は再び減少し，しゅう動前とほぼ同程度のピーク強度となる．除荷を行うと，初期の無負荷の状態と同程度の強度までピーク強度が回復した．

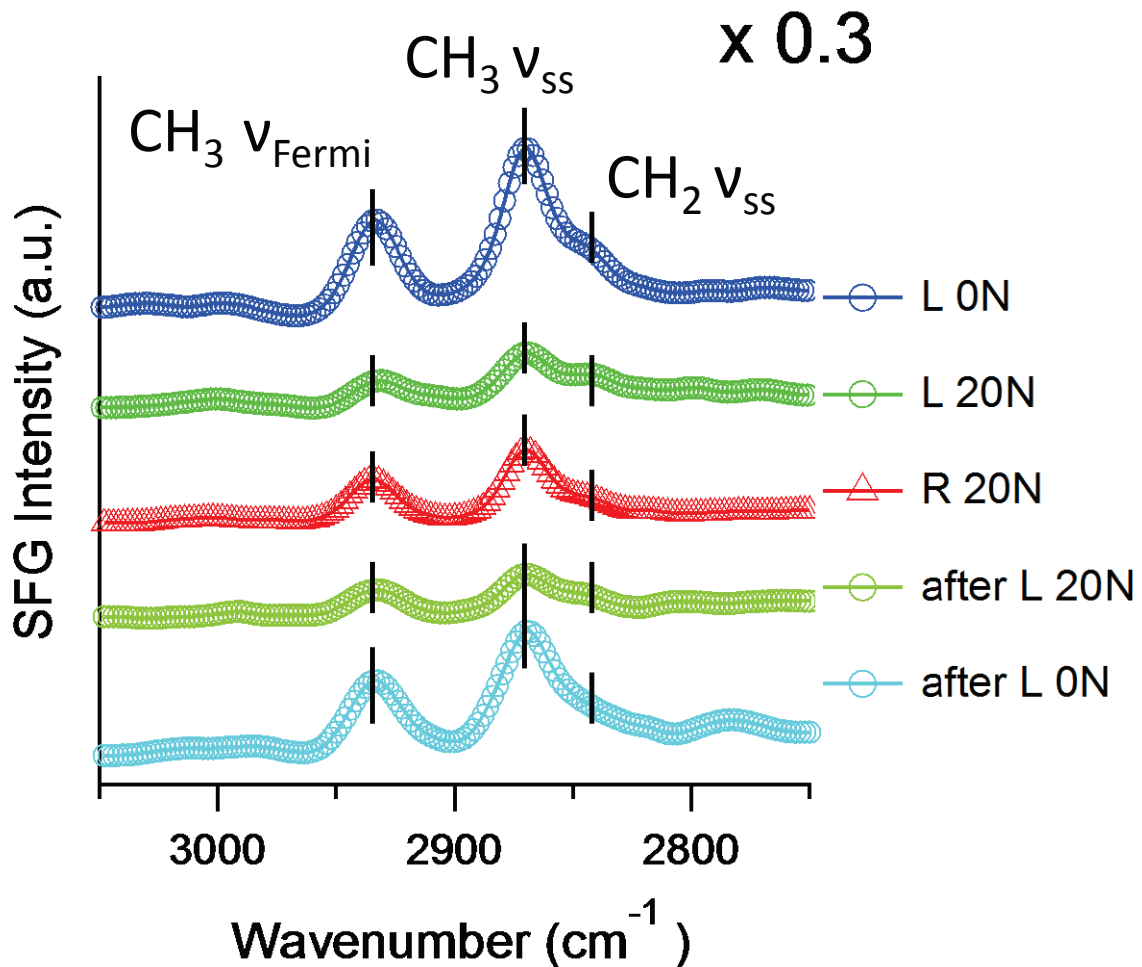


図 4-7 軸受鋼球表面における n-ヘキサデカン-d₃₄+ステアリン酸の静的条件，静的負荷条件，動的条件下における SFG スペクトル

4. 4 節 考察

ここではまず、n-ヘキサデカンのみ界面構造について考察する。静的無負荷条件では 2840cm^{-1} の CH_2 の対称伸縮振動, 2870cm^{-1} の CH_3 の対称伸縮振動のピークが観測されたことから、サファイヤ界面においてゴーシュ欠陥を含む構造をしていると考えられる。荷重を負荷するとこれらのピークが消失した。その後、動的条件に移行してもピークは現れなかった。これらのピークの消失については3つの可能性が考えられる。1つ目の可能性は、サファイヤディスク-鋼球表面間において、n-ヘキサデカンがランダムな構造をとり、明確な界面を形成しなかった。2つ目は、サファイヤ-鋼球表面間においてn-ヘキサデカンが密閉されることでゴーシュ欠陥などの構造欠陥を含まないオールトランス構造を取った。3つ目は、荷重の負荷によりサファイヤディスクと鋼球表面間に存在していたn-ヘキサデカン分子が接触面外に排出されてしまった。これらの可能性について次に考察する。1つ目の可能性について、 2.2GPa の高面圧条件下における2面間においては、n-ヘキサデカンが十分な厚みの流体膜を保持できるとは考えにくい。そのため、2面間にn-ヘキサデカンが存在すると仮定した場合においても、n-ヘキサデカンは液体バルクのようなランダムな状態ではないと考えられる。2つ目の可能性について、もし2面間のn-ヘキサデカンが荷重負荷によってオールトランス構造をとっているとすると、せん断がかかった場合に、せん断方向への配向やゴーシュ欠陥の導入が予想される。しかしながら、そのような傾向は動的過程において観測されていない。そのため、荷重負荷条件ならび動的条件においてオールトランス構造をとっていると考えるのは考えにくい。3つ目の可能性について考察する。n-ヘキサデカンはサファイヤ表面ならびに鋼球表面において物理吸着する。物理吸着膜は 2.2GPa の高い圧力を十分に担保できず、破断してしまうと予想される。そのため、n-ヘキサデカンは接触面外へ排出されてしまう可能性が十分に考えられる。このことは、同様のしゅう動条件で膜厚計測を行っている中野らの結果(図4-8)において、n-ヘキサデカンのみの場合には潤滑油膜がほぼ厚みを持たないことと一致する[1]。以上から、荷重の負荷によりサファイヤディスクと鋼球表面間に存在していたn-ヘキサデカン分子が接触面外に排出されてしまったと考えられる。

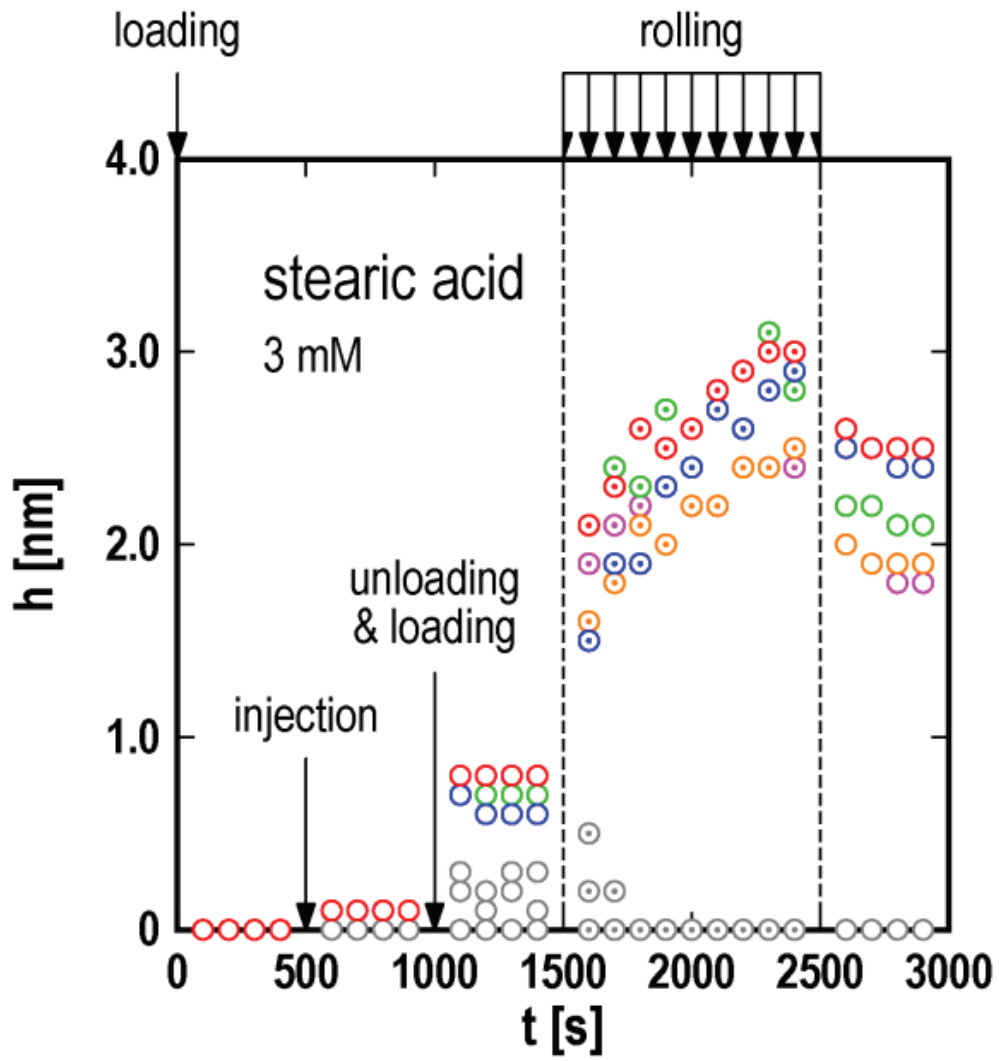


図 4-8 ヘキサデカン (gray), ヘキサデカン+ステアリン酸 (color) 潤滑膜厚の変化[1]

動的条件に移行しても SFG スペクトルにピークは現れなかった。このことから、n-ヘキサデカンのみの場合ではしゅう動中においても摩擦界面に n-ヘキサデカン分子は明確な界面構造を形成していないと考えられる。しゅう動を止めると、 2840cm^{-1} の CH_2 の対称伸縮振動、 2870cm^{-1} の CH_3 の対称伸縮振動のピークが再び観測された。このことから、しゅう動により摩擦界面には n-ヘキサデカンは多少供給されてはいたが、摩擦中では明確な界面は作らず、しゅう動を止めることにより 2 面間にそれらの分子が取り残され、密閉されることでゴーシュ欠陥を含む界面構造を形成していると考えられる。除荷すると無負荷と同様の SFG スペクトルが得られたことから、サファイヤ表面における n-ヘキサデカンの界面構造はしゅう動前後では変わらないことが示された。

次に n-ヘキサデカンにステアリン酸を添加した場合の界面構造について考察する。静的無負荷条件では、n-ヘキサデカン- d_{34} +ステアリン酸では、 2840cm^{-1} の CH_2 の対称伸縮振動、 2870cm^{-1} の CH_3 の対称伸縮振動、 2940cm^{-1} の CH_3 のフェルミ共鳴振動の強いピークがそれぞれ観測された。このことから、サファイヤディスク上においてステアリン酸が吸着膜を形成しているが、ゴーシュ欠陥を含むような構造であることが考えられる。n-ヘキサデカン+ステアリン酸- d_{35} ではピークが観測されなかったことから、ステアリン酸吸着膜上において、第 3 章における石英表面と同様に n-ヘキサデカン分子がオールトランス構造で配列しているものと考えられる。

荷重負荷条件では、n-ヘキサデカン- d_{34} +ステアリン酸の場合に、 2840cm^{-1} の CH_2 の対称伸縮振動、 2870cm^{-1} の CH_3 の対称伸縮振動、 2940cm^{-1} の CH_3 のフェルミ共鳴振動のピーク強度が小さくなった。このピーク強度の減少は、荷重を負荷したことによりサファイヤ表面のステアリン酸吸着膜のほかに、鋼球表面のステアリン酸吸着膜も検出し、それらの SFG 信号が互いに打消しあってしまったためと考えられる。ピーク強度が完全にゼロとならない理由としては、サファイヤ表面と鋼材表面に吸着するステアリン酸の密度が異なるため、完全に SFG 信号が打ち消し合わず密度の高い方の余剰分の SFG 信号が検出されたと考えられる。そのため、荷重負荷されている条件下では、SFG スペクトルの全体的な信号強度から界面構造について解析することは難しい。そこで、ここではピーク強度比による評価を行う。2 面間における界面構造について考えると、ステアリン酸吸着膜がオールトランス構造で存在した場合、メチル基のみが界面に存在することになる。一方、荷重負荷によりステアリン酸膜中にゴーシュ欠陥が導入される、あるいは動的過程において主鎖がせん断方向に配向させられるとメチレン基が界面に存在することとなる。そのため、メチル基由来の CH_3 ピークに対してメチレン基由来の CH_2 ピークがどれだけ多く存在しているかを指標とすれば、2 面間におけるステアリン酸吸着膜の界面構造について考察が可能である。表 4-1 は n-ヘキサデカン- d_{34} +ステアリン酸の場合の、 2840cm^{-1} の CH_2 の対称伸縮振動と 2870cm^{-1} の CH_3 の対称伸縮振動のピークの強度比を算出したもので、値が大きい程メチレン基が多いことを表す。

表 4-1 n-ヘキサデカン-d₃₄+ステアリン酸の SFG スペクトル
 におけるピーク強度比 (CH₂ 対称伸縮振動 / CH₃ 対称伸縮振動)

		L 0N	L 20N	R 20N	after L 20N	after L 0N
Peak intensity	CH ₂ -ss	0.350	0.200	0.138	0.124	0.271
	CH ₃ -ss	1.207	0.380	0.548	0.284	0.892
Peak intensity ratio	(CH ₂ -ss / CH ₃ -ss)	0.290	0.527	0.252	0.437	0.303

表 4-1 の結果から、静的無負荷条件よりも負荷条件の方が CH₂/CH₃ の値が大きく、メチレン基が多く損算していることがわかる。荷重負荷によっては、メチレン基に配向性がないと予想される。そのため、オールトランス構造を規則的な配列とした場合に、このような荷重負荷によるメチレン基構造の増加は界面がゴーシュ欠陥構造の多い乱雑な状態になっていると考えられる。一方、n-ヘキサデカン+ステアリン酸-d₃₅ では、2840cm⁻¹ の CH₂ の対称伸縮振動、2870 cm⁻¹ の CH₃ の対称伸縮振動のピークが観測された。これは、ステアリン酸上に配列していた n-ヘキサデカン分子が、サファイヤディスク、鋼球表面に吸着したステアリン酸同士に挟まれ、密閉された状態となり、ゴーシュ欠陥を含むような界面構造をしていると考えられる。

動的条件下においては、n-ヘキサデカン-d₃₄+ステアリン酸では、表 4-1 の結果から CH₂/CH₃ の値が負荷条件に比べ小さくなる。つまり、荷重負荷状態からせん断が加わりことにより、ゴーシュ欠陥構造が界面において減少していることがわかる。これは、ステアリン酸吸着膜がしゅう動によってせん断方向に配列させられたためと考えられる。n-ヘキサデカン+ステアリン酸-d₃₅ では、負荷条件で観測されていた 2840cm⁻¹ の CH₂ の対称伸縮振動、2870 cm⁻¹ の CH₃ の対称伸縮振動のピークが消失した。これは、しゅう動により n-ヘキサデカン分子が摩擦界面外に排出されたためと考えられる。

その後、しゅう動を止めると、n-ヘキサデカン-d₃₄+ステアリン酸では、CH₂/CH₃ の値が再び大きくなり、しゅう動前の負荷条件時とほぼ同程度のピーク強度比となった。このことから、しゅう動によるステアリン酸吸着膜の配列はしゅう動中においてのみ生じるものであることがわかる。しかしながら、n-ヘキサデカン+ステアリン酸-d₃₅ ではピークが観測されず、しゅう動により排出された n-ヘキサデカン分子は、しゅう動を止めた場合では排出されたままサファイヤディスク、鋼球表面に吸着したステアリン酸の間に戻らないことがわかった。

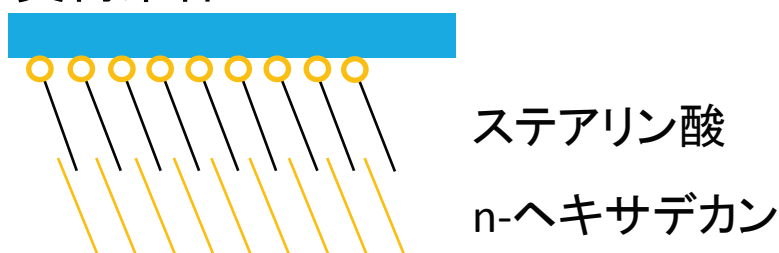
除荷すると、n-ヘキサデカン-d₃₄+ステアリン酸では、CH₂/CH₃ の値がしゅう動前の静的無負荷状態と同程度まで大きくなり、n-ヘキサデカン+ステアリン酸-d₃₅ では、ピークが観測されなかった。このことから、しゅう動前の静的無負荷条件と同様の界面構造をとっていると考えられる。ステアリン酸を添加した n-ヘキサデカンの場合の界面におけるモデル図を図 4-9 に示す。

これらの結果から、第 3 章における無水石英プリズム-サファイヤディスクのしゅう動における n-ドデカン+ステアリン酸の場合のような、ステアリン酸吸着膜が基油成分のしゅう動方向への配向を促す傾向が観測されなかった。この理由として面圧の大きさが影響していると考えられる。プリズムの系では面圧が 6.3kPa であるのに対し、今回の鋼球の系では面圧が 2.2GPa と非常に大きい。そのため、プリズムの系ではプリズムとディスクの間に潤

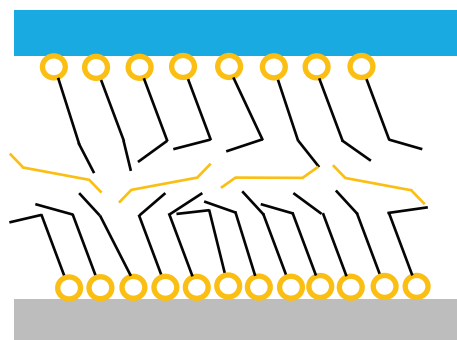
滑剤のバルクとしての液体層が存在する状態であったのに対し、鋼球の系では面圧の高さから十分な液膜をしゅう動中に形成できなかつたと考えられる。

本章における結果から、高面圧条件下においては、ステアリン酸吸着膜は固体ライクな振る舞いであることが確認され、従来言われている通り、2面間の直接接触を防ぐことで摩擦を下げていると考えられる。加えて、今回の系について新たな知見として、高面圧状態下においては、静的状態に比べ、動的状態ではステアリン酸分子吸着膜が配列し、明確な界面を形成することが新たに明らかとなった。この結果は、図4-8における中野らの膜厚計測の結果における、しゅう動中に潤滑膜厚が増加する傾向と対応していると考えられる。

静的無負荷条件



静的負荷条件



動的条件

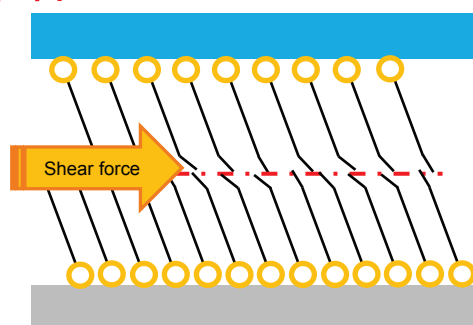


図4-9 ステアリン酸を添加した n-ヘキサデカンの場合の界面モデル

4. 5 節 結言

本章では、実用材である SUJ2 表面におけるステアリン酸分子吸着膜の摩擦界面における挙動を SFG その場観察装置を用いて調査した。

n-ヘキサデカンのみの場合には、静的無負荷条件においては、サファイヤ界面においてゴーシュ欠陥を含む構造をしていると考えられる。その後、荷重を負荷すると、荷重負荷により n-ヘキサデカン分子がほとんどサファイヤディスク-鋼球表面間から排出される。その後、動的条件に移行しても明確な界面構造を形成しないことがわかった。

n-ヘキサデカンにステアリン酸を添加した場合には、静的無負荷条件では、サファイヤディスク上においてステアリン酸が吸着膜を形成しているが、ゴーシュ欠陥を含むような構造であることが考えられる。また、ステアリン酸吸着膜上の n-ヘキサデカン分子がオールトランス構造で配列する。その後、荷重を負荷すると、ステアリン酸吸着膜のゴーシュ欠陥が増加することでステアリン酸末端の界面が乱雑になる。このとき、ステアリン酸上に配列していた n-ヘキサデカン分子は、サファイヤディスク、鋼球表面に吸着したステアリン酸同士に挟まれ、密閉された状態となり、ゴーシュ欠陥を含むような界面構造をしていると考えられる。しゅう動させた場合、ステアリン酸吸着膜はしゅう動によって配列するが、n-ヘキサデカン分子は摩擦界面外に排出される。その後、しゅう動を止めると、ステアリン酸を添加した n-ヘキサデカン-d₃₄ の SFG スペクトルがしゅう動前と同様の状態になったことから、ステアリン酸吸着膜の配列はしゅう動中においてのみ生じるものであることがわかった。しかしながら、n-ヘキサデカン分子は、しゅう動を止めた場合では排出されたままサファイヤディスク、鋼球表面に吸着したステアリン酸の間に戻らないことがわかった。除荷すると、ステアリン酸分子吸着膜、ならびに n-ヘキサデカンはしゅう動前の静的無負荷条件と同様の界面構造をとっていると考えられる。

以上のことから、高面圧状態下においては、静的状態に比べ、動的状態ではステアリン酸分子吸着膜が配列し、明確な界面を形成することが新たに明らかとなった。

参考文献

- 1) Nakano, K., Tadokoro and C., Nihira, T., Proceedings of 2014 STLE Annual Meeting & Exhibition, (2014)
- 2) Ye, S., Noda, H., Nishida, T., Morita, S. and Osawa, M., Cd²⁺-Induced Interfacial Structural Changes of Langmuir–Blodgett Films of Stearic Acid on Solid Substrates: A Sum Frequency Generation Study, *Langmuir*, Vol. 20, (2004), pp.357–365.
- 3) Colthup, N. B., Daly, L. H. and Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (1990), Elsevier Science: San Diego, CA.
- 4) Zhang, L., Liu, W., Shen, Y. R., Cahill, D. G., Competitive Molecular Adsorption at Liquid/Solid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, (2007), pp.2069-2076.
- 5) Beattie, D. A., Haydock, S. and Bain, C. D., A Comparative Study of Confined Organic Monolayers by Raman Scattering and Sum-Frequency Spectroscopy, *Vib. Spectrosc.*, Vol. 24, (2000), pp.109-123.
- 6) Berg, O. and Klenerman, D., Vibrational Spectroscopy of Mechanically Compressed Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, (2003), pp.5493-5500.
- 7) Meltzer, C., Paul, J., Dietrich, H., Jä Ger, C.M., Clark, T., Zahn, D., Braunschweig, B. and Peukert, W., Indentation and Self-Healing Mechanisms of a Self-Assembled Monolayer - A Combined Experimental and Modeling Study, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 30 (2014), pp.10718-10727.
- 8) Ghalgaoui, A., Shimizu, R., Hosseinpour, S., Lvarez –Asencio, R. Á, Mckee, C., Johnson, C. M. and Rutland, M. W., Monolayer Study by VSFS: In Situ Response to Compression and Shear in a Contact, *Langmuir*, Vol. 30, No. 11 (2014), pp.3075-3085.

第5章 分子吸着膜による潤滑メカニズムの考察

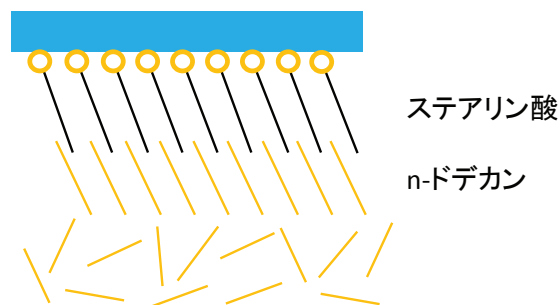
一般に油性剤分子吸着膜による摩擦低減効果は、しゅう動する2面間の直接接触を防ぐことで摩擦を低減すると言われている。しかしながら、第3章における実験から、流体膜が保持されるような低面圧の穏やかなしゅう動条件では、従来報告されている油性剤の潤滑メカニズムとは異なる界面現象が観測された。

第3章の結果から、*n*-ドデカン分子は静的条件下においてステアリン酸分子吸着膜上でオールトランスに近いきれいな配列をした。一方、動的条件下におけるステアリン酸分子吸着膜上の*n*-ドデカン分子が形成する界面構造は、静的条件下におけるものとは大きく異なり、潤滑油バルク側がせん断応力によって曲げられることで、メチレン基の界面を形成した。しゅう動方向を変化させた実験結果から、ステアリン酸分子吸着膜上のドデカン分子はしゅう動方向に沿った配列構造を示した。このとき、ステアリン酸吸着膜の末端基もせん断応力による影響を受け、ステアリン酸吸着膜内のゴーシュ欠陥が増加した。しかしながら、ステアリン酸吸着膜上の*n*-ドデカンほどの顕著な変化は生じず、しゅう動方向に対する依存性のある配列構造も示さなかった。

図5-1に低面圧条件下における摩擦界面のモデル図を示す。このように、流体膜が保持されるような実験条件では、ステアリン酸吸着膜自体はせん断応力により大きな影響は受けないが、ステアリン酸吸着膜上のドデカン分子がせん断方向に沿ってメチレン基の明確な界面を形成することが明らかになった。このような基油のしゅう動方向への配向は、表面近傍における流体抵抗（曾田らの式(1.2)における流体潤滑油膜のせん断強さ）を減らし、摩擦低減に寄与していると考えられる。

負荷条件 (6.3kPa)

静的条件



動的条件

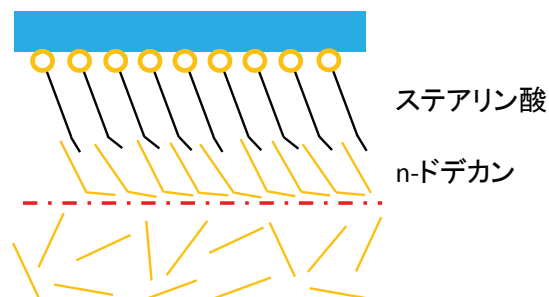


図5-1 低面圧条件下における摩擦界面モデル

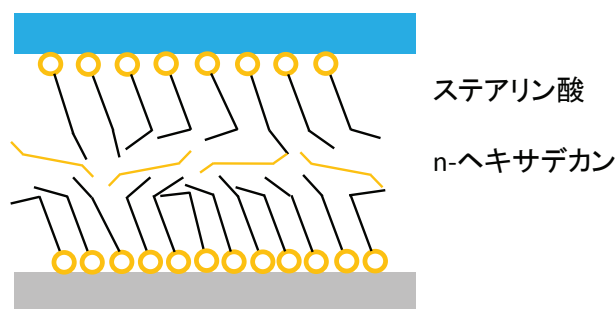
第4章では、第3章に比べて高面圧な条件で実験を行った。第4章の結果から、静的無負荷条件において、ステアリン酸吸着膜上のn-ヘキサデカン分子はオールトランス構造で配列した。荷重負荷状態では、ステアリン酸吸着膜内のゴーシュ欠陥が増加し、ステアリン酸末端の界面が乱雑となった。このとき、ステアリン酸吸着膜上に配列していたn-ヘキサデカン分子は、2面間のステアリン酸吸着膜に挟まれ、密閉状態となり、ゴーシュ欠陥を含む界面構造を示した。

動的条件下では、ステアリン酸吸着膜はしゅう動によってゴーシュ欠陥構造が減少し、オールトランスに近い配列構造となった。ステアリン酸吸着膜間のn-ヘキサデカン分子はしゅう動により摩擦界面の外に排出された。

図5-2に高面圧条件下における摩擦界面のモデル図を示す。ステアリン酸分子吸着膜は圧力場においてゴーシュ欠陥の多い乱れた界面を形成するが、せん断場においてはそれらがオールトランスに近い配列をすることが明らかとなった。これはつまり、分子吸着膜同士がこすれ合う形でせん断応力を担っており、分子吸着膜がラビングされる形でせん断方向へ整列させられていると考えられる。このように、高面圧条件下では、低面圧条件下で生じた分子吸着膜上の基油分子がしゅう動方向へ配向する現象は観測されず、分子吸着膜自体がせん断応力に対する応答を示すことが明らかとなった。固体接触部のせん断強さは分子膜のせん断強さよりも一般的に大きく、分子吸着膜は曾田らの式(1.2)における固体接触領域の面積割合 α を小さくすることで摩擦を下げる役割を果たす。第4章の結果は、まさにその分子膜が固体接触を防いでいる状態を観測したものと考えられる。

負荷条件 (2.2GPa)

静的条件



動的条件

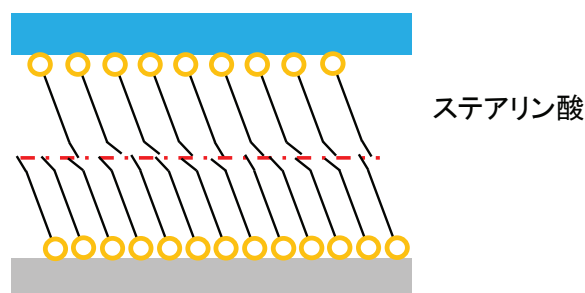


図5-2 高面圧条件下における摩擦界面モデル

以上のことから、ステアリン酸分子吸着膜の摩擦低減機構は、従来報告されているような2面間の直接接触を防ぐ役割に加え、ステアリン酸吸着膜上の基油成分の流体抵抗を減らす役割があることが新たに明らかとなった。境界-混合潤滑領域における固体接触部同士のせん断強さ、分子吸着膜のせん断強さ、流体膜のせん断強さのそれぞれの寄与は、摩擦条件によって異なる。従来の分子吸着膜の潤滑理論では前者2つのみが考慮されるが、流体膜のせん断強さについてはあまり議論されていない。今回、分子吸着膜が基油成分の流れを作る効果が明らかとなり、流体膜のせん断強さが大きく影響するような緩やかなしゅう動条件では、この効果について考慮する必要があることが示された。

本研究により、ステアリン酸分子吸着膜の第3章の低面圧ならびに第4章の高面圧の摩擦条件下における潤滑メカニズムを明らかとした。本観察手法によって得られた分子吸着膜の摩擦低減メカニズムをより詳細かつ正確に理解するために、いくつか課題がある。

接触面圧の違いから異なる界面現象が観測されているが、接触面圧がどの程度の大きさになると界面現象が切り替わるのか、あるいは今回観測されている現象の中間状態があるのか、などについては明らかになっていない。そのため、第3章ならびに第4章におけるそれぞれの試験系において、荷重、速度などのしゅう動条件を変化させた試験を行うことで、潤滑状態と摩擦界面における分子状態の対応がより明確なものとなると考えられる。

ステアリン酸吸着膜上のn-ドデカン分子がせん断方向へ配向する現象は、流体膜が十分保持されるしゅう動条件であったことが大きな要因であると考えられる。そのため、潤滑膜の厚さを測定できるような機構を組み込み、潤滑膜の厚さと分子吸着膜上の基油成分の配向がどのような関係にあるかを確認することで、分子吸着膜上の基油成分がせん断方向へ配向する現象についてのより詳細な理解ができるものと考えられる。

本研究では、測定対象とする分子吸着膜はステアリン酸のみであった。曲鎖構造を持つオレイン酸などを用いると、末端基が配向しやすくなることや、立体障害のため分子吸着膜が密な構造を形成しにくくなることが予想される。このようなオレイン酸の分子吸着膜構造は、その上に配列する基油成分の構造にも影響を与えると予想される。また、側鎖を持つ基油を用いると、立体障害のために分子吸着膜上において基油成分が配列構造を形成しにくくなると予想される。以上に示したような、分子吸着膜上の基油の配列構造の違いは動的条件下における基油成分のせん断方向への配向にも影響をもたらすことが考えられ、緩やかなしゅう動条件では摩擦係数に大きな影響を与えると予想される。このように、異なる油性剤、基油を使用することで変化する界面現象と摩擦係数を対応付けることで、より詳細な潤滑メカニズムの解明に繋がると考えられる。

SFG分光分析では、測定している界面の空間的な平均情報を取得しており、分子吸着膜の密度や表面上での2次元分布、表面垂直方向の層構造の順序など、空間的な情報を得ることができない。今回得られた摩擦界面モデルにおいて、ステアリン酸吸着膜上のn-ドデカンが単分子層なのかあるいは多分子層なのか、ステアリン酸吸着膜とn-ドデカンの末端同士がインターディジティッド構造をとっているのかについては確認する必要がある。そのため、原子間力顕微鏡 (AFM) などを用いて、表面における分子吸着膜の分子構造の空間的な情報を確かめ、相補的に解釈を行うことで、より信頼性の高い界面モデルを考察することができると思われる。

以上に示した課題をこなすことによって、これまで未解明であった摩擦界面における詳細な分子の挙動が明らかとなり、分子吸着膜の摩擦低減メカニズムについてより一層の理解が深まるものと期待できる。

第6章 総括

第1章では、トライボロジー分野における分子吸着膜に関するこれまでの研究についてまとめ、分子吸着膜の潤滑メカニズム解明のために和周波発生 (SFG) 分光分析が有効であることを示した。トライボロジーに関連する SFG 分析手法の適用例を紹介し、しゅう動中におけるその場観察の重要性と可能性を示した。

第2章では、SFG 分光分析の理論および分子配向解析方法を踏まえ、その場観察への SFG 分光分析の適用を提案した。準備実験として、イオン液体を対象とする SFG 測定を行い、界面の分子配向と摩擦特性に相関があることを明らかとし、その場観察における分子配向解析の重要性を示した。一連の予備的実験をもとに、摩擦界面における分子配向解析を目的とした SFG その場観察装置の課題と解決策について論じるとともに、開発したその場観察システムの概要について説明した。

第3章では、ステアリン酸を添加した n-ドデカンについて、無水石英プリズム表面との摩擦界面における分子挙動をその場観察を行った。SFG その場観察より、ステアリン酸吸着膜上の基油分子がせん断場においてしゅう動方向に配列構造を形成することを初めて明らかにした。この分子吸着膜の基油流れを促す作用は、流体抵抗を下げる効果により摩擦低減に寄与すると考えられる。以上より、油性剤分子吸着膜の潤滑メカニズムに関する新たな知見とともに、SFG 分光分析による摩擦界面その場観察の有用性を示した。

第4章では、SUJ2 鋼球とサファイヤディスク平面との接触におけるステアリン酸吸着膜の摩擦界面その場観察を行った。高面圧条件では、第3章の低面圧条件で観測された分子吸着膜上の基油分子のせん断方向への配列は観測されなかった。ステアリン酸分子吸着膜は圧力場においてはゴーシュ欠陥の多い乱れた界面を形成するが、せん断場においてはそれらがオールトランスに近い配列構造をとることを明らかとした。このステアリン酸分子吸着膜の配列は、分子吸着膜同士の接触面にせん断応力が加わり、分子吸着膜がしゅう動方向へラビングされるために生じるものと考察した。

第5章では、低面圧条件および高面圧条件における SFG その場観察の結果から分子吸着膜の潤滑メカニズムについて考察し、潤滑メカニズムをより詳細かつ正確に理解するための課題について議論した。

第6章では、第1章から第5章までの各章についての概要を記述し、本論文の総括とした。

本研究では、SFG 分光分析を摩擦界面のその場観察に応用し、初めて動的条件下の摩擦界面における分子吸着膜の振る舞いを観測することに成功した。これにより、動的条件下において特有な新たな界面分子挙動を明らかにした。本観察手法は、摩擦界面における分子の振る舞いと摩擦特性の関係解明に重要な知見を与えるもので、しゅう動条件に適した添加剤の開発などの潤滑技術の向上に貢献するものと考えられる。

謝辞

本研究は、東京理科大学 佐々木信也教授のご指導を賜ることで博士論文としてまとめることができました。佐々木信也教授には深く感謝致します。そして、河合武司教授、近藤行成教授、酒井秀樹教授、野口昭治教授、由井宏治教授、山本誠教授、荒井正行教授には、有益な御討論と御教示を賜りましたことを、厚く御礼を申し上げます。

本研究は国立研究開発法人 産業技術総合研究所にて実施されました。産業技術総合研究所の三宅晃司研究グループ長には、本研究の遂行に当たり、熱心な御指導、御鞭撻を賜りましたことを心から感謝致します。中野美紀主任研究員には、実験を進めるに当たり、多くの御協力を頂きましたことを感謝致します。

本研究の実施に際し、横浜国立大学 中野健教授、埼玉大学 田所千治助教には、多くの御協力と御意見を賜りました。深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、有益な御助言、御協力を頂いた、一関工業高等専門学校 滝渡幸治助教、大同大学 坪井涼准教授、東京理科大学 平田祐樹助教、そして東京理科大学 佐々木研究室の皆様、産業技術総合研究所 製造技術研究部門 表面機能デザイン研究グループ、トライボロジー研究グループの皆様に感謝致します。

研究業績

○原著論文・解説

- 1) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: Effect of Molecular Orientation Angle of Imidazolium Ring on Frictional Properties of Imidazolium-based Ionic Liquid, *Langmuir*, 30,27(2014), pp.8078-8084.
- 2) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: 分光学的手法を用いたイオン液体による腐食摩耗および潤滑メカニズム解明に関する研究, *表面科学*, 35,8(2014), pp.443-448.
- 3) S. Kawada, S. Watanabe, Y. Kondo, R. Tsuboi, S. Sasaki: Tribochemical Reactions of Ionic Liquids Under Vacuum Conditions, *Tribology Letters*, 54,3(2014),pp.309-315.
- 4) S. Watanabe, T. Koyama, Y. Kondo, K. Miyake, M. Nakano, S. Sasaki, R. Tsuboi: Effects of Mixing Two Ionic Liquids on Tribological Behavior of Bearing Steel, *Surfactant in Tribology Vol.4*, (2014),pp.217-238.
- 5) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, C. Tadokoro, S. Sasaki: Vibrational Spectroscopic Study on Lubrication and Corrosive Wear Mechanisms of Imidazolium Based Ionic Liquids, *Ionic Liquids - Current State of the Art*, S. Handy, InTech, Rijeka (2015).
- 6) H. Okubo, S. Watanabe, C. Tadokoro, S. Sasaki: Effects of Concentration of Zinc Dialkyldithiophosphate on the Tribological Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films in Presence of Organic Friction Modifiers, *Tribology International*, 94,(2016), pp.446-457.
- 7) H. Okubo, S. Watanabe, C. Tadokoro, S. Sasaki: Effects of Structure of Zinc Dialkyldithiophosphates on Tribological Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Film under Boundary Lubrication, *Tribology International*, 98,(2016), pp.26-40.
- 8) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, S. Sasaki; Analysis of the interfacial molecular behavior of a lubrication film of n-dodecane containing stearic acid under lubricating conditions by sum frequency generation spectroscopy, *Langmuir*, 32,51(2016), pp.13649-13656.
- 9) 渡部 誠也, 三宅 晃司, 佐々木 信也: トライボロジーにおける和周波発生分光分析, *トライボロジスト*, 62,2(2017), pp.79-86.

○国際学会発表(発表者のもののみ抜粋)

- 1) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: Relationship between Interfacial structures of imidazolium based ionic liquids and frictional properties, 20th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS 2014), Coimbra, Portugal. (2014.6.24) **poster presentation**.
- 2) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: Molecular behavior of water mixed with ionic liquid at ferrous material surface, *The 7th International*

Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Japan. (2014.9.4) **poster presentation.**

- 3) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, S. Kawada, C. Tadokoro, S. Sasaki: Effect of water mixed with ionic liquid on corrosive wear, 20th International Conference on Wear of Materials 2015, Toronto, Canada. (2015.4.15) **poster presentation.**
- 4) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, S. Kawada, C. Tadokoro, S. Sasaki: In-situ Observation on Molecular Behavior of Oiliness Additives at Friction Interface, International Tribology Conference 2015, Tokyo, Japan (2015.9.16) **poster presentation.**
- 5) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, C. Tadokoro, S. Sasaki: In-situ Observation on Molecular Behavior of Oiliness Additives at Friction Interface, International Tribology Conference 2015, Tokyo, Japan (2015.9.17) **oral presentation.**
- 6) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, S. Kawada, C. Tadokoro, S. Sasaki: Dynamic observation of ionic liquids at friction interface by Sum-frequency generation spectroscopy, ASIL7 7th Australian Symposium on Ionic Liquids, Newcastle, Australia (2016.5.23) **oral presentation.**

○国内学会発表(発表者のもののみ抜粋)

- 1) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: イオン液体の SAM 膜表面における分子配向と摩擦特性の関係—和周波発生分光による界面分子配向解析—, トライボロジー会議 2014 春 東京 (2014.5.19) **口頭発表.**
- 2) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 田所 千治, 佐々木 信也: 和周波発生分光を用いた摺動界面その場観察手法の開発, トライボロジー会議 2015 春 姫路 (2015.5.28) **口頭発表.**
- 3) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 田所 千治, 佐々木 信也: 和周波発生分光法による摩擦界面における油性剤由来分子吸着膜のその場観察, 第 35 回表面科学学術講演会 (2015.12.2) **口頭発表.**
- 4) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 佐々木 信也: 和周波発生分光を用いた摺動界面におけるステアリン酸分子吸着膜のその場観察, トライボロジー会議 2016 秋 新潟 (2016.10.12) **口頭発表.**

○受賞

- 1) Taiho Encouraging Award for Young Tribologists (International Tribology Conference 2015) "In-situ Analysis of Friction Interface using Sum Frequency Generation Spectroscopy"(国際学会発表 4)にて)

博士後期課程在籍前

○原著論文・解説

- 1) S. Watanabe, K. Takiwatari, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: Molecular Behavior of Room-temperature Ionic Liquids under Lubricating Condition, *Tribology Letters*, 51,2(2013), pp.227-234.
- 2) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也:イミダゾリウム系イオン液体の腐食摩耗に対する水の影響, 日本機械学会論文集C編 79,805(2013), pp.3272-3284.

○国際学会発表

- 1) S. Watanabe, K. Takiwatari, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: Molecular Behavior of Room-temperature Ionic Liquids under Lubricating Condition, NordTrib 2012 - 15th Nordic Symposium on Tribology, Trondheim, Norway. (2012.6.14) **oral presentation.**
- 2) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: How does the water mixed with Ionic Liquids behave under lubricating condition?, 40th Leeds-Lyon Symposium on Tribology & Tribochemistry Forum 2013, Lyon, France. (2013.9.5) **oral presentation.**
- 3) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, S. Sasaki: The Effect of Surface Conformation of Imidazolium-based Ionic Liquids on Friction Property, 5th World Tribology Congress (WTC 2013), Torino, Italy. (2013.9.11) **oral presentation.**

○国内学会発表(発表者のもののみ抜粋)

- 1) 渡部 誠也, 滝渡 幸治, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: 材料表面と潤滑剤・添加剤分子の相互作用と摩擦特性 -せん断場における分子挙動のその場観察手法を用いた解析-, 日本機械学会 関東学生会第51回学生員卒業研究発表講演会 (2012.3.9) **口頭発表.**
- 2) 渡部 誠也, 滝渡 幸治, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: イオン液体のトライボケミカル反応における水の影響, 第12回 日本機械学会 機素潤滑設計部門講演会 (2012.4.24) **口頭発表.**
- 3) 渡部 誠也, 滝渡 幸治, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: 摩擦面におけるイミダゾリウム系イオン液体分子挙動のその場観察, トライボロジー会議 2012 春 東京 (2012.5.15) **口頭発表.**
- 4) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: イオン液体-材料表面の水親和性が界面構造に及ぼす影響, トライボロジー会議 2012 秋 室蘭 (2012.9.18) **口頭発表.**
- 5) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: イオン液体の界面構造がトライボロジー特性に及ぼす影響, 第32回表面科学学術講演会 (2012.11.21) **口頭発表.**

- 6) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: イミダゾリウム系イオン液体のトライボケミカル反応に湿度が及ぼす影響, トライボロジー会議 2013 春 東京 (2013.5.20) 口頭発表.
- 7) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: イオン液体中に混和した水が鉄系材料の腐食摩耗に及ぼす影響, トライボロジー会議 2013 秋 福岡 (2013.10.25) 口頭発表.
- 8) 渡部 誠也, 中野 美紀, 三宅 晃司, 坪井 涼, 佐々木 信也: 親水性および疎水性表面におけるイオン液体の分子構造が摩擦特性に及ぼす影響, 第 33 回表面科学学術講演会 (2013.11.1) 口頭発表.

○受賞

- 1) Best Presentation Award (日本機械学会 関東学生会第 5 1 回学生員卒業研究発表講演会) "材料表面と潤滑剤・添加剤分子の相互作用と摩擦特性 -せん断場における分子挙動のその場観察手法を用いた解析-"(国内学会発表 1)にて)

付録 A 水—ステアリン酸系における摩擦界面の SFG その場観察

A. 1 節 諸言

表面の親/疎水性は、その界面における水の分子構造に大きな影響を与える。一般的には、親水表面において水は水和構造を形成し、疎水表面において水は界面における接触面積をできる限り小さくしようとする。これらの影響は潤滑中においても及び、疎水表面において界面の水は界面すべりを引き起こすことで摩擦を低減することが報告されている[1-4]。そこで本節では、表面の親疎水性が潤滑中の水の界面構造と摩擦特性に及ぼす影響を調査するために水および油性剤であるステアリン酸を添加した水を用いた潤滑の摩擦界面その場観察を行った。得られた結果から、親疎水表面における水の動的な分子挙動を考察する。

A. 2 節 実験装置ならびに実験方法

第 2 章で説明した SFG その場観察試験機を用いて、実験を行った。半円柱プリズム試験片には無水石英を、ディスクにはサファイヤを使用した。荷重は 2.5N (6.3kPa)、ディスク回転速度 0.4rpm (2.1mm/s) とした。SFG の測定条件として、可視光と赤外光の入射角はそれぞれ 68°と 60°であった。プリズムに入射させる可視光と赤外光の強度はそれぞれ ~50 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ と ~260 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ とした。偏光条件は ppp (SFG 光, 可視光, 赤外光) あるいは ssp で測定を行った。

基油に超純水 (比抵抗 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) を使用した。添加剤には、ステアリン酸 (free acid, high-purity grade >99%) を使用し、水に 3ppm (0.2 μM) 添加した。また、水由来の O-H 伸縮振動のブロードなピークにステアリン酸由来の C-H 伸縮振動ピークが埋もれてしまうため、それらのピークを切り分けることが困難である。そのため、これらのピークを切り分けるために水の代わりに重水を使用することで、O-H 伸縮振動を O-D 伸縮振動に移動させ、ステアリン酸由来の C-H 伸縮振動ピークが観測できるようにした。水と水にステアリン酸を添加した系では、水由来の O-H 伸縮振動を含む 2800~3800 cm^{-1} の領域で測定を行った。ステアリン酸の分子挙動を調べるために重水にステアリン酸を添加した系では、ステアリン酸由来の C-H 伸縮振動を含む 2800~3000 cm^{-1} の波数域で測定を行った。偏光条件は ppp (SFG, 可視, 赤外) とした。

A. 3 節 実験結果

図 A-1 は水と水にステアリン酸を添加した系の静的条件における SFG スペクトルである。3200 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} の O-H 伸縮振動ピークが観測された。これらのピークはそれぞれ、3 配位の liquid-like 構造 (OH(II)) と 4 配位の ice-like 構造 (OH(I)) に帰属される[5-16]。しかしながら、これらのピークの帰属に関して、Sovago らは O-H 対称伸縮振動モードが O-H 変角振動モードの倍音のフェルミ共鳴により、ピークが分けられた結果であると述べている[17-20]。また、二本柳らはヘテロダイン検出法 SFG 測定による位相情報を考慮し

た詳細な解析から、 3100cm^{-1} に界面近傍の強い水素結合のピーク (OH(x)), 3410cm^{-1} に liquid 構造の水のピーク (OH(0)) が存在し、 3200cm^{-1} と 3400cm^{-1} のピークは Sovago ら同様にフェルミによるピークの分裂であると結論づけている[20-23]. これらの議論は現在のところ決着はついていないが、 3400cm^{-1} 付近のピークは liquid 状態の水の構造を示し、 $3100\sim 3200\text{cm}^{-1}$ には ice-like 構造あるいは界面近傍の強い水素結合という強固な水の構造を示していると考えられる. 本研究では、界面の水分子の詳細な分子構造解析は避け、大まかに上記 2つの水の構造、すなわち高波数領域に観測される「liquid 状態の水の構造」と低波数領域に観測される「強固な水の構造」とに分けて議論を行う. 図 A-1 からは水の場合とステアリン酸を添加した場合とで、静的状態においては O-H 伸縮振動のピークに大きな差異は見られなかった. このことから、水が無水石英プリズム表面に作る構造と同様の構造状態をステアリン酸を添加した水の場合も形成していると考えられる.

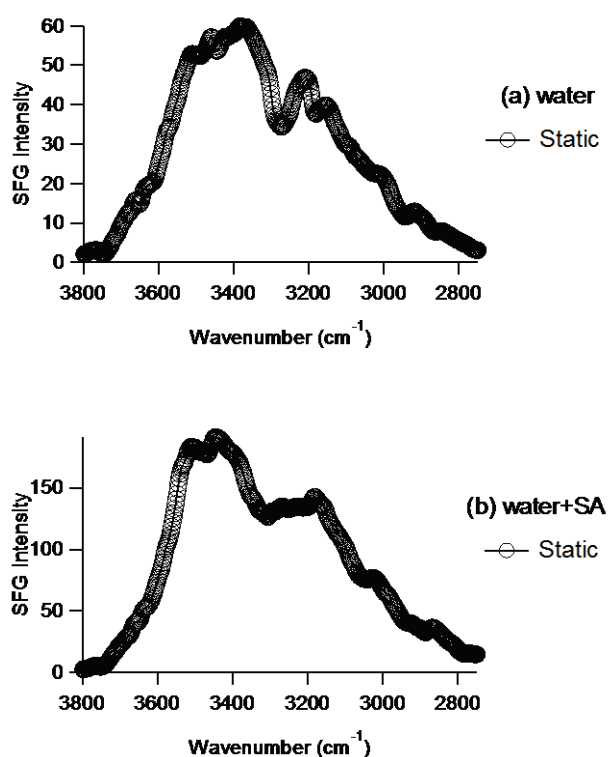


図 A-1 静的状態における(a)水と(b)水+ステアリン酸の $2800\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 波数域の SFG スペクトル

図 A-2 に重水にステアリン酸を添加した系の静的条件の SFG スペクトルを示す. 2940cm^{-1} と 2970cm^{-1} にそれぞれ CH_3 フェルミ共鳴振動と CH_3 非対称伸縮振動のピークが観測された[24,25]. このことから、ステアリン酸が無水石英プリズム表面に吸着していることが確認された.

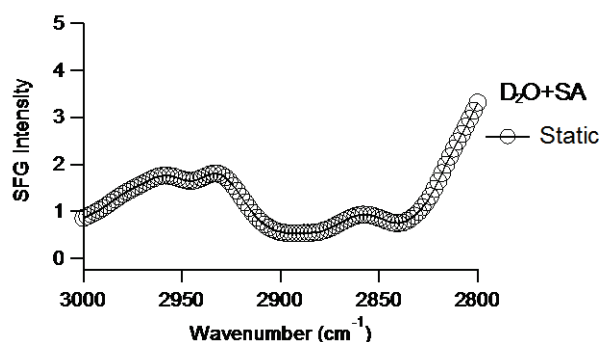


図 A-2 静的状態における重水+ステアリン酸の 2800–3000 cm^{-1} 波数域の SFG スペクトル

次に動的条件の結果について述べる．図 A-3 は水と水にステアリン酸を添加した系の動的条件下における SFG スペクトルである．水のみの場合には静的条件と同様のピーク形状が観測されたが，興味深いことに水にステアリン酸を添加した場合には 3100cm^{-1} の低波数ピークの強度が低く観測された．このことから，水にステアリン酸を添加した系では，動的条件下において界面における水の強固な構造が減少するということが示された．

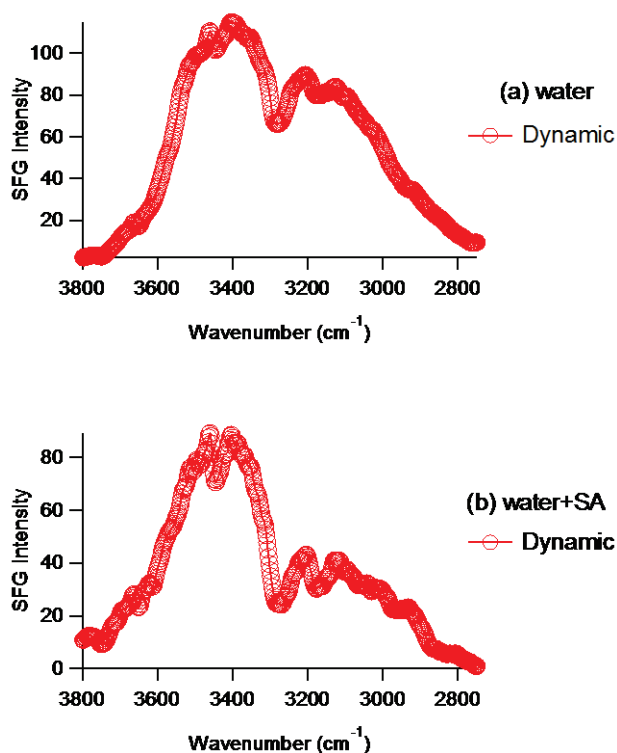


図 A-3 動的状態における(a)水と(b)水+ステアリン酸の 2800–3800 cm^{-1} 波数域の SFG スペクトル

図 A-4 に重水にステアリン酸を添加した系の動的条件の SFG スペクトルを示す静的条件に比べ， 2970cm^{-1} の CH_3 非対称伸縮振動のピーク強度が低下し， 2925cm^{-1} の CH_2 対称伸縮振動と 2840cm^{-1} に CH_2 対称伸縮振動のピークが新たに観測された．これは，ステア

リン酸吸着膜は摩擦界面において、せん断力によりメチル基の構造が乱され、ゴーシュ欠陥が導入されることで界面にメチレン基が出てきたものと考えられる。

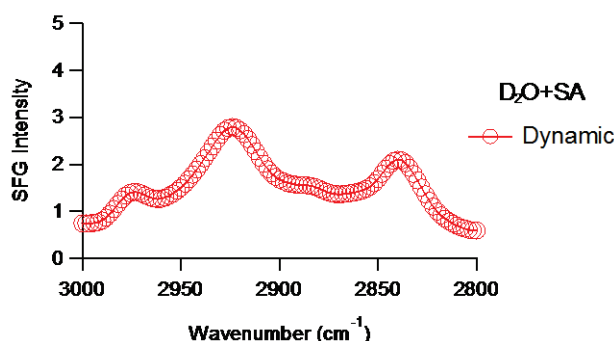


図 A-4 動的状態における重水+ステアリン酸の 2800–3000 cm⁻¹ 波数域の SFG スペクトル

また、摩擦係数については図 A-5 に示すように、300 分経過時点においてステアリン酸を添加した場合には 0.09 と水のみ の 0.20 よりも低くなった。

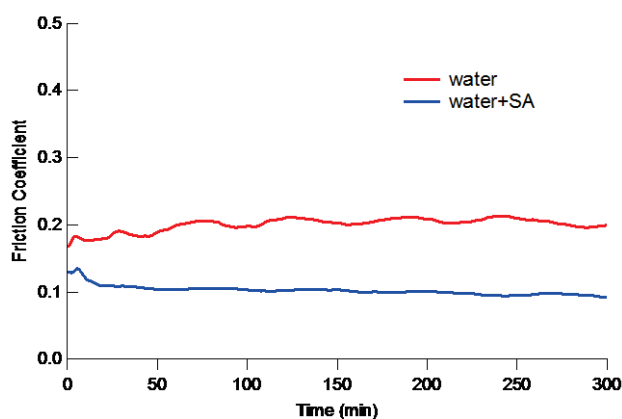


図 A-5 水と水+ステアリン酸の摩擦係数の経時変化

A. 4 節 考察

観測された結果から、界面において生じた界面現象について考察する。静的条件下における水のみの場合、無水石英表面と水分子が Si-OH と H-O-H 間の強い水素結合により、水が強固な構造をしていると考えられる[10-13]。一方、静的条件下における水にステアリン酸を添加した系にでは、ステアリン酸のカルボキシ基が無水石英表面に吸着しており、加えてステアリン酸吸着分子のアルキル基と水間の疎溶媒和相互作用によりステアリン酸分子が無水石英表面側に追いやられている状態であると考えられる。水分子の状態に着目すると、界面における水分子は疎水性のステアリン酸吸着膜末端のメチル基に接しており、疎水効果により水分子が動きにくくなり、水同士の強固な構造を形成していると考えられる。

次に動的条件下における水の状態について考察する。水のみの場合、O-H 伸縮振動に関する SFG スペクトルは静的状態におけるものとピークの形状は大きく変わらなかった。一方、

動的条件下における水にステアリン酸を添加した系では、強固な水構造を示す 3100cm^{-1} 付近のピークが減少した。

この理由について、表面と水間の水素結合エネルギーの強さから考察する。水の場合のみは、水は表面の Si-OH と相互作用する。このとき、 Si-OH と H-O-H 間の水素結合エネルギーは $44\sim 50\text{kJ/mol}$ で、水同士の水素結合エネルギー (20.4kJ/mol) よりも大きい[26]。そのため、摩擦による界面すべりが無水石英と強固な水構造間ではなく、水のバルク層の内側で起こった予想され、界面における強固な水構造に変化が生じなかったと考えられる。水にステアリン酸を添加した系では、水はステアリン酸吸着膜末端のメチル基と相互作用している。 CH_3 と H-O-H 間の水素結合エネルギーは $15.9\sim 5.4\text{kJ/mol}$ で[27]、水同士の水素結合エネルギーより弱い。そのため、摩擦が生じた際にステアリン酸末端と水の界面がすべり界面となったと考えられる。このときすべり界面に面している強固な水の構造がせん断力や液体流れによって乱され、減少したと考えられる。

摩擦係数は水の場合よりも水にステアリン酸を添加した場合の方が低かった。水の場合のみは、表面と水が強固な水素結合により相互作用しているため、せん断が生じた際に表面-水間の強固な構造が大きな抵抗を生んだと考えられる。一方、水にステアリン酸を添加した系では、ステアリン酸表面における水の強固な構造が減少し、液体的となった水が摩擦界面において流動的に振る舞うことで摩擦を低減したと考えられる。これが既報である、疎水表面における水による界面すべりのメカニズムであると考えられる[5-8]。加えて、ステアリン酸分子吸着膜は無水石英プリズムとサファイヤディスクの固体接触を防ぐ役割もある。この二つの効果の寄与により摩擦が低減したと考えられる。

A. 5 節 結論

本節では、水と水にステアリン酸を添加したそれぞれの系について、和周波発生分光分析を用いて、その摩擦界面のその場観察を行った。

静的状態における水と無水石英表面の界面では、水は無水石英表面との水素結合により強固な構造を形成する。ステアリン酸を添加した水の場合には、ステアリン酸が無水石英表面に吸着することで末端のメチル基が疎水表面を形成する。疎水表面上において水は構造化され強固な構造を形成すると考えられる。

動的状態では、水の場合のみはせん断場にあっても水の界面構造は静的状態と変化しなかった。一方、ステアリン酸を添加した場合は、ステアリン酸末端のメチル基によって形成された疎水表面上において水は疎水的に相互作用しているため、せん断力が加わった際に表面における強固な構造が減少した。摩擦係数はステアリン酸を添加した場合の方が低かった。水の場合のみは、表面と水が強固な水素結合により相互作用がせん断に対し大きな抵抗を生むが、水にステアリン酸を添加した系では、ステアリン酸表面における水の強固な構造が減少し、液体的となった水が摩擦界面において流動的に振る舞うことで摩擦を低減したと考えられる。

参考文献

- 1) Vinogradova, O. I., Tribological Behavior of Ceramic Materials (Si_3N_4 , SiC and Al_2O_3) in Aqueous Medium *Int. J. Miner. Process*, Vol. 56, (1999), pp.31–60.
- 2) Choo, J. H., Spikes, H. A., Ratoi, M. and Glovnea, R., Forrest, A. Friction Reduction in Low-Load Hydrodynamic Lubrication with a Hydrophobic Surface, *Tribol. Int.*, Vol. 40, (2007), pp.154–159.
- 3) Granick, S., Zhu, Y. and Lee, H., Slippery Questions about Complex Fluids Flowing Past Solids, *Nat. Mater.*, Vol. 2, (2003), pp.221–227.
- 4) Pit, R., Hervet, H. and Léger, L., Direct Experimental Evidence of Slip in Hexadecane: Solid Interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, (2000), pp.980–983.
- 5) Thiel, P. A., Hoffmann, F. M. and Weinberg, W. H., Monolayer and Multilayer Adsorption of Water on Ru(001), *J. Chem. Phys.*, Vol. 75, (1981), pp.5556–5572.
- 6) Thiel, P. A., DePaola, R. A. and Hoffmann, F. M. The Vibrational Spectra of Chemisorbed Molecular Clusters: H_2O on Ru(001), *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, (1984), pp.5326–5331.
- 7) Kizhakevariam, N., Jiang, X. and Weaver, M. J., Infrared Spectroscopy of Model Electrochemical Interfaces in Ultrahigh Vacuum: The Archetypical Case of Carbon Monoxide/Water Coadsorption on Pt(111), *J. Chem. Phys.*, Vol. 100, (1994), pp.6750–6767.
- 8) Buck, U. and Huisken, F., Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters, *Chem. Rev.*, Vol. 100, (2000), pp.3863–3890.
- 9) Du, Q., Freysz, E. and Shen, Y. R., Surface Vibrational Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity, *Science*, Vol. 264, (1994), pp.826–828.
- 10) Du, Q., Freysz, E. and Shen, Y. R., Vibrational Spectra of Water Molecules at Quartz/Water Interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 72, (1994), pp.238–241.
- 11) Ostroverkhov, V., Waychunas, G. A. and Shen, Y. R., Vibrational Spectra of Water at Water/ α -Quartz (0 0 0 1) Interface, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 386, (2004), pp.114–118.
- 12) Shen, Y. R. and Ostroverkhov, V., Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy on Water Interfaces: Polar Orientation of Water Molecules at Interfaces, *Chem. Lett.*, Vol. 106, (2006), pp.1140–1154.
- 13) Ji, N., Ostroverkhov, V., Tian, C. S. and Shen, Y. R., Characterization of Vibrational Resonances of Water-Vapor Interfaces by Phase-Sensitive Sum-Frequency Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, (2008), p.096102.
- 14) Tian, C. S. and Shen, Y. R., Structure and Charging of Hydrophobic Material/Water Interfaces Studied by Phase-Sensitive Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy *PNAS*, Vol. 106, (2009), pp.15148–15153.
- 15) Tian, C. S. and Shen, Y. R. Recent Progress on Sum-Frequency Spectroscopy, *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 69, (2014), pp.105–131.

- 16) Noguchi, H., Okada, T. and Uosaki, K., SFG Study on Potential-Dependent Structure of Water at Pt Electrode/Electrolyte Solution Interface, *Electrochim. Acta.*, Vol. 53, (2008), pp.6841–6844.
- 17) Sovago, M., Campen, R. K., Wurpel, G. W. H., Müller, M., Bakker, H. J. and Bonn, M., Vibrational Response of Hydrogen-Bonded Interfacial Water is Dominated by Intramolecular Coupling, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, (2008), p.173901.
- 18) Sovago, M., Campen, R. K., Bakker, H. J. and Bonn, M., Hydrogen Bonding Strength of Interfacial Water Determined with Surface Sum-Frequency Generation, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 470, (2009), pp.7–12.
- 19) Bonn, M., Bakker, H. J., Tong, Y. and Backus, E. H. G., No Ice-Like Water at Aqueous Biological Interfaces, *Biointerphases*, Vol. 7, (2012), p.20.
- 20) Nihonyanagi, S., Ishiyama, T., Lee, T. K., Yamaguchi, S., Bonn, M., Morita, A. and Tahara, T., Unified Molecular View of the Air/Water Interface Based on Experimental and Theoretical $\chi^{(2)}$ Spectra of an Isotopically Diluted Water Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, (2011), pp.16875–16880.
- 21) Singh, P. C., Nihonyanagi, S., Yamaguchi, S. and Tahara, T., Ultrafast Vibrational Dynamics of Water at a Charged Interface Revealed by Two-Dimensional Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation, *J. Chem. Phys.*, Vol. 137, (2012), p.094706.
- 22) Inoue, K., Nihonyanagi, S., Singh, P. C., Yamaguchi, S. and Tahara, T., 2D Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Study on the Ultrafast Vibrational Dynamics of H₂O and HOD Water at Charged Interfaces, *J. Chem. Phys.*, Vol. 142, (2015), p.212431.
- 23) Nihonyanagi, S., Kusaka, R., Inoue, K., Adhikari, A., Yamaguchi, S. and Tahara, T. Accurate Determination of Complex $\chi^{(2)}$ Spectrum of the Air/Water Interface, *J. Chem. Phys.*, Vol. 143, (2015), p.124707.
- 24) Ye, S., Noda, H., Nishida, T., Morita, S. and Osawa, M., Cd²⁺-Induced Interfacial Structural Changes of Langmuir-Blodgett Films of Stearic Acid on Solid Substrates: A Sum Frequency Generation Study, *Langmuir*, Vol. 20, (2004), pp.357–365.
- 25) Colthup, N. B., Daly, L. H. and Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (1990), 3rd ed.; Academic Press: San Diego, CA.
- 26) Tielens, F., Gervais, C., Lambert, J. F., Mauri, F. and Costa, D., Ab Initio Study of the Hydroxylated Surface of Amorphous Silica: A Representative Model, *Chem. Mater.*, Vol. 20, (2008), pp.3336–3344.
- 27) Solimannejad, M., Gharabaghi, M. and Alkorta, I., Ab Initio Study of Water Clustering in the Presence of a Methyl Radical, *Struct. Chem.*, Vol. 24, (2013), pp.491–497.

付録 B 表面/界面現象から見た潤滑剤に適したイオン液体の検討

B. 1 節 諸言

一般にイオン液体とは、常温で熔融状態にある有機塩を指す。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ([BMIM]) のようなイミダゾリウムをカチオンに持つイオン液体を筆頭に、電気化学などの分野で多くの研究がなされているが、様々な特性を持つことから、他の技術分野においても応用が期待されている[1-3]。イオン液体には熱安定性、低い揮発性、不燃性、低い融点、広い電位窓などの特長があり、潤滑剤として使用した際に優れた性能を発揮することが期待されている[4-7]。さらに、カチオンとアニオンの組み合わせにより多種多様な分子設計が可能なことから、使用条件に応じた潤滑性を発現するイオン液体の開発も期待されている。潤滑剤としてのイオン液体に関する研究は、イオン液体そのものやイオン液体に含まれる官能基の併せ持つ様々な特性に焦点が当てられている。テトラフルオロボレート (BF_4) とヘキサフルオロホスフェート (PF_6) は最も一般的なアニオンであり、1-n-アルキルイミダゾリウム系カチオンと組み合わせたイオン液体について潤滑特性に優れることが知られている。しかし、 BF_4 や PF_6 は複雑なトライボケミカル反応を引き起こし[8]、雰囲気中に水が存在する場合には腐食性のフッ化水素を生成するということが報告されている[9]。そのため、イオン液体の潤滑剤としての使用に際しては腐食の抑制が要求される。

イオン液体のトライボケミカル反応に関してはこれまで多くの報告がなされている[5, 10-12]。鉄系材料との摺動においてハロゲンアニオンを含むイオン液体を潤滑剤として使用した際に、摩擦面においてフッ化鉄を生成することが知られている[5, 10-12]。一方、アニオンにリンを含む場合には、摩擦面にリン酸鉄を形成することが知られている[5, 10, 11]。これらの反応生成物はトライボロジー特性向上に貢献しているといわれている[10]。これらの結果から、イオン液体のトライボケミカル反応によりリン酸やフッ酸のような酸が生成され、金属表面と酸の反応により生じた金属塩がトライボロジー特性向上に貢献していることが予想される。しかし、これら酸による反応は腐食摩耗を進行させることでも知られている。 BF_4 や PF_6 アニオンは室温において安定であるが、これらアニオンが他の分子の影響を受けて酸を生成すると考えられる。水はこのようなトライボケミカル反応による酸の生成に重要な役割を担っていると考えられる。しかしながら、酸の生成に水が及ぼす効果についての報告例は少ない。イオン液体の分子設計可能という特長を鑑みるに、これらイオン液体の腐食摩耗過程を明らかにすることや潤滑メカニズムを解明することは、今後の潤滑剤としてのイオン液体の展開に大きな進展をもたらすことが予想される。

B. 2 節 腐食性の観点から潤滑剤に適したイオン液体の選定

前述の通り、イオン液体の実用化には材料の腐食性が問題となっている。腐食にはイオン液体中に取り込まれた水が影響していると言われているが、そのメカニズムについては

不明なことが多い。そこで本節では、赤外分光法を用いて腐食過程におけるイオン液体中の水の挙動をその場観察し、腐食のメカニズムの解明を行い、腐食の観点から潤滑剤に適したイオン液体の分子構造について考察する。

B.2.1. 実験方法

本研究では、腐食摩耗におけるイオン液体と大気中水分の関係を詳細に調査するため、摺動条件および相対湿度が腐食に及ぼす影響について調査を行った。具体的には、ピンオンディスク摩擦試験機にフーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光分析システムを組み合わせた装置を用いて、潤滑下におけるイオン液体と水の分子挙動をその場観察した。本報告では、これらの観察・解析結果をもとに、膜摺動条件および雰囲気条件が腐食摩耗に及ぼす影響を潤滑下における分子挙動および反応生成物から考察した結果を報告する。

FT-IR 分光分析システムを組み合わせたピンオンディスク摩擦試験機を用いて実験を行った。この試験機では、ディスク側に赤外線透過材料を、ピン側に金属材料を使用することで、ディスクを透過した赤外光がピン表面で反射することにより、ディスク-ピン間の潤滑剤 (イオン液体) の IR スペクトルを取得できる機構となっている。装置の概略図を図 B-1(a)に示す。測定に際しては、イオン液体滴下前の状態でバックグラウンドを測定しているため、赤外光路中の水蒸気や基板背面の水の吸着層等の影響を排除して、イオン液体膜の測定領域における潤滑膜の平均的な情報を得ることができる。本実験では、ディスクにフッ化カルシウム ($t=8\text{mm}$) を、ピンに直径 8mm の SUJ2 を使用した。また、透過法による IR 測定も行っており、2 枚のフッ化カルシウム ($t=2\text{mm}$) に挟んで測定を行った (図 B-1(b))。

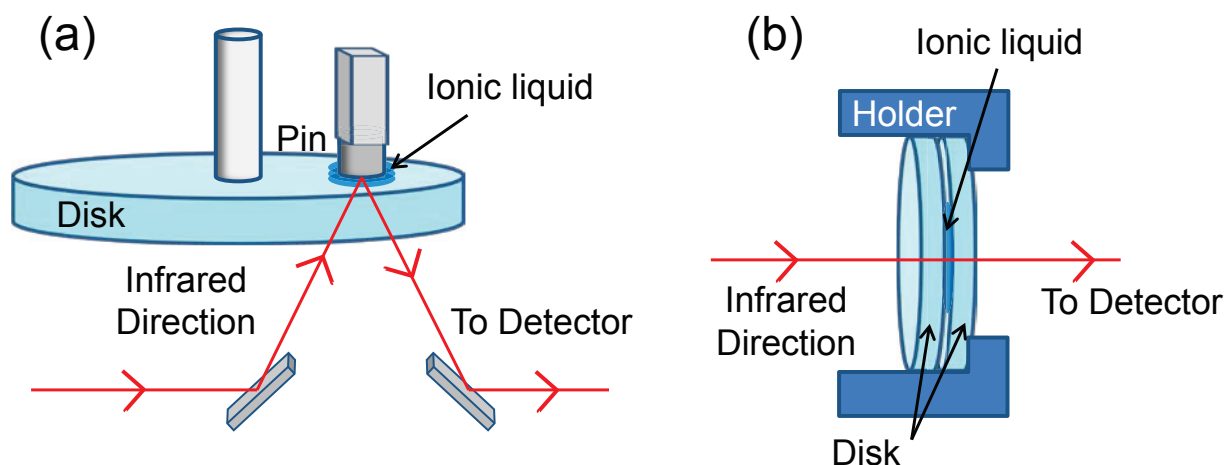


図 B-1 装置概略図： (a)FT-IR その場観察装置，(b)透過法

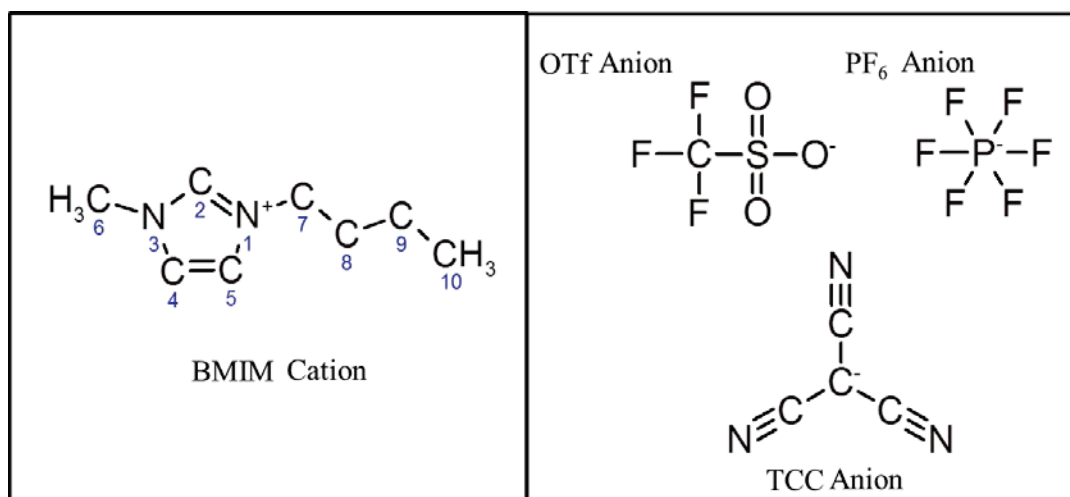


図 B-2 イオン液体の分子構造 ([BMIM]OTf, [BMIM]PF₆, [BMIM]TCC)

イオン液体として、カチオンが 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ([BMIM]), アニオンがヘキサフルオロホスフェート ([BMIM]PF₆), あるいはトリシアノメタン ([BMIM]TCC), トリフルオロメタンスルホネート ([BMIM]OTf), からなる 3 種類を使用した. 図 2 に分子構造式を示す. [BMIM]PF₆ はハロゲンを含むが, 水不溶性である. [BMIM]TCC はハロゲンを含まない水不溶性のイオン液体である. [BMIM]OTf は水混和性を有し, 潤滑下では腐食摩耗を引き起こすことが予想される. イオン液体は, ピンとディスクの接触界面付近にマイクロピペットで 20 μ L 滴下することで供給した.

実験条件として, 静的条件における測定では, ピンの自重に相当する 36mN の荷重でディスクと接触させ, 動的条件における測定ではその状態からディスクの回転速度 10rpm で摺動させた. 実験は室温で行った. 湿度は相対湿度にして 10~60%の雰囲気下において試験を行った. なお, 重量絶対湿度 [g/m³] にて湿度の評価を行った. IR スペクトルは主として 2600~3800cm⁻¹ の領域で観察を行った.

B.2.2. 静的状態におけるイオン液体膜中の水の分子挙動および腐食に及ぼす影響

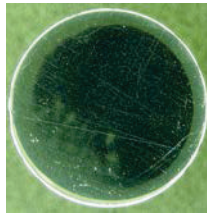
静的状態におけるイオン液体膜中への水の混和過程を調べるために, イオン液体がピンとディスクに挟まれた静的な状態において測定を行った. 試験時間は 72 時間とした. 湿度条件は各グラフに記載の通りである. この時測定された IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像を図 B-3 に示す.

[BMIM]PF₆ を用いた場合は (図 B-3(a)), ~2877, ~2938, ~2964cm⁻¹ に直鎖 (ノルマルブチル基) C-H 伸縮振動モードのピークが観測された. それぞれ $\nu_{SS}CH_3$, $\nu_{AS}CH_2$, および $\nu_{AS}CH_3$ に帰属される. ここで SS は対称伸縮振動を表し, AS は反対称伸縮振動を表している. また CH₃ および CH₂ は, 末端のメチル基および直鎖のメチレン基を表す. さらに, ~3125cm⁻¹ ($\nu_{AS}HC_{(4)}-C_{(5)}H$), ~3168 cm⁻¹ ($\nu_{SS}HC_{(4)}-C_{(5)}H$) のイミダゾリウム環に含まれる二つの C-H 伸縮振動に由来するピークも観測された[13-16]. ここで C(n)の n は, 図 B-2 で示した分子構造中に示した番号に対応する. ~3590cm⁻¹ および ~3670cm⁻¹ に観察

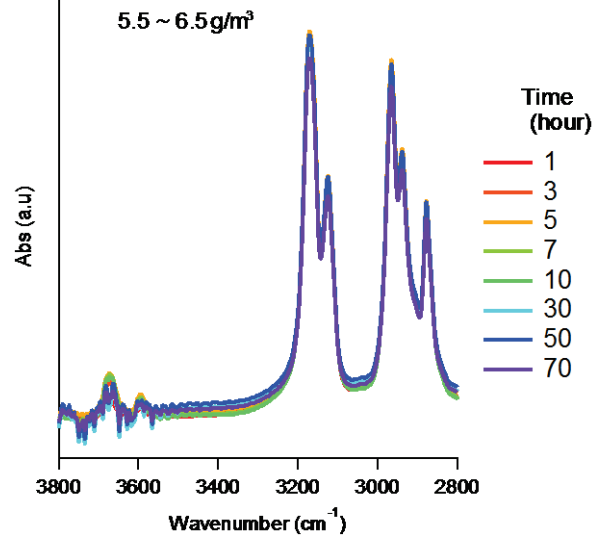
されるピークは、それぞれ $\nu_{\text{SS}}\text{O-H}$, $\nu_{\text{AS}}\text{O-H}$ に帰属される. IR スペクトルの経時変化から、イオン液体ならび水由来のピークに変化が観測されなかった.

[BMIM]TCC を用いた場合 (図 B-3(b)), ~ 2873 , ~ 2935 , $\sim 2960\text{cm}^{-1}$ に直鎖 (ノルマルブチル基) C-H 伸縮振動モードのピークが観測され、それぞれ $\nu_{\text{SS}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{AS}}\text{CH}_2$, および $\nu_{\text{AS}}\text{CH}_3$ に帰属される. さらに、 $\sim 3080\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}(2)}\text{H}$), $\sim 3112\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{AS}}\text{HC}(4)\text{-C}(5)\text{H}$), $\sim 3149\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{SS}}\text{HC}(4)\text{-C}(5)\text{H}$) のイミダゾリウム環に含まれる三つの CH 伸縮振動に由来するピークも観測された[13-16]. $\sim 3410\text{cm}^{-1}$ および $\sim 3520\text{cm}^{-1}$ に観察されるピークは、それぞれ $\nu_{\text{SS}}\text{O-H}$, $\nu_{\text{AS}}\text{O-H}$ に帰属される. IR スペクトルの経時変化から、イオン液体由来のピークはほとんど変わらないが、水由来のピークは時間により増減していることがわかる. これは、イオン液体中に含まれる水分が湿度により増減した結果と考えられる.

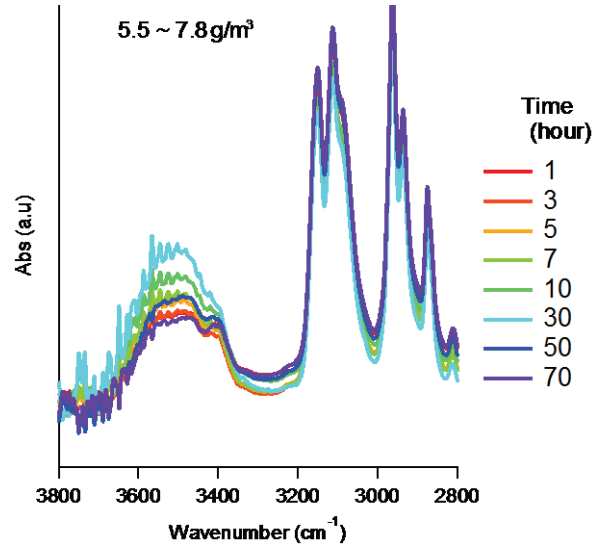
[BMIM]OTf を用いた場合 (図 B-3(c)), ~ 2877 , ~ 2938 , $\sim 2964\text{cm}^{-1}$ に直鎖 (ノルマルブチル基) C-H 伸縮振動モードのピークが観測され、それぞれ $\nu_{\text{SS}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{AS}}\text{CH}_2$, および $\nu_{\text{AS}}\text{CH}_3$ に帰属される. さらに、 $\sim 3080\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}(2)}\text{H}$), $\sim 3114\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{AS}}\text{HC}(4)\text{-C}(5)\text{H}$), $\sim 3154\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{SS}}\text{HC}(4)\text{-C}(5)\text{H}$) のイミダゾリウム環に含まれる三つの CH 伸縮振動に由来するピークも観測された[13-16]. $\sim 3506\text{cm}^{-1}$ および $\sim 3582\text{cm}^{-1}$ に観察されるピークは、それぞれ $\nu_{\text{SS}}\text{O-H}$, $\nu_{\text{AS}}\text{O-H}$ に帰属される. 試験開始から $\sim 3506\text{cm}^{-1}$ および $\sim 3582\text{cm}^{-1}$ の O-H 伸縮振動ピークが増加しているがピーク強度の増加量は時間の経過とともに漸減していく. そして、この位置のピークについてはほぼ 4~5 時間でピーク強度の増加がなくなった. しかし、5 時間以後には 3400cm^{-1} 付近に新たなピークが現れ、こちらのピークのピーク強度の増加が観測された. $\sim 3506\text{cm}^{-1}$ および $\sim 3582\text{cm}^{-1}$ の O-H 伸縮振動ピークは水分子がイオン液体中に点在しているが、水同士で水素結合を形成しておらず、アニオンとの弱い相互作用でイオン液体中に取り込まれている状態を示す[17]. 以後この位置のピークについて”free water”と表すこととする. 3400cm^{-1} における O-H 伸縮振動ピークは”liquid-like water”と呼ばれる水分子同士の 3 配位の結合状態に帰属される[18]. 今回の系における liquid-like 構造の水とは、イオン液体中に取り込まれた水分子同士が、液体状態の水と同様に水素結合によるネットワーク構造[19]を形成している状態であると考えられる. そのため、図 B-1(a)において 5 時間以降では、free water と liquid-like 構造の水の両方が存在していると考えられるため、水はアニオンと相互作用していながらも、水分子同士がネットワーク構造を形成している状態であるといえる. したがって、水ははじめ free water の状態を主として混和していくが、5 時間経過後からは liquid-like な状態の水が急激に増加していくことが考えられる. $\sim 3506\text{cm}^{-1}$ および $\sim 3582\text{cm}^{-1}$ の O-H 伸縮振動ピークを free water O-H とし、 3400cm^{-1} における O-H 伸縮振動ピークを liquid-like O-H とする. 次に、これら 2 つの状態の水が腐食に与える影響について、ピン表面の状態を観察することにより考察する.



(a)



(b)



(c)

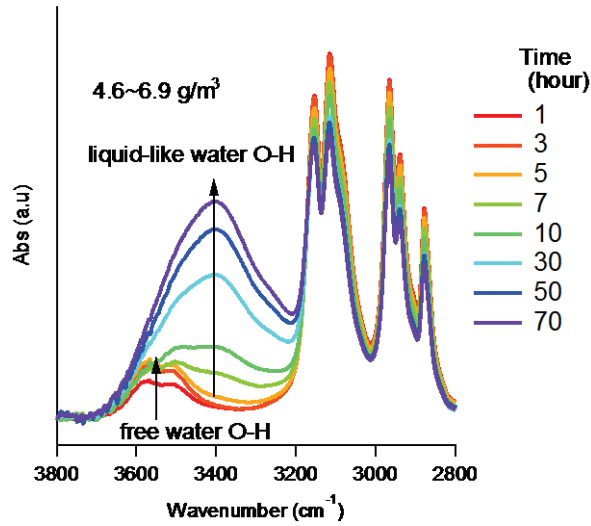
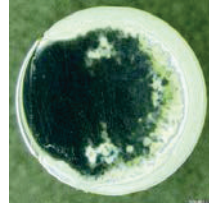


図 B-3 静的状態における IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像, (a)[BMIM]PF₆, (b)[BMIM]TCC, (c) [BMIM]OTf

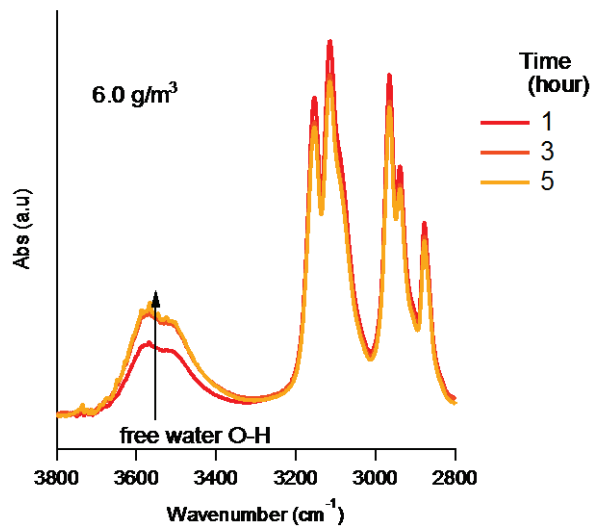
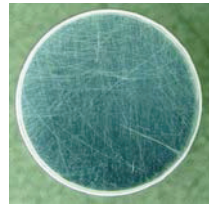


図 B-4 静的状態における [BMIM]OTf の IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像 - ピークシフトが生じる前までの静的状態試験

図 B-3 の試験後におけるピンの光学顕微鏡から、[BMIM]PF₆ と [BMIM]TCC の場合は腐食が生じていないことがわかる。一方、[BMIM]OTf の場合、ピンの外周から中心に向けて腐食が進行していることがわかる。白色の生成物の存在が確認できるが、実際には白色部分の上に茶褐色の生成物も存在していた。茶褐色の生成物はエタノールでリンスした際に流れてしまった。図 B-3(c) の試験では、イオン液体中に取り込まれた水は、ほとんどが liquid-like な状態であると言える。そこで liquid-like O-H ピークの急増が生じる前の段階において腐食が生じていたかを調べるために、静的な状態において 3400cm⁻¹ の O-H 伸縮振動ピークが現れる前までの時間を試験時間として比較試験を行った。この時の湿度は、先の試験より高い 6.0 g/m³ (相対湿度 35 %) であった。この時の IR スペクトルの経時変化を図 B-4 に示す。図 B-4 から、図 B-3(c) の場合と同様に試験開始から free water O-H のピーク強度が徐々に増加していくが、時間の経過とともにピーク強度が変化しなくなっている。また、liquid-like O-H が生じていないことが確認できる。また、図 B-4 における試験後のピンの表面画像から明らかなように、liquid-like O-H が観察されなかった場合には腐食が確認されなかった。以上の結果から、liquid-like 構造の水が腐食に影響を与えていることが予想される。そこで、[BMIM]OTf の水の混和状態に着目し、腐食との関係について調べる。

まず、free O-H から liquid-like O-H へ遷移する要因として、イオン液体に取り込まれている水の絶対量が考えられる。そこで、純水をイオン液体中に 0.1M 毎に滴下し、透過法によりその関係を調べた。その結果を図 B-5 に示す。測定は水を混和してすぐに行っている。図 B-5 から、混和する水の量が多くなるにつれて、O-H 伸縮振動ピークが強くなる傾向が観測されたが、free O-H から liquid-like O-H への明らかな遷移過程は観測されなかった。このことから、イオン液体中における水分量が多くなるだけでは、free O-H から liquid-like O-H への明らかな遷移が生じないことが示された。

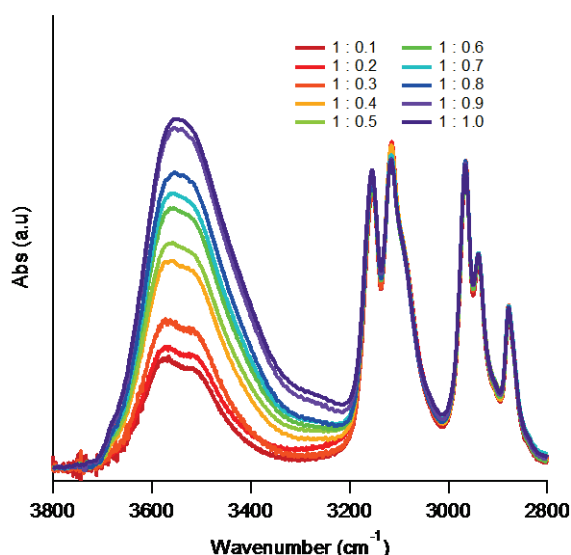


図 B-5 [BMIM]OTf へ純水を定量混和させた場合の IR スペクトル

次に考えられる要因として、鋼材ピン表面の腐食が生じることにより、表面に鉄酸化物が生成され、その鉄酸化物と水が水和構造を形成することで 3400cm⁻¹ 付近にピークが現れた可能性がある。図 B-6 にイオン液体に Fe₂O₃ の粉末を分散させた状態、それに水を加え

た状態について透過法により IR スペクトルを測定した結果を示す。図 B-6 において 3400cm^{-1} 付近に明確なピークは現れなかったことから、 3400cm^{-1} 付近のピークは水と鉄酸化物の水和構造によるものではないと考えられる。

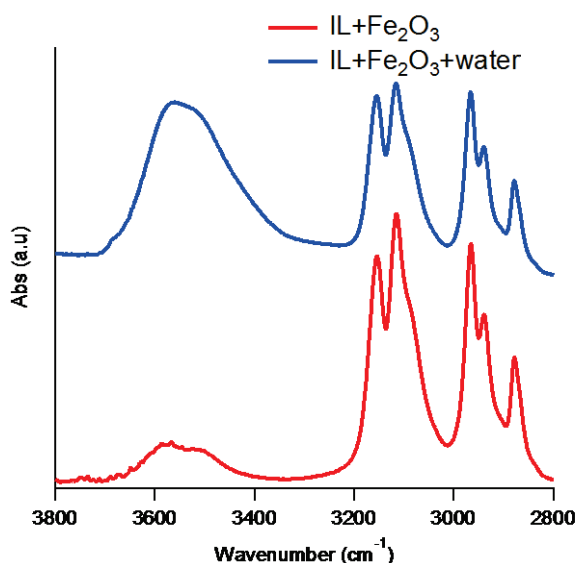


図 B-6 [BMIM]OTf へ純水を定量混和させた場合の IR スペクトル

これらの結果から、free O-H から liquid-like O-H への遷移は、水を取り込んだイオン液体が鋼材ピン表面に存在することで生じる現象であると予想される。イオン液体中に含まれる水の量は大気中における水分量との平衡関係で決まると考えられるので、湿度を変化させて静的条件における観察を行った。湿度条件は、 $8.7\sim 10.8\text{ g/m}^3$ の図 B-3(c) よりも高い条件と、 $2.9\sim 4.5\text{ g/m}^3$ の低い条件で比較を行った。図 B-7(a) に高湿度条件の、図 B-7(b) に低湿度条件の IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像を示す。

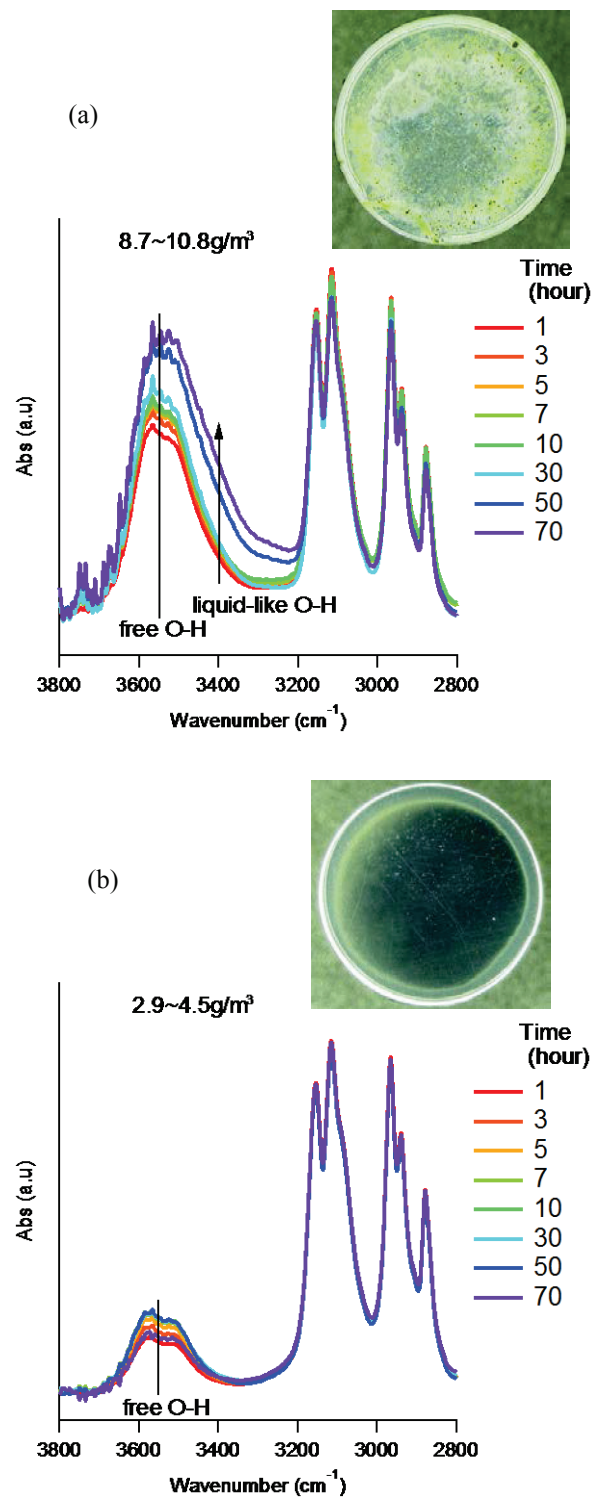


図 B-7 [BMIM]OTf の静的状態における IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像，(a)高湿度条件 (8.7~10.8 g/m³)，(b)低湿度条件 (2.9~4.5 g/m³)

図 B-7(a)から，高湿度条件では，イオン液体中の水分量は多く，50 時間経過後から free O-H から liquid-like O-H への遷移が観測されたが，低湿度条件においては，イオン液体中の水分量が少なく，また，遷移は観測されなかった．このことから，イオン液体中に含まれる水分量は湿度によって変化することが確認された．試験後のピンの表面画像から，高

湿度条件においては表面の腐食が観測された。以上から、liquid-like O-H への遷移と表面の腐食は湿度と密接な関係があることが示された。

鋼材ピン表面のイオン液体が多量の水分を保持していると liquid-like O-H への遷移と腐食が生じると考えられる。そこで、低湿度条件において、初期から多量の水を混和させておけば低湿度条件においても liquid-like O-H への遷移と腐食が生じるのではないかと予想される。そこで、湿度条件 $7.0\sim 10.1\text{ g/m}^3$ と $3.1\sim 5.1\text{ g/m}^3$ の条件において、初期から 1M の水を混和させた場合について静的試験を行った。図 B-8(a)に高湿度条件の、図 B-8(b)に低い条件の IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像を示す。

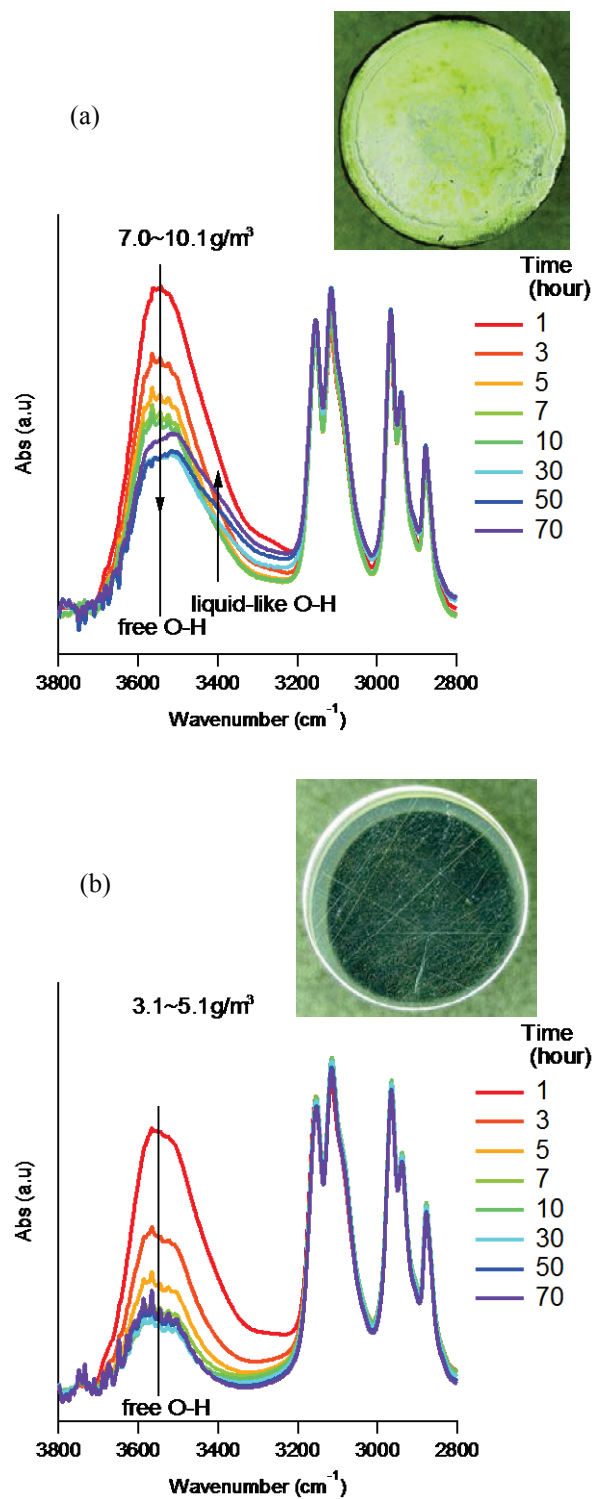


図 B-8 [BMIM]OTf に 1M の水を混和させた場合の静的状態における IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像 (a)高湿度条件 (7.0~10.1 g/m³), (b)低湿度条件 (3.1~5.1 g/m³)

図 B-8 の IR スペクトルから、いずれの場合においても初期の O-H 伸縮振動ピークは大きいですが、時間の経過とともに漸減する傾向が観測された。しかしながら、最終的な O-H 伸縮振動のピークの大きさは高湿度条件の方が大きく、低湿度条件の方が小さいことから、

湿度条件によってイオン液体中に取り込まれる水分量は決まっていると考えられる。また、高湿度条件の場合では、liquid-like O-H への遷移と腐食が観測された。

最後に、liquid-like O-H への遷移と腐食の関係を知るために、耐食性の高い SUS304 を鋼材ピン試験片に使用して、高湿度条件（13.6~16.3g/m³）下で試験を行った。図 B-9 の試験後のピン表面画像から腐食が生じていないことが確認できる。また、IR スペクトルの経時変化から、O-H 伸縮振動ピークが試験時間全体を通して大きいにも関わらず、liquid-like O-H への遷移は生じていない。このことから、腐食が生じなければ liquid-like O-H への遷移は起こらないことが示された。

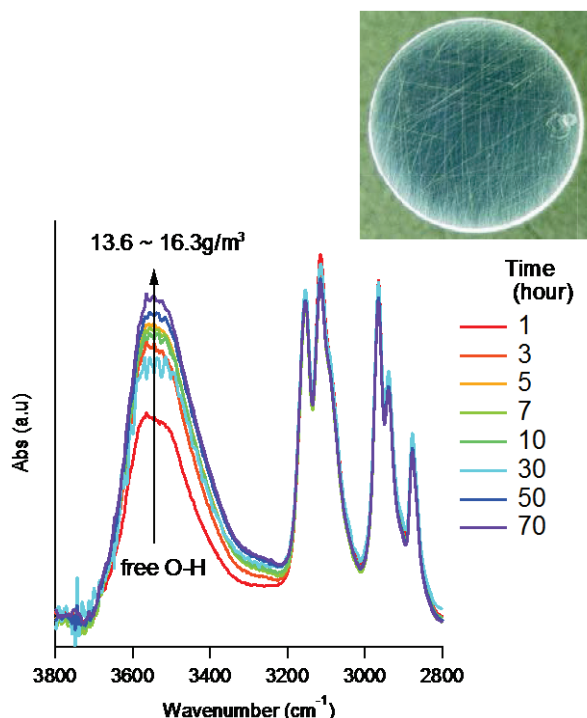


図 B-9 SUS304 ピン上の[BMIM]OTf の静的状態における IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像：湿度条件（13.6~16.3g/m³）

次に、得られた結果についてイオン液体中の水分量、liquid-like O-H 構造の水の定量的な評価を行い、考察を行う。

イオン液体中の水分量については IR スペクトルから、ピーク面積により評価した。C-H 結合はカチオンにのみ含まれることから、C-H 伸縮振動に関する 2800~3250cm⁻¹におけるピーク面積（A_{CH}；図 B-10 における赤斜線部）をカチオンの相当量とし、O-H 伸縮振動に関するピークは水由来のため 3320~3720cm⁻¹におけるピーク面積（A_{O-H}；図 B-10 における青斜線部）を水の相当量として評価を行った。なおイオン液体中に含まれる水の量を相対的に評価するための指標として、O-H 伸縮振動のピーク面積（A_{O-H}）を C-H 伸縮振動のピーク面積（A_{CH}）で除した値（A_{O-H} / A_{CH}）を用い、IR スペクトルから読み取れるイオン液体中の水分量の指標とした。

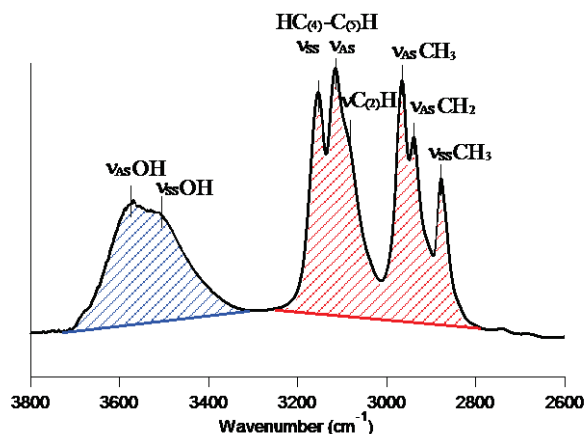


図 B-10 ピーク面積の計算領域

図 B-5 における水を定量混和した試験について、ピーク面積比を計算し、混和させた水分量とイオン液体とのモル比の関係を図 B-11 に示した。図 B-11 から、混和水分モル比 (C_{water}) とピーク面積比 ($A_{\text{O-H}} / A_{\text{CH}}$) の間には式(5.1)の関係があることが分かった。

$$A_{\text{O-H}}/C_{\text{H}} = 1.1C_{\text{water}} + 0.41 \quad (\text{C.1})$$

y 切片となる 0.41 という値は、実験初期からイオン液体中にコンタミネーションとして含有されていた水分であると考えられる。そのため、初期のコンタミネーションとしての水分量を差し引くと、式(C.2)のような混和水分モル比 (C_{water}) とピーク面積比 ($A_{\text{O-H}} / A_{\text{CH}}$) の関係であることがわかる。

$$C_{\text{water}} = 0.91A_{\text{O-H}}/C_{\text{H}} \quad (\text{C.2})$$

以降では、式(C.2)を用いて、ピーク面積比より計算した混和水分モル比をイオン液体中に含まれる水分量の指標として評価を行う。

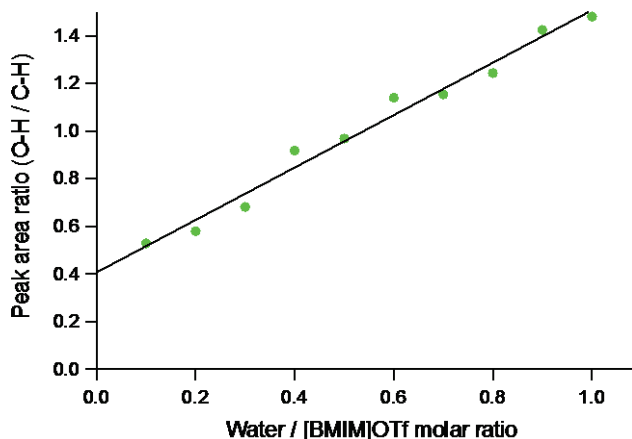


図 B-11 [BMIM]OTf へ純水を定量混和させた場合のピーク面積比と混和水分モル比の関係

次に liquid-like O-H の増加について評価方法を説明する. free water O-H と liquid-like O-H のピークは重なっており, ピーク分離が難しいため, ピーク高さによる相対評価を行った. 図 B-12 に free water O-H ならびに liquid-like O-H のピーク高さの求め方を示す. 3550cm^{-1} における free water O-H のピーク高さ (図 B-12 における $I_{\text{free O-H}}$) と 3400cm^{-1} における liquid-like O-H のピーク高さ (図 B-12 における $I_{\text{liquid-like O-H}}$) をそれぞれ算出し, free water O-H に対する liquid-like O-H の比 ($I_{\text{liquid-like O-H}} / I_{\text{free O-H}}$) をとることで free water O-H に対する liquid-like O-H の量の相対評価を行った. 以降, free water O-H に対する liquid-like O-H の比 ($I_{\text{liquid-like O-H}} / I_{\text{free O-H}}$) を水の free water O-H に対する liquid-like O-H 状態比とする.

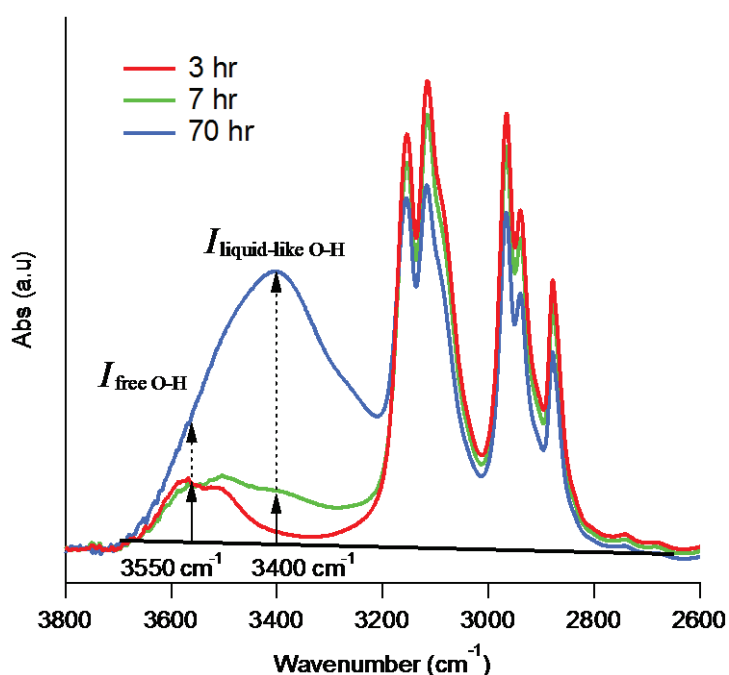


図 B-12 水の状態比 ($I_{\text{liquid-like O-H}} / I_{\text{free O-H}}$) の定義

図 B-13 は, 図 B-5 における水を定量混和した試験と, 図 B-6 における鉄酸化物粉とイオン液体を混ぜた時の IR スペクトルから計算した, 水の状態比とイオン液体中の水分量の関係である. イオン液体中の水分量が増えるにつれ, liquid-like 構造の水も増えるということが図 B-13 から読み取れる.

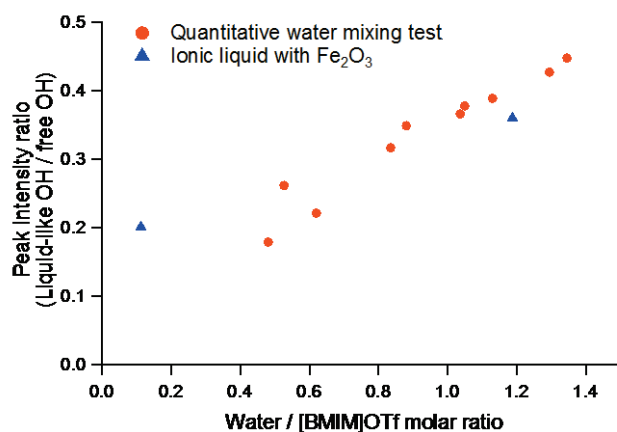


図 B-13 [BMIM]OTf へ純水を定量混和させた場合の水の状態比とイオン液体中の水分量の関係

次に、鋼材ピン表面についての、イオン液体中の水分量と水の構造状態について考察する。図 B-14 は、図 B-7 の結果と、追加で行った図 B-7 における高湿度条件よりも高い湿度条件において試験を行った場合（ $14.6 - 18.4 \text{ g/cm}^3$ ）の(a)イオン液体中の水分量と(b)水の状態比の経時変化である。図 B-14 には湿度の経時変化も同時に掲載している。図中の赤色は図 B-7(b)に記載した低湿度条件（ $2.9 \sim 4.5 \text{ g/m}^3$ ）の結果を、緑色は図 B-7(a)に記載した高湿度条件（ $8.7 \sim 10.8 \text{ g/m}^3$ ）の結果を、青色は追加で行ったさらに高湿度な条件（ $14.6 - 18.4 \text{ g/cm}^3$ ）の結果を示している。低湿度条件（ $2.9 \sim 4.5 \text{ g/m}^3$ ）の場合は、イオン液体中の水分量も状態比も低い値で、ほとんど変化がなかった。 $8.7 \sim 10.8 \text{ g/m}^3$ の湿度条件の場合は、イオン液体中の水分量は 9 時間時点まで増加し、その後一定となり、また、20 時間後に増加し始める傾向を示した。状態比については試験開始から一定の値を保つが、20 時間経過後から増加し始めた。 $14.6 - 18.4 \text{ g/cm}^3$ の湿度条件では、イオン液体中の水分量と状態比は試験開始から終了まで継続的な増加傾向を示した。状態比が大きいことは liquid-like O-H 構造の水が多いことを表す。これらの結果から、liquid-like O-H への遷移は湿度と経過時間に依存しており、高湿度であるほど早い段階で遷移が生じる。また、liquid-like O-H への遷移が生じるとイオン液体中の水分量も同時に増加することが示された。

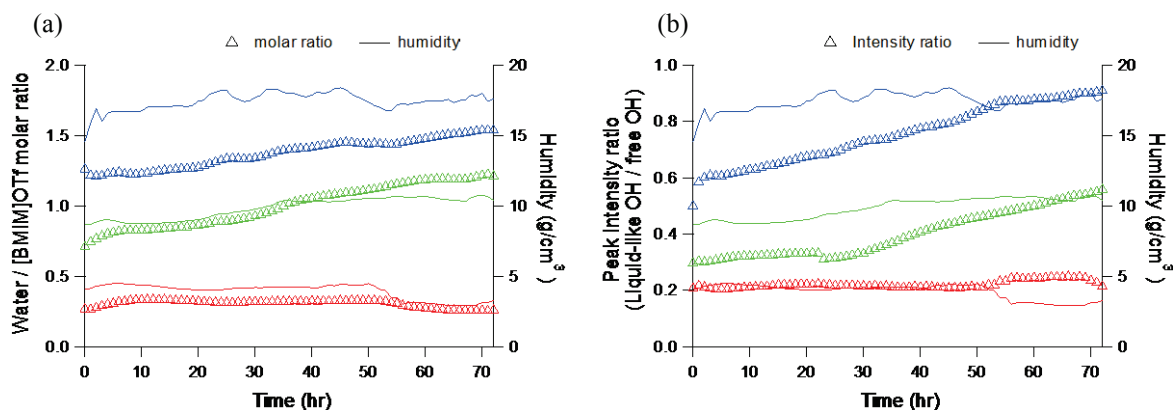


図 B-14 経時変化：湿度と(a)水の[BMIM]OTfに対するモル比，
(b)水の状態比（ $I_{\text{liquid-like O-H}} / I_{\text{free O-H}}$ ）

図 B-15 は[BMIM]OTf の初期から 1M の水を混和させた試験 (図 B-8) における湿度と水の[BMIM]OTf に対するモル比の経時変化である. 図中には, 図 B-8 の湿度条件 7.0~10.1 g/cm³ (緑色) と 3.1~5.1 g/cm³ (赤色) の結果の他に, 10.6–12.3 g/cm³ (橙色) と 10.6–12.0 g/cm³ (水色) の追加実験の結果も含まれている. 図 B-15 から, 10.6–12.0 g/cm³ (水色) の場合を除き, 初期からイオン液体中の水分量の減少し, 7~9 時間ほどして各湿度の対応した一定の値に収まる傾向が確認された. これは, 大気中の水分とピン・ディスク間に挟まれたイオン液体中の水分が平衡に至るまでに 7~9 時間程度かかることを示唆している. 10.6–12.0 g/cm³ (水色) の場合は初期に混和した水の含有量と, 10.6–12.0 g/cm³ 下においてイオン液体中の取り込まれる水分量がほとんど同じであったため, 変化がなかったと考えられる.

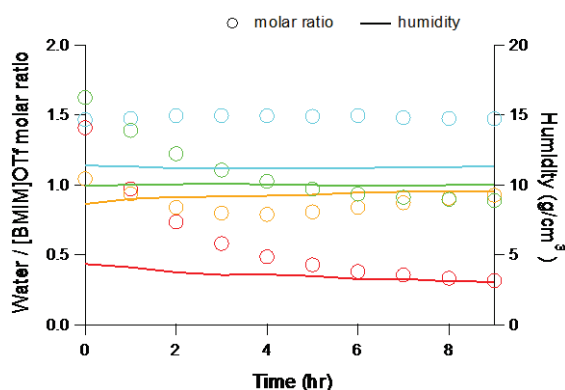


図 B-15 初期から水を混和させた場合の湿度と水の[BMIM]OTf に対するモル比の経時変化

図 B-14 と図 B-15 ではイオン液体中の水分量と liqui-like O-H の増加は時間と湿度に依存していることがわかる. また, 湿度は時間によって変動している. そこで, 湿度に対してイオン液体中の水分量と liquid-like O-H 構造の量がどのような関係にあるかを次に調べる. 図 B-16 に湿度に対するイオン液体中の水分量の関係を示した. なお, 初期から水を混和させた実験の場合に 9 時間程度で大気中の水分とピン・ディスク間に挟まれたイオン液体中の水分が平衡状態となったことから, 図 B-16 は(a)0~9 時間の平衡状態に至るまでと(b)10~72 時間の平衡状態に至った後に分けた. また, 実験の種類ごとに図中のシンボルを割り振った. 三角形は[BMIM]OTf 単独の場合, 丸は[BMIM]OTf に初期から水を混和させた場合, ひし形は[BMIM]OTf 単独であるがピン材料に SUS304 を使用した場合である. 図 B-16(a)から, [BMIM]OTf 単独の場合はイオン液体中の水分量は変わらないが, 初期から水を混和させた場合には減少傾向を示すことがわかる. 図 B-16(b)から, イオン液体中の水分は湿度が増加するにつれて増加することがわかる. ピンの材質に着目すると, 同じ 11 g/cm³ 付近において, SUS304 を使用した場合より SUJ2 を使用した場合の方がイオン液体中の水分量が多いことがわかる. また, SUS304 を使用した場合は ~5 g/cm³ の低湿度付近の SUJ2 から線形的な関係があることに対し, SUJ2 を使用した場合は 10g/cm³ 付近で

劇的に水分量が増加する傾向が観測された。10g/cm³ではイオン液体中の水分量はおおよそ0.9M程度であった。

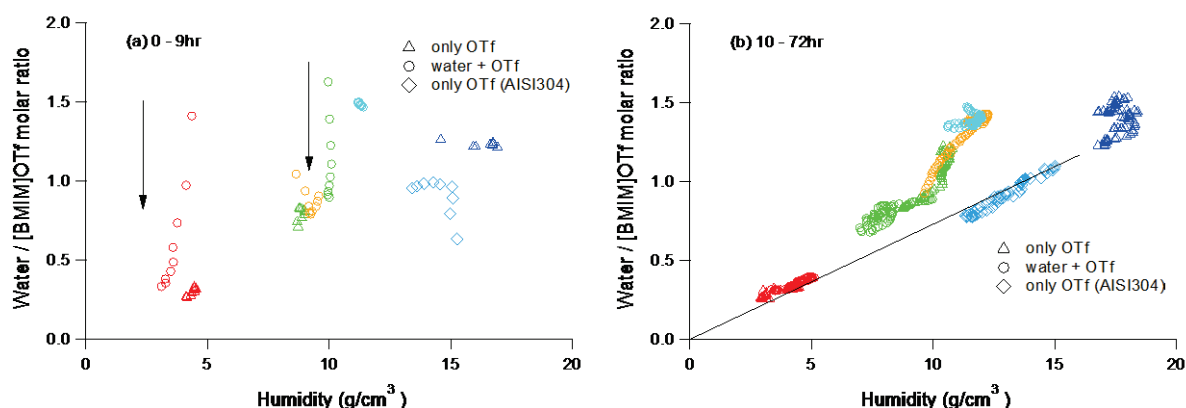


図 B-16 湿度とイオン液体中に含まれる水分の関係：(a)0~9 時間，(b)10~72 時間

図 B-17 に湿度に対するイオン液体中の状態比の関係を示した。図 B-17(a)から，図 B-16(a)と同様に，初期に水を混和した系では，水の状態比の減少が観測された。図 B-17(b)から，多少のばらつきはあるが湿度 10 g/cm³付近において水の状態比が増加する傾向が観測された。これらの結果から，大気中の水分とピン-ディスク間に挟まれたイオン液体中の水分が平衡状態に至った上で，0.9M 以上の水がイオン液体中に含まれていると liquid-like O-H への遷移が生じるということが考えられる。また，liquid-like O-H への遷移が生じた場合にピン表面の腐食が生じた。そのため，平衡状態において 0.9M 以上の水分がイオン液体中に含まれていると腐食が生じるとも考えられる。

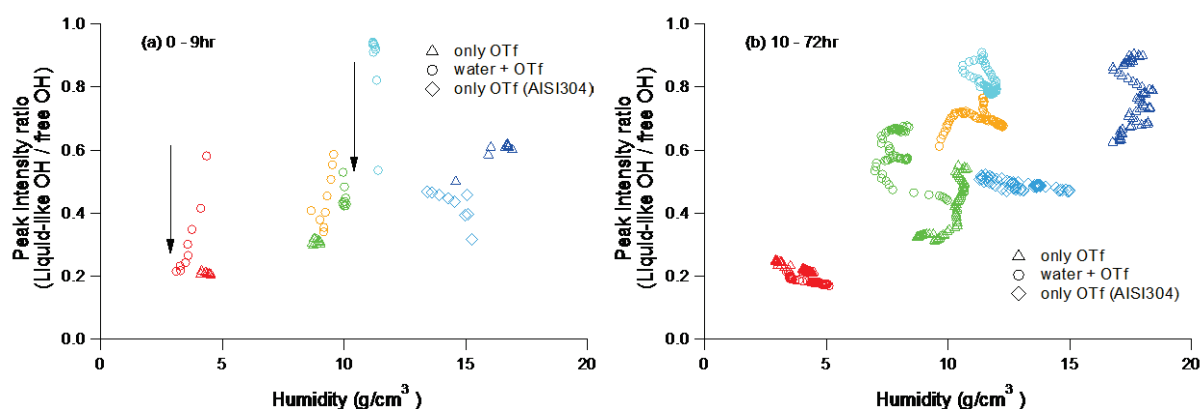


図 B-17 湿度とイオン液体の状態比の関係：(a)0~9 時間，(b)10~72 時間

しかしながら，図 B-13 からイオン液体中の水分量が増加すると状態比も増加する傾向が観測されている。そのため，状態比の増加が liquid-like O-H への遷移によるものなのか，あるいは単に水分量が多くなったためなのかを区別する必要がある。そこで，図 B-18 にイオン液体中に含まれる水分量と状態比の関係を示した。図 B-18 には，図 B-16 や図 B-17 に示した結果に加え，図 B-13 に示した透過法による結果を四角で掲載している。図 B-18(a)の結果から，鋼材ピン表面における結果は透過法による結果と同様の傾向で，線形的にイ

オン液体中の水分量が増えると状態比が増加することがわかる。大気中の水分とピン-ディスク間に挟まれたイオン液体中の水分が平衡状態に至るまでの0~9時間は、鋼材ピン表面であろうと liquid-like O-H への遷移は見られず、水が単純にイオン液体中に混和している状態であると予想される。また、イオン液体中の水分量と状態比は式(C.3)のように表わすことができる。

$$I_{\text{liquid-like/free}} = 0.25C_{\text{water}} + 0.13 \quad (\text{C.3})$$

図 B-18(b)から、liquid-like O-H が 0.9M を超える辺りから、式(C.3)で表わされる線形性を外れて急激に増加している傾向が確認できる。また、その増加の傾向について、[BMIM]OTf のみの場合と [BMIM]OTf に初期から水を混和した場合には異なることが確認される。これは、初期から水を混和させたことにより、イオン液体と水間の構造に何らかのヒステリシスがあったものと考えられる。また、SUS304 を用いた場合も、liquid-like O-H への遷移のような急激な状態比の立ち上がりは見られないものの、式(C.3)の直線よりも状態比が大きいことがわかる。このことは、平衡状態において 0.9M を超える水分がイオン液体中に取り込まれていると腐食の有無にかかわらず、liquid-like 構造の水が多く存在しているということを示唆している。

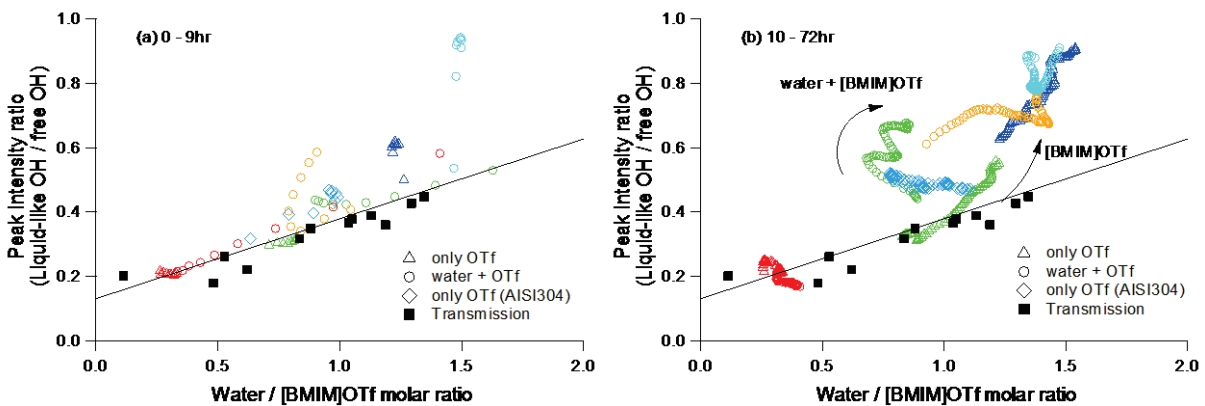


図 B-18 イオン液体中に含まれる水分量との状態比の関係：(a)0~9 時間、(b)10~72 時間

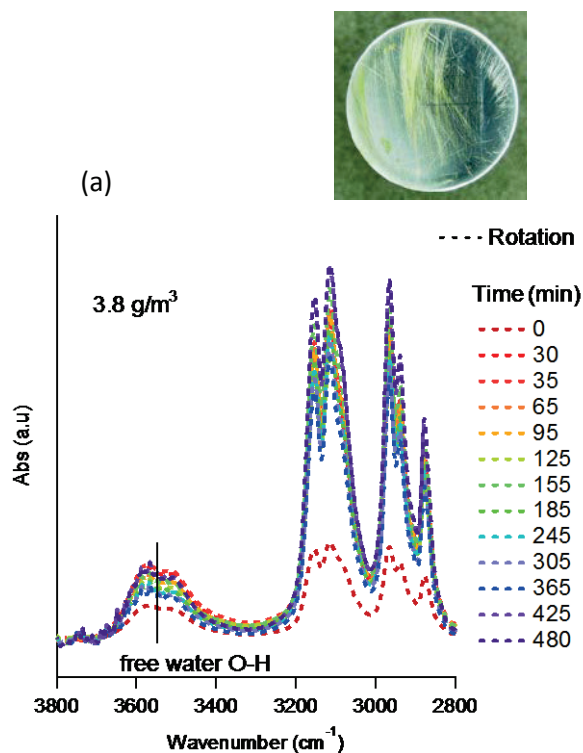
以上の結果を受けて、静的条件においてイオン液体が SUJ2 ピン表面とフッ化カルシウムに挟まれている状態では、大気中の水分とピン-ディスク間に挟まれたイオン液体中の水分が平衡状態に至る 9 時間が経過した後に、0.9M 以上の水分がイオン液体中に存在すると liquid-like O-H への遷移が生じ、ピン表面の腐食が発生する。このメカニズムについて以下に考察する。まず前提として、カチオンとアニオンはピン表面にそれぞれ存在していると考えられる。そして、湿度が 10g/m^3 よりも低い条件では、親水性のアニオンと水が相互作用していると考えられる。このとき、イオン液体中に取り込まれる水の量は、湿度つまり大気中の水分との気液平衡で決まっていると考えられる。湿度が 10g/m^3 (平衡状態でイオン液体に取り込まれる水分量はおおよそ 0.9M) では、ほとんどのアニオンが水と 1 対 1 で相互作用している状態であると考えられる。そのため、湿度が 10g/m^3 を超えると、アニオンが相互作用できる水のキャパシティを超えてしまい、水同士でネットワーク構造を形

成し始めると考えられる。これは、図 B-18(b)の SUS304 において腐食が生じていない場合でも、liquid-like O-H が多く存在することから、予想される。0.9M 以上の水がイオン液体中に存在していると、アニオンの手を離れた過剰な水が表面と相互作用し、化学反応を経て腐食を生じたと考えられる。また、いったん腐食が生じるとさらに liquid-like O-H が増加する傾向が観測された。そのため、腐食が進行している鋼材表面では、イオン液体そのものの水の取り込めるキャパシティを超えて、水は liquid-like 構造の形で取り込まれていくものと考えられる。この liquid-like 構造で取り込まれた水は、また鋼材表面と反応することで腐食を起こし、継続的な腐食が進行すると考えられる。

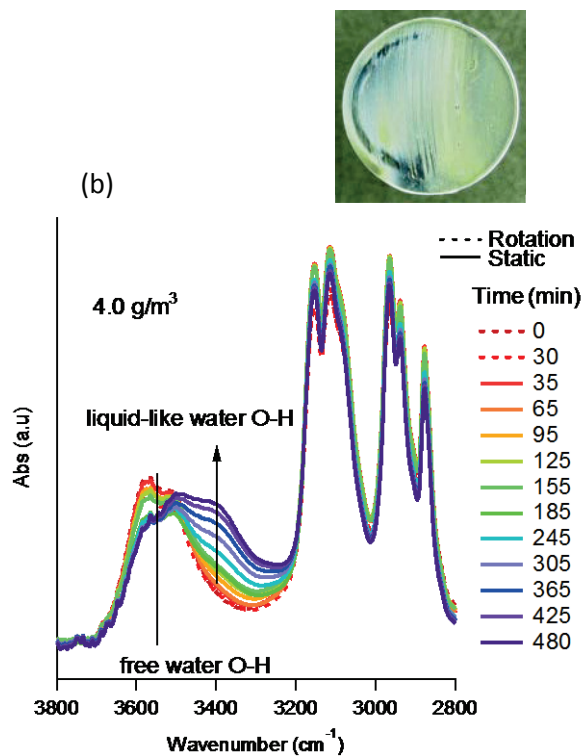
B.2.3. 動的状態におけるイオン液体膜中の水の分子挙動および腐食に及ぼす影響

これまでに、静的条件におけるイオン液体中の水の分子挙動と腐食の関係について調べてきた。次に動的条件下における関係について調査する。そこで、次に腐食や liquid-like O-H の発生と摺動の関係を明らかにするために、試験開始からディスクを 10rpm で回転させて観察を行い、動的な条件におけるイオン液体膜中に混和した水の挙動について調べた。IR スペクトルの経時変化を図 4(a)に示す。試験時間 8 時間とし、静的条件において腐食の生じない低湿度条件下 3.8 g/m^3 で実験を行った。O-H 伸縮振動のピークに関して、liquid-like O-H は観測されず、水は free O-H として混和していることがわかる。図 4(b) の試験後表面画像から腐食に関しては、liquid-like O-H が観測されなかったにも関わらず、腐食が生じていることがわかる。また、湿度も 3.8 g/m^3 と低く、静的状態とは異なる過程で腐食が生じたと考えられる。これは、摺動によりピン表面に傷が生じ、傷の箇所において局所的な電位差が生じやすくなり、静的な状態に比べ電界腐食が生じやすい環境であったことが予想される。摺動状態で liquid-like O-H が観測されなかった理由としては、せん断場では、摺動面近傍で liquid-like O-H が生じたとしても、瞬時にせん断場から排出され、FT-IR で定常的に測定できなくなったためと考えている。一方、静的条件下では、表面で生じた liquid-like O-H はその場に留まり続けるため、時間とともに liquid-like O-H の割合が増加していくと考えている。

このことを確かめるために、試験開始から 0.5 時間ディスクを回転させて腐食環境を作った後、7.5 時間静的な状態で試験を行った。なお、試験時間は比較のためディスク回転のみの 8 時間の試験に合わせた。湿度は 4.0 g/m^3 であった。IR スペクトルの経時変化を図 5(a)に示す。図 5(a)からディスクの回転を止めた後の静的状態において liquid-like O-H のピークが現れることがわかる。腐食に関しては、8 時間の動的試験の結果（図 4(b)）よりも 0.5 時間動的状態の後 7.5 時間静的状態での試験の結果（図 5(b)）の方が腐食が進行していることがわかる。この結果は、静的状態における liquid-like O-H と腐食の関係と一致している。また、表面の反応生成物について X 線光電子分光分析(XPS)による表面分析を行った。測定スポット径は $200 \mu\text{m}$ で測定した。図 B-19 の画像における白色部は酸化鉄(II) および酸化鉄(III)の生成が示唆された。



(a) 8 時間の動的状態試験



(b) 0.5 時間の動的状態の後、7.5 時間の静的状態の試験

図 B-19 動的状態における [BMIM]OTf の IR スペクトルの経時変化と試験後のピン表面の光学顕微鏡画像

静的条件と同様に図 B-19 における IR スペクトルから、イオン液体中に含まれる水分量と状態比について計算を行った。図 B-20 にイオン液体中に含まれる水分量の経時変化を示す。いずれの場合も試験開始直後から減少傾向の後、一定の値となる。しかし、0.5 時間

の動的状態の後、7.5 時間の静的状態にした場合は、180 分経過時点からイオン液体中の水分量が増加する傾向が観測された。

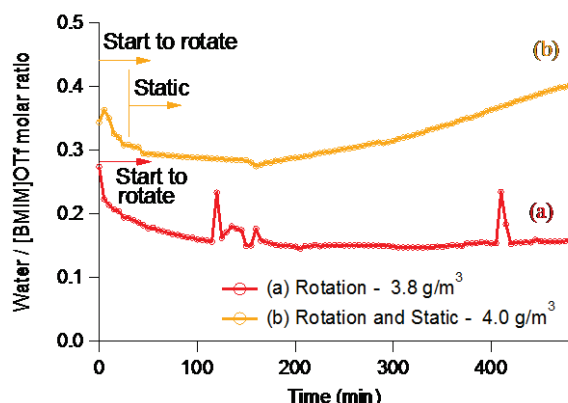


図 B-20 イオン液体中に含まれる水分量の経時変化

(a)8 時間の動的状態試験, (b)0.5 時間の動的状態の後, 7.5 時間の静的状態の試験

図 B-21 に水の状態比の経時変化を示す。動的状態のみの場合は、水の状態比は試験開始からほぼ一定の値を保つ。一方、0.5 時間の動的状態の後、7.5 時間の静的状態にした場合は、動的状態から静的状態に移行した時点から水の状態比の値が大きくなる。つまり、liquid-like 構造の水が増加する。

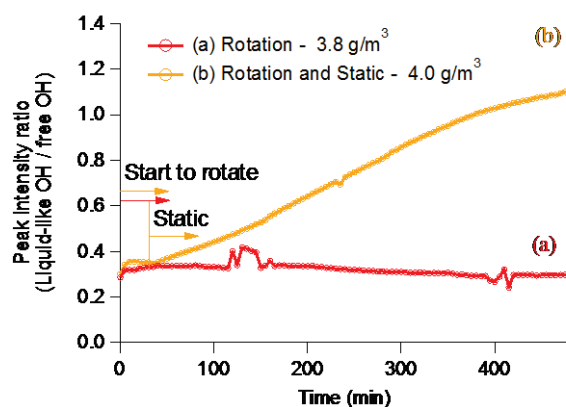


図 B-21 水の状態比の経時変化

(a)8 時間の動的状態試験, (b)0.5 時間の動的状態の後, 7.5 時間の静的状態の試験

図 B.22 はイオン液体中に含まれる水分量との状態比の関係である。図 B.22 中には式 (C.3)の直線で表わされるイオン液体中に水が混和しているだけ状態についても比較のために示している。動的状態のみの場合は、イオン液体中に水が混和しているだけの状態よりも水の状態比が大きいことがわかる。試験後のピン表面にわずかに腐食が観測されたことから、前述の通り腐食表面に対して liquid-like 構造の水が取り込まれたが、液体の流れにより表面に水が留まることができなかつたと考えられる。しかしながら、表面に凝集は

できないものの、表面近傍には liquid-like 構造の水は多少なり存在していると考えられる。一方、0.5 時間の動的状態の後、7.5 時間の静的状態にした場合は、イオン液体中の水分量は多くないにも関わらず、水の状態比が急激に増加していることが観測される。これは、液体の流れがなくなったことで、表面に liquid-like 構造の水が留まることができるようになり、腐食と liquid-like 構造としての水の取り込みが時々刻々と進行したものと考えられる。また、静的状態に比べ、その進行速度が速い。その理由としては、静的状態では、ピンの外周から腐食が始まっていくのに対して、動的状態では、ピン表面全体が腐食していくため腐食面積が多くなり、腐食と liquid-like 構造の水の取り込みの進行速度が速かったと考えられる。

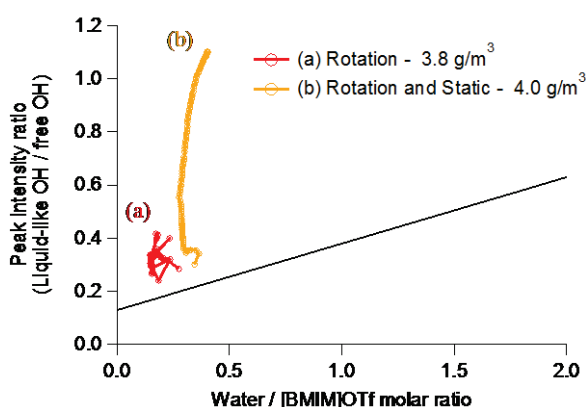


図 B-22 イオン液体中に含まれる水分量との状態比の関係

(a)8 時間の動的状態試験, (b)0.5 時間の動的状態の後, 7.5 時間の静的状態の試験

B.2.4. 動的状態に荷重を負荷した場合におけるイオン液体膜中の水の分子挙動および表面反応に及ぼす影響

次に動的環境下において荷重を負荷した場合の影響について調べる。また、荷重負荷時にはイオン液体中に含まれる水による腐食だけではなく、イオン液体そのものと水の反応によるトライボケミカル反応が生じる可能性が考えられる。そこで、静的条件下において腐食性のあった [BMIM]OTf と腐食性のなかった [BMIM]PF₆ の 2 種のイオン液体について比較を行う。各イオン液体の摩擦状態の変化による分子挙動の調査を行うため、0 ~ 120 min 間は荷重をかけずにピンとディスクの間にイオン液体が存在する状態。125 ~ 180 min 間は荷重をかけずにディスクを回転させた状態。190 ~ 210 min 間はディスクを回転させたまま荷重をかけた状態と摩擦条件に対して時間変化を調査した。ディスクの回転速度は 10 [rpm]、荷重は 25 [N] である。図 4-2 は実験シーケンスをグラフにてまとめたものである。湿度条件は、[BMIM]OTf の時は 10.9g/m³、[BMIM]PF₆ の時は 7.4g/m³ であった。

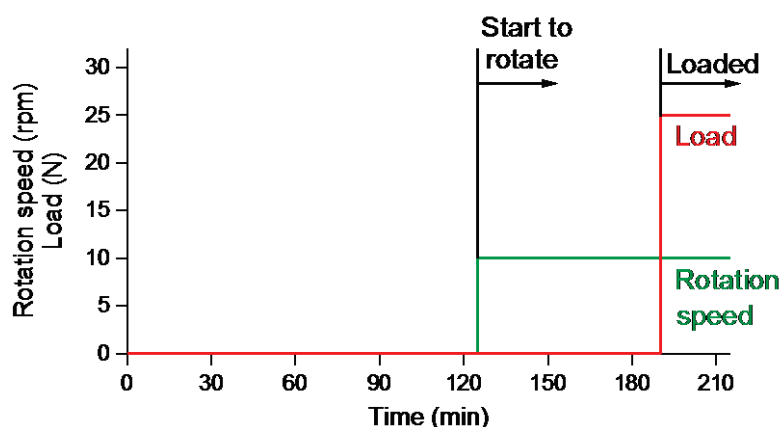


図 B-23 摩擦状態が及ぼす分子挙動への影響調査の実験シーケンス

まず、図 B-23 における実験シーケンスで[BMIM]OTf を用いた場合の結果を示す。図 B-24 に IR スペクトルの経時変化を示した。今回の実験条件下では、O-H 伸縮振動について、free-O-H から liquid-like O-H への遷移に起因するピークシフトは観測されなかった。

図 B-25 に C-H 伸縮振動ならび O-H 伸縮振動のピーク面積の経時変化を示す。C-H 結合はカチオンにのみ含まれることから、C-H 伸縮振動に関するピーク面積をカチオンの相当量とし、O-H 伸縮振動に関するピークのピーク面積を水の相当量とする。カチオンのピーク面積はイオン液体潤滑膜のバルクに相当すると考えられるため、ピーク面積の増減は潤滑膜厚さの増減に対応する。図中の赤線が C-H 伸縮振動のピーク面積、青線が O-H 伸縮振動のピーク面積を表している。そこで、カチオンのピーク面積を潤滑膜の厚さ相当として評価指標に用いる。静的条件下では C-H 伸縮振動のピーク面積が減少し、O-H 伸縮振動のピーク面積が増加した。これは[BMIM]OTf がその水混和性により大気中から水分を吸収したためと考えられる。ディスクを回転させ始めると、C-H 伸縮振動と O-H 伸縮振動両方のピーク面積が増加した。その後荷重を負荷すると、いずれのピーク面積も減少した。これは潤滑膜厚さの減少によるものと考えられる。

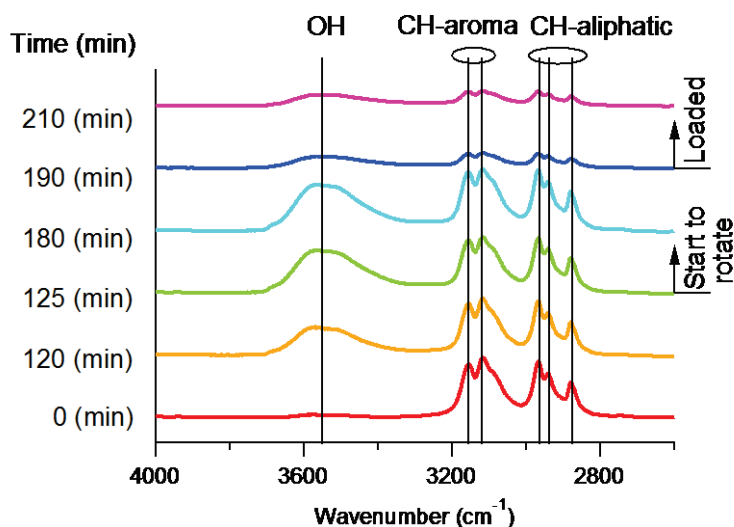


図 B-24 [BMIM]OTf の IR スペクトルの経時変化

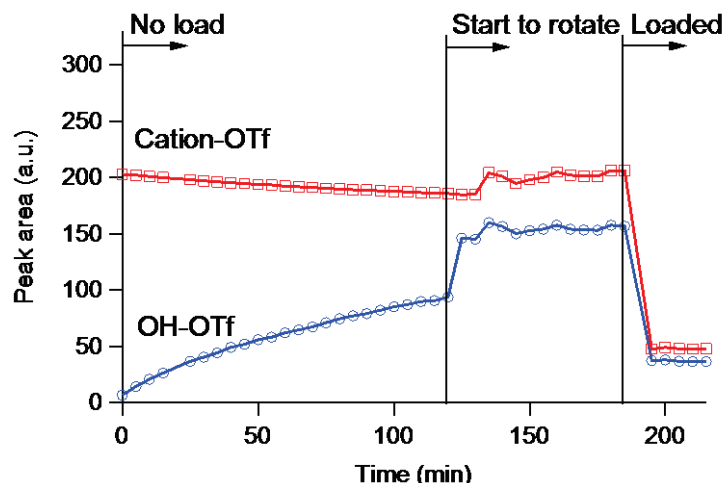


図 B-25 [BMIM]OTf のピーク面積の経時変化

また、これまでの解析と同様に、O-H 伸縮振動のピーク面積 (A_{O-H}) を C-H 伸縮振動のピーク面積 (A_{C-H}) で除した値 (ピーク面積比: A_{O-H} / A_{C-H}) と式(C.2)の関係から、イオン液体中の水分量を計算した。その経時変化を図 B-26 に示す。静的条件下ではイオン液体中の水分量は徐々に増加していく。ディスクを回転させると、水の存在比は急増した。これは次のような理由であると考えられる。フッ化カルシウムディスク表面は親水性であるため、ディスク回転前では大気中から水分がフッ化カルシウムディスク上に吸着していると考えられる。ディスク回転前はイオン液体がピンとディスクの接触部にのみ分布している状態であるが、ディスクが回転したときには、イオン液体が静的状態では接触していなかったディスク表面と (回転軸を中心に同心円上に) 接触し、その上面に吸着していた水分がイオン液体膜中へ取り込まれたと考えられる。荷重負荷後は水の存在比に変化はなかった。これらの結果から、潤滑状態においては潤滑膜中の水の量は一定の量で安定し、また荷重負荷によって膜厚が変化しても一定量を維持することがわかった。

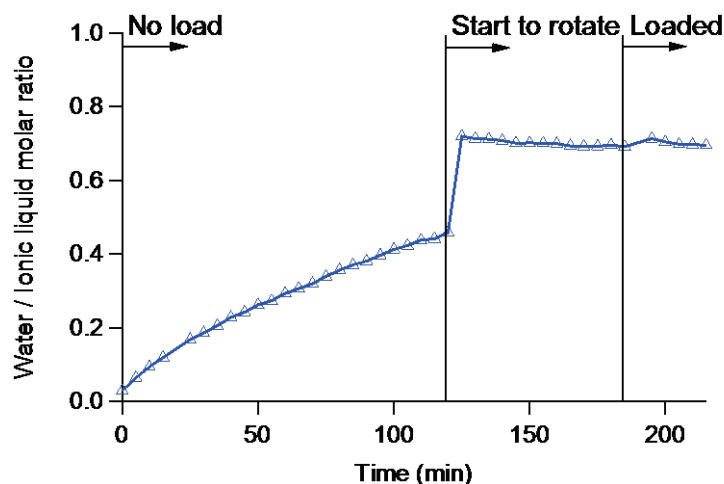


図 B-26 [BMIM]OTf 中の水分量の経時変化

次に[BMIM]PF₆の観察を用いた場合の結果について示す。図 B-27 に 2600 - 4000 cm⁻¹における IR スペクトルの経時変化を、図 B-28 に C-H 伸縮振動ならび O-H 伸縮振動のピーク面積の経時変化を示す。図 B-28 には比較のために前述の[BMIM]OTfの結果(破線)も示している。[BMIM]OTfの結果と比較して[BMIM]PF₆の場合では、静的条件下において O-H 伸縮振動ピークの増加が小さいことがわかる。ディスクを回転させると C-H 伸縮振動と O-H 伸縮振動のピークが急増するが、その後減少傾向を見せた後に一定の値をとった。荷重負荷後でもすべてのピークに変化はなかった。加えて今回の実験条件下では、C-H 伸縮振動ならび O-H 伸縮振動についてピークシフトはほとんど観測されなかった。

図 B-29 にイオン液体中の水分量の経時変化を示す。[BMIM]PF₆の場合、静的状態においてはイオン液体中の水分量はほとんど増加しなかった。ディスクを回転させた時には急激な増加が観測され、その後荷重を負荷しても水の存在比は変化しなかった。[BMIM]PF₆の水の存在比の経時変化は[BMIM]OTfの場合と同じ傾向を示した。しかしながら、[BMIM]PF₆の場合では水の量が非常に少ないことがわかった。イオン液体の摺動におけるトライボケミカル反応はイオン液体と水による反応であることが報告されていることから、これらのイオン液体の水混和性がトライボケミカル反応に影響を与えることが予想される。

次に摩擦試験中に形成された膜を調べるために XPS による表面分析を行った結果について述べる。

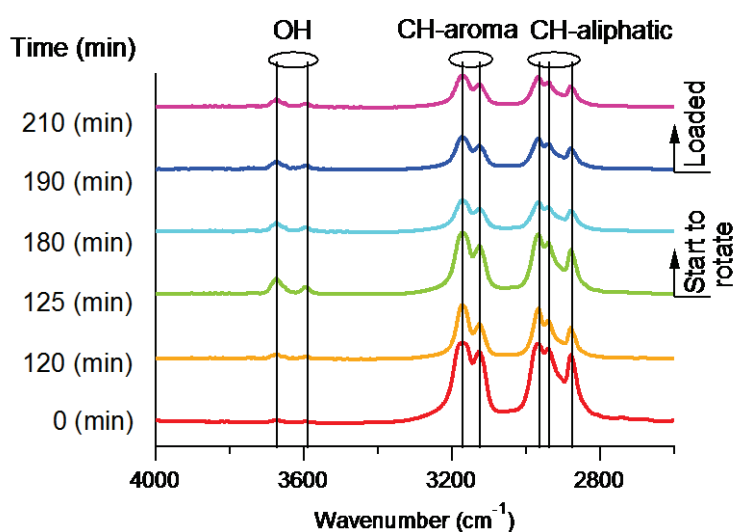


図 B-27 [BMIM]PF₆の IR スペクトルの経時変化

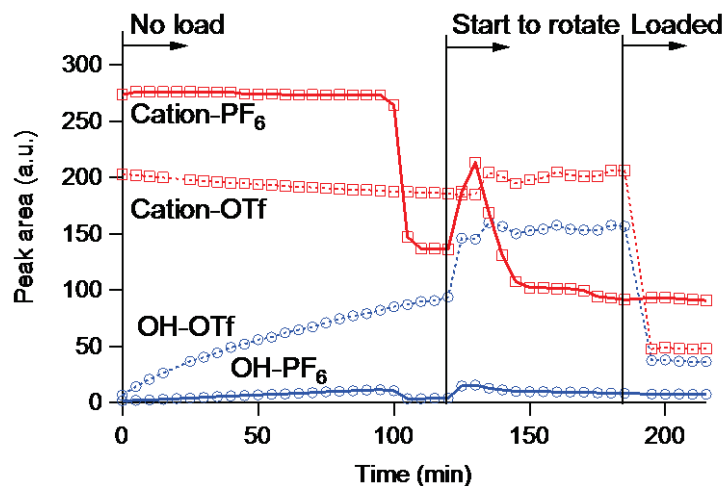


図 B-28 [BMIM]PF₆ のカチオンと水のピーク面積の経時変化

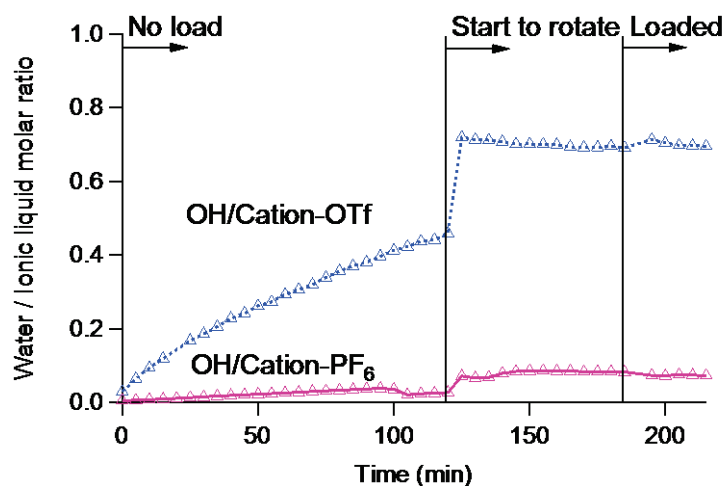


図 B-29 [BMIM]PF₆ のイオン液体中の水分量の経時変化

図 B-30 に[BMIM]PF₆ [図 B-30 (a)]ならび[BMIM]OTf [図 B-30 (b)]を使った場合の摩擦試験後のピン表面の画像を示す．図中の赤い円は XPS の測定点を示している．図 B-30 (b) から，[BMIM]OTf を使用した場合には，酸化による変色が見られる．静的状態試験（図 B-3,4,7,8）やピン自重相当の動的状態（図 B-19）で観測された腐食とは異なる様相であることが見て取れる．

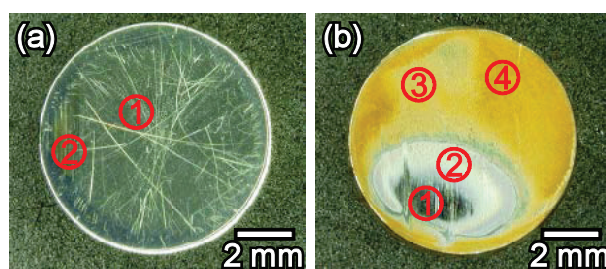


図 B-30 摩擦試験後のピン表面画像 (a) [BMIM]PF₆ (b) [BMIM]OTf

図 B-31 は[BMIM]PF₆を使用した場合の survey スペクトルである。測定点 2 では、測定点 1 に比べてカルシウムとフッ素が多いことがわかる。

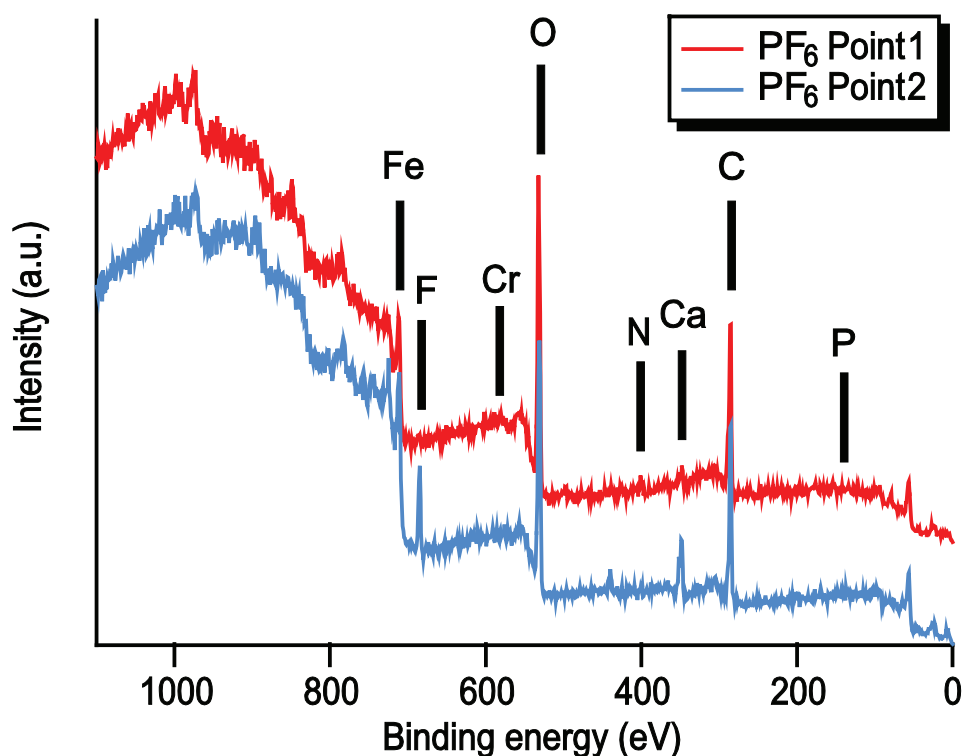
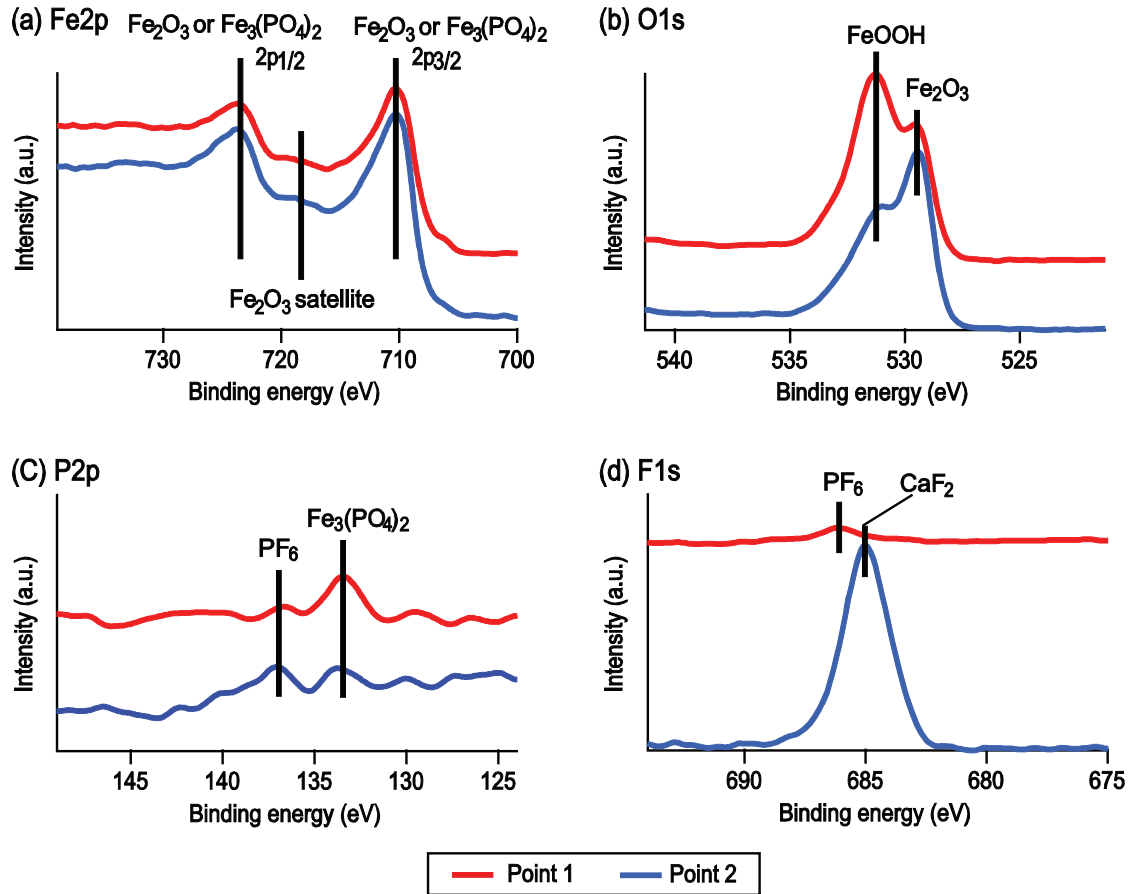


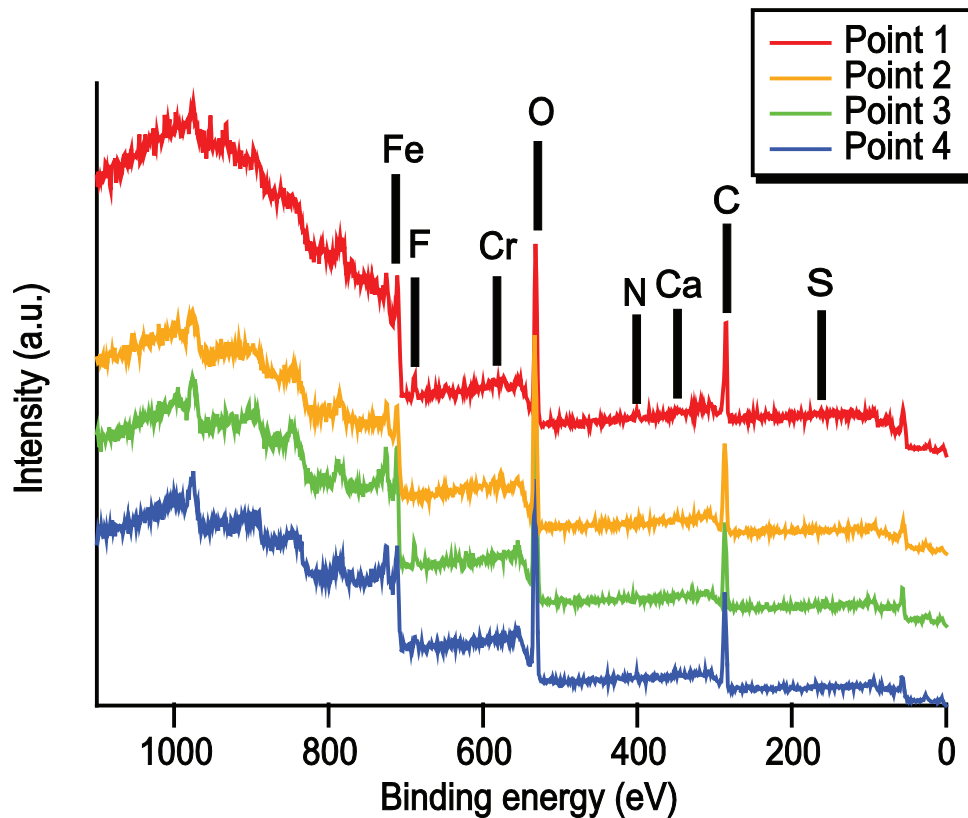
図 B-31 XPS の Survey スペクトル - [BMIM]PF₆

図 B-32 に[BMIM]PF₆を使用した場合の(a) Fe(2p), (b) O(1s), (c) P(2p), (d) F(1s)の XPS スペクトルを示す。図 B-32 (a) Fe(2p)のスペクトルから、酸化鉄由来と思われる 710.0 eV の Fe(2p_{3/2})のピークが観測された。図 B-32 (b) O(1s)のスペクトルから、いずれの測定点においても 2 つのピークが観測された。529.5eV の O(1s)のピークは金属酸化物に帰属され、531.5 eV の O(1s)のピークはヒドロキシル基に帰属される。図 B-32 (c) P(2p)のスペクトルから、金属リン酸塩由来と思われる 133.5 eV のピークがいずれの測定点において観測された。[20] さらに測定点 1 では、PF₆由来と思われる 137.0 eV のピークが観測された。図 B-32 (d) F(1s)のスペクトルにおいて、PF₆由来と思われる 687.0 eV のピークが観測された[21,22]。これらの結果から、PF₆アニオンが表面に残留していることが示唆された。また、測定点 1 では既述のように金属リン酸塩を示唆するピークが P(2p)のスペクトル中にあることから、摺動により鉄表面と PF₆アニオンが反応し、その結果、リン酸鉄が形成されたと考えられる。

測定点 2 では、図 B-32 (d) F(1s)のスペクトルにおいて、PF₆由来と思われる 687.0 eV と金属フッ化物由来と思われる 685.0 eV のピークが観測された。さらに図 B-31 のサーベイスペクトルにおいてカルシウムの強いピークが観測されている。ピーク面積からカルシウムに対するフッ素の元素比を見積もったところ 2 倍程度の量があることがわかった。このことから、測定点 2 においてはディスク材に使用したフッ化カルシウムが摺動中にピン表面に移着したことが考えられる。



☒ B-32 XPS スペクトル - [BMIM]PF₆ , (a)Fe2p, (b)O1s, (c)P2p, (d)F1s



☒ B-33 XPS の Survey スペクトル - [BMIM]OTf

図 B-33 は[BMIM]OTf を使用した場合の survey スペクトルである。Fe, C, O, S, Cr, F のピークが観測された。

図 B-34 に[BMIM]OTf を使用した場合の(a) Fe(2p), (b) O(1s), (c) S(2p), (d) F(1s), (e) Cr(2p)の XPS スペクトルを示す。全ての測定点において、SO₄あるいはSO₃に帰属される 168.5 eV における S(2p_{3/2})のピークが観測され、SO₃に帰属される 532.0 eV における O1s のピークが観測された。このことから、すべての測定点において OTf アニオン由来の SO₃ が表面に存在していると考えられる。

測定点 1 と 2 では、図 B-34 (a) Fe(2p)のスペクトルにおいて、測定点 3, 4 に比べメインピークの BE がわずかに小さかった。このことから測定点 1, 2 は測定点 3, 4 とは異なる物質が表面に存在していることが示唆される。測定点 1, 2 では、FeO 由来と思われる 710.0 eV と硫化鉄あるいはフッ化鉄由来と思われる 707.0 eV のピークが観測された。加えて測定点 1 では、図 B-34(b) O(1s)のスペクトルから酸化鉄由来の 529.5 eV のピークが、図 B-34 (c) S(2p)のスペクトルから金属硫化物由来の 162.5 eV のピークが、図 B-34 (d) F(1s)のスペクトルから金属フッ化物由来の 685.0 eV のピークが観測された。このことから、測定点 1 においては、硫化鉄と FeO が主として存在しており、加えて少量のフッ化鉄も存在していることが示唆された。さらに、図 B-34 (e) Cr(2p)のスペクトルからクロム酸化物由来の 576.0 eV のピークも若干観測されたことから、少量のクロム酸化物も存在していると考えられる。白色部の測定点 2 では、鉄酸化物と硫化鉄に加えて、クロム酸化物に帰属される、576.0 eV の Cr(2p_{3/2})と 529.5 eV の O(1s)が観測された。そのため、測定点 2 においてはクロム酸化物が主として存在していると考えられる。

茶褐色の測定点 3 と 4 においては、Fe₂O₃に帰属される 710.5 eV の Fe(2p_{3/2})と 529.5 eV の O(1s)が観測された。加えて、SO₄に帰属される 168.5 eV の S(2p)と 533.0 eV の O(1s)が観測された。そのため、Fe₂O₃と FeSO₄が赤褐色部では存在していると考えられる。

以上のことから、金属光沢部の測定点 1 においては FeO と硫化鉄、酸化クロム、フッ化鉄が、白色部の測定点 2 においては酸化クロムと FeO が、赤褐色部の測定点 3, 4 においては Fe₂O₃と FeSO₄が形成されたことが分かった。これらのトライボケミカル反応による生成物の違いは、腐食摩耗の度合いがピンの部位によって異なったためと考えられる。

[BMIM]OTf の場合とは対照的に、[BMIM]PF₆ の場合では変色が見られなかった。淡色部の測定点 1 ではリン酸鉄が、金属光沢部の測定点 2 においてはフッ化カルシウムのディスクからピンへの移着が確認された。

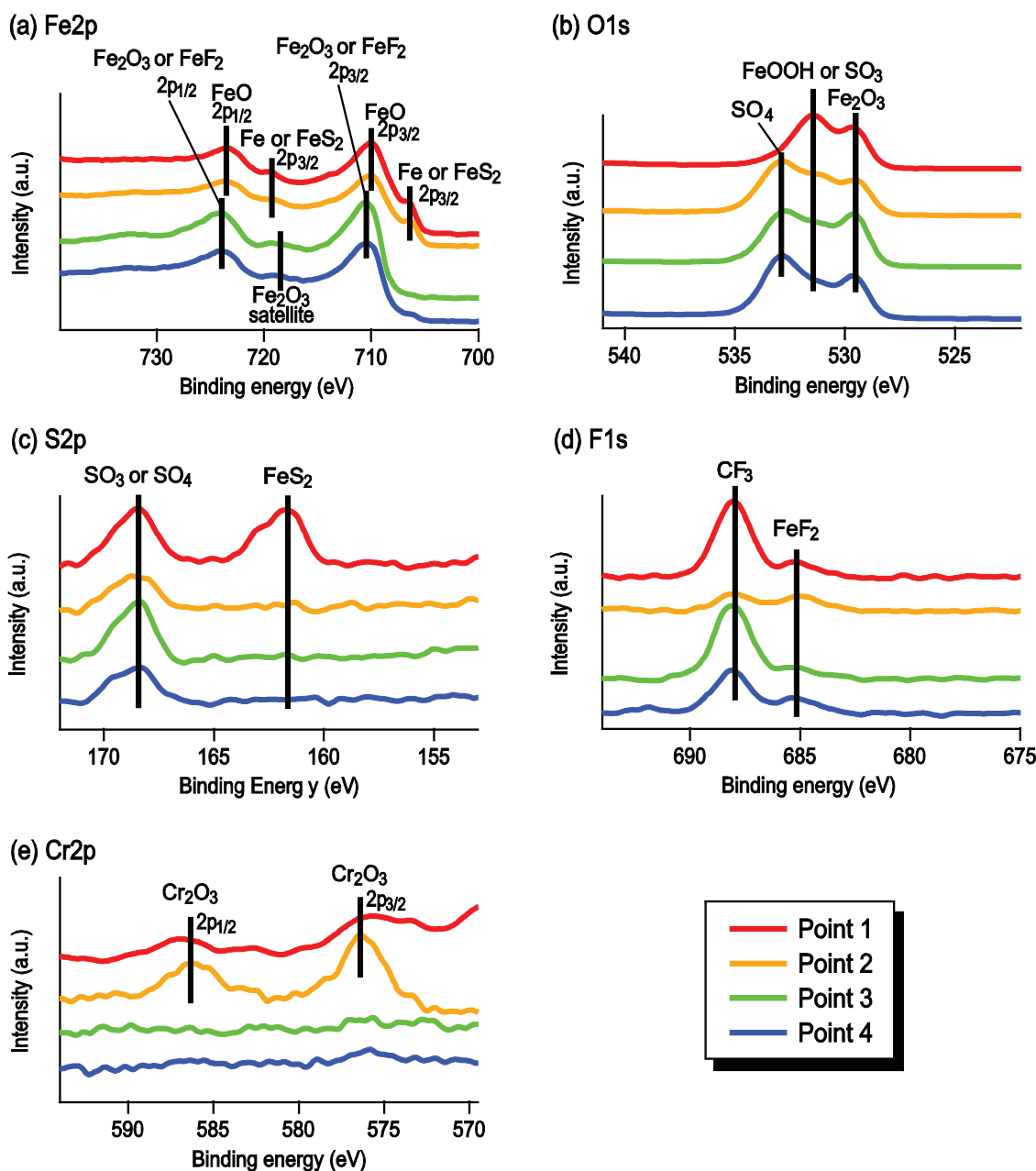


図 B-34 XPS スペクトル - [BMIM]OTf, (a)Fe2p, (b)O1s, (c)S2p, (d)F1s, (e)Cr2p

以上の XPS による表面分析の結果から、表面の部位によってトライボケミカル反応による生成される物質が異なる理由について考察する。[BMIM]OTf の測定点 1 と [BMIM]PF₆ の測定点 2 の金属光沢部は inlet 部であり、シビアな摩擦状態であったと考えられる。この理由としては金属光沢部では金属塩が観測されてもその量は少ないことが挙げられる。[BMIM]OTf の測定点 1 におけるフッ化鉄や硫化鉄の形成もシビアな摩擦状態がトライボケミカル反応に起因するイオン液体の分解を起こしたと考えられる。加えて、イオン液体が分解した際に、アニオン由来の酸の形成が進行したものと考えられる。それぞれのアニオンの構成元素から考えるに、[BMIM]OTf では硫酸が、[BMIM]PF₆ ではリン酸がそれぞれ生成されたと考えられる。そのため、変色した表面部は outlet 部であり、[BMIM]OTf の場合は Fe₂O₃ と FeSO₄ がピン表面に形成され、[BMIM]PF₆ の場合はリン酸鉄が形成さ

れたと考えられる。これは XPS の結果とも一致する。また、XPS の結果から、[BMIM]PF₆ の場合よりも [BMIM]OTf の場合の方が金属塩の量が多かった。このことは、[BMIM]OTf の方が [BMIM]PF₆ に比べ多量の酸を生成したことを示唆している。この [BMIM]OTf と [BMIM]PF₆ 間の違いは潤滑状態における水の含有量に起因していると考えられる。また、[BMIM]OTf における反応生成物は、ピンの自重相当の動的試験 (図 B-19) における場合とは異なり、FeSO₄ などが生成されていることがわかる。このことから、ピンに 25N の荷重を負荷した場合は単なる腐食反応ではなく、水とイオン液体に起因したトライボケミカル反応が生じていることが予想される。

[BMIM]OTf と [BMIM]PF₆ の両方の場合で潤滑下では荷重負荷によって潤滑膜の膜厚が薄くなっても膜中の水の量は変化しなかった。しかしながら、水の量は [BMIM]PF₆ の場合では非常に少なかった。これらの結果から、イオン液体中の水がイオン液体のトライボケミカル反応による酸の生成を促進させることが考えられる。特に、多く水を含む場合はトライボケミカル反応により、より多くの酸を生成することが予想され、金属表面の腐食が進行しやすいと考えられる。このことは、イオン液体中の水の量はイオン液体の構成元素と同程度にトライボケミカル反応に影響することを示唆している。

B.2.5. 総括：イオン液体中の水分が金属表面の腐食ならび表面反応に及ぼす影響について

これまでの結果から、イオン液体による金属表面の腐食においてイオン液体中に取り込まれている水分が重要な役割を担っていることが明らかとなった。親水性のイオン液体を使用すると、静的状態であっても気液平衡の状態においてイオン液体中の水分量が 0.9M を超えるような湿度条件では金属表面の腐食反応が進行することがわかった。そして、いったん腐食が生じると、腐食表面において liquid-like 構造の形でさらなる量の水がイオン液体中に取り込まれ、腐食反応を促進させていくことが示された。動的条件では、摺動により表面に傷が生じ、腐食が生じやすい環境になることが示された。しかしながら、荷重を負荷した状態での摺動では、腐食反応の他にイオン液体と水のトライボケミカル反応が生じることが示唆された。一方、疎水性のイオン液体を使用すると、イオン液体中に含まれる水分量が非常に小さく、静的状態、動的状態においても腐食反応は示さない。荷重を負荷した場合においても、イオン液体と水のトライボケミカル反応に起因する反応生成物が表面に観測されたが、親水性のイオン液体に比べると、その影響は微小なものであった。以上のことから、イオン液体の腐食性という観点から、潤滑剤に適したイオン液体について考えると、イオン液体中に水を取り込まない [BMIM]PF₆ のような水不溶性イオン液体が腐食性とトライボケミカル反応性を考慮すると良いということがわかった。特に [BMIM]OTf のような水を取り込む能力の高いイオン液体は、腐食が生じた際に liquid-like 構造としてさらに水を取り込み、自壊的に腐食を進行させていくことが明らかとなった。

B. 3 節 界面分子吸着構造の観点から潤滑剤に適したイオン液体の選定

次に本節では、イオン液体の構造と潤滑特性の関係について調べる。2. 4 節に記述した実験で、SFG 分光分析を用いて親水性 SAM 膜である MHDA 膜上のイオン液体の観察を行い、MHDA とイオン液体の界面におけるイミダゾリウム環の配向について解析した。その結果、イミダゾリウム環の傾き角 θ は、 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6 > [\text{BMIM}]\text{OTf} > [\text{BMIM}]\text{TCC}$ という結果が得られた。また、往復動の微小荷重摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は、 $[\text{BMIM}]\text{TCC} > [\text{BMIM}]\text{OTf} > [\text{BMIM}]\text{PF}_6$ となった。SFG 測定と微小摩擦試験の結果より、イミダゾリウム環の傾き角 θ が大きいほど摩擦が小さくなるという、界面分子構造と摩擦特性の関係が導かれた。しかしながら、この実験において SFG 分光分析はあくまで静的状態において行っており、摩擦前の分子配向状態を解析したに過ぎない。そのため、実際の摺動界面におけるイオン液体の分子配向は不明瞭であり、その摩擦との関連も未解明である。そこで、2. 5 節で説明した SFG 摩擦界面その場観察装置を用いて摺動中におけるイオン液体についてその場観察を行い、実際の摩擦界面におけるイオン液体の分子挙動を解析する。

B.3.1. 実験方法

半円柱プリズム試験片には無水石英 ($\phi 20 \times 20$) を、ディスクにはサファイヤ ($\phi 150 \times t 10$) を使用した。荷重は 2.5N (6.3kPa)、ディスク回転速度 0.4rpm (2.1mm/s) とした。SFG の測定条件として、可視光と赤外光の入射角はそれぞれ 68° と 60° であった。プリズムに入射させる可視光と赤外光の強度はそれぞれ $\sim 100 \mu\text{J/pulse}$ と $\sim 250 \mu\text{J/pulse}$ とした。偏光条件は ssp で測定を行った。イオン液体には、図 B-2 に分子構造を示した $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, $[\text{BMIM}]\text{TCC}$, $[\text{BMIM}]\text{OTf}$ の 3 種類を使用した。

B.3.2. 実験結果

図 B-35 に各イオン液体の静的状態 (青) と動的状態 (赤) の SFG スペクトルを示した。いずれの場合においても、カチオンに含まれる直鎖 C-H 由来の伸縮振動ピークとイミダゾリウム環由来の $\nu_{\text{AsHC}(4)\text{-C}(5)\text{H}}$, $\nu_{\text{SsHC}(4)\text{-C}(5)\text{H}}$ のピークが観測された[23,24]。

図 B-35 で得られたスペクトルについて式(2.3)を用いてピークフィッティングを行い、分子の配向角度について解析を行った。本実験では、イミダゾリウム環の分子配向角度に着目して、その傾き角度 θ と分子軸 C_2 軸からのねじれ角 φ について解析を行った。イミダゾリウム環の分子配向角度の定義については図 2-5 に掲載している。実験室座標系において、xy 平面に対して垂直 z 方向からの C_2 軸の傾き角を θ , C_2 軸周りの回転角を φ と定義している。Baldelli らによると、イミダゾリウム環のねじれ角は立体障害のため $0 \sim 30^\circ$ 程度であるといわれており[25]、今回はその範囲で計算を行っている。この際に、イミダゾリウム環由来の $\text{HC}(4)\text{-C}(5)\text{H}$ のピーク強度比 ($\nu_{\text{SsHC}(4)\text{-C}(5)\text{H}}/\nu_{\text{AsHC}(4)\text{-C}(5)\text{H}}$) を計算して解析を行っている。

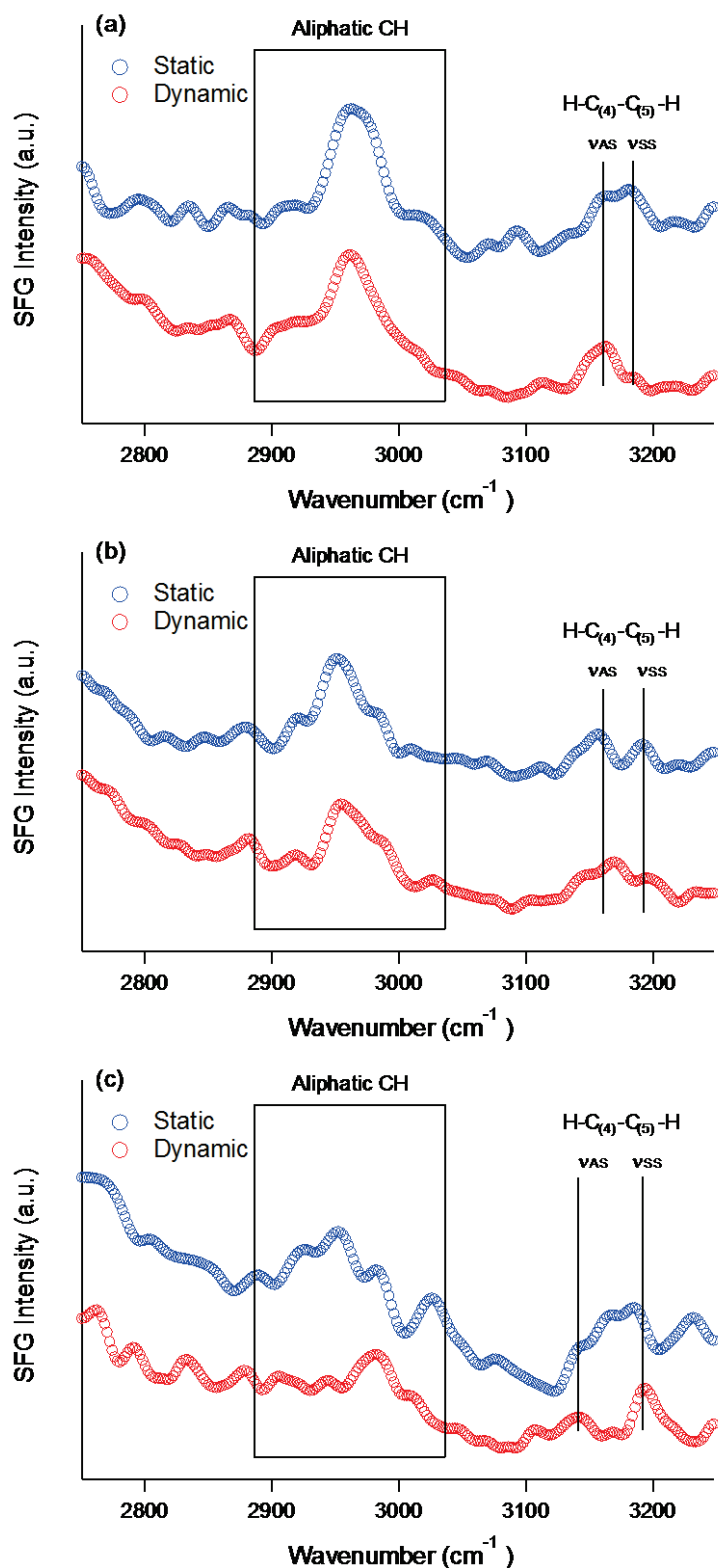


図 B-35 静的・動的状態における SFG スペクトル
 (a)[BMIM]PF₆, (b)[BMIM]OTf, (c)[BMIM]TCC

数値計算の結果得られた SFG 強度比 ($v_{SS}HC(4)-C(5)H / v_{AS}HC(4)-C(5)H$) と分子配向角 (θ , φ) の関係を図 B-36 に示す. ピークフィッティングの結果得られた $HC(4)-C(5)H$ のピーク強度比 ($v_{SS}HC(4)-C(5)H / v_{AS}HC(4)-C(5)H$) は, [BMIM]PF₆ の場合, 摺動前では 1.19 で, 摺動中は 0.119 であった. 図 B-36 の関係と比較すると, 摺動前は $\sim 63.1^\circ$ であった傾き角 θ

が摺動中では $\sim 90^\circ$ 近い配向になっている。このことから、摺動中にはイミダゾリウム環が表面に平行に近い傾き角度で配向していることがわかる。[BMIM]OTfの場合、摺動前では0.673で、摺動中は0.690であった。図B-36の関係から傾き角 θ を解析すると、摺動前は $\sim 87.9^\circ$ 、摺動中は $\sim 84^\circ$ と摺動前と摺動中で変化しなかった。[BMIM]TCCの場合、摺動前では1.05で、摺動中は2.42であった。図B-36の関係から傾き角 θ を解析すると、摺動前は $\sim 66.4^\circ$ 、摺動中は $\sim 50.2^\circ$ となった。このことから、摺動中の方が静的状態に比べ、イミダゾリウム環が表面に垂直に配向していることがわかった。また、イオン液体ごとに傾き角 θ をまとめると、摺動前では[BMIM]OTf > [BMIM]TCC > [BMIM]PF₆という関係であった。これは以前MHDA表面について静的条件で測定した結果とは異なる。この理由として、表面が異なること、イオン液体がプリズムとディスクに挟まれた状態であることが考えられる。摺動中では、[BMIM]PF₆ > [BMIM]OTf > [BMIM]TCCとなった。

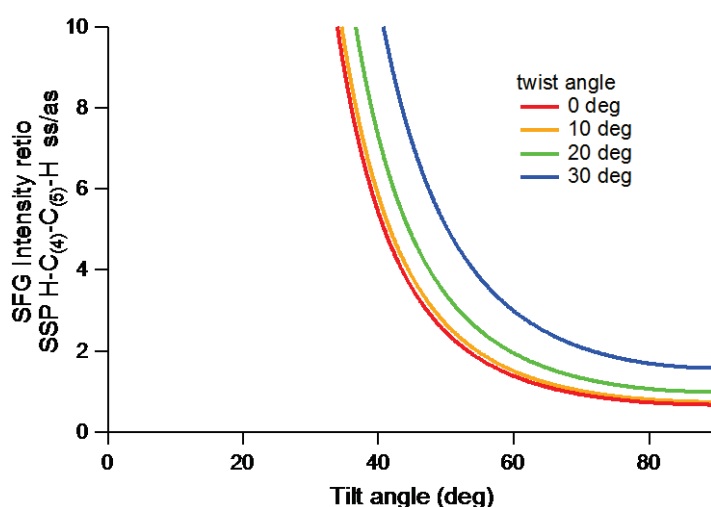


図 B-36 SFG 強度比 ($v_{SS}HC(4)-C(5)H / v_{AS}HC(4)-C(5)H$) と分子配向角 (θ, φ) の関係

次に、摩擦係数について、図B-37に300分の摺動における摩擦係数の経時変化を示す。摩擦係数の平均をとると、[BMIM]PF₆が一番低く0.096、次いで[BMIM]OTfが0.24、[BMIM]TCCが0.33という結果になった。また、[BMIM]OTfについては摩擦挙動が試験時間を通して安定しなかった。

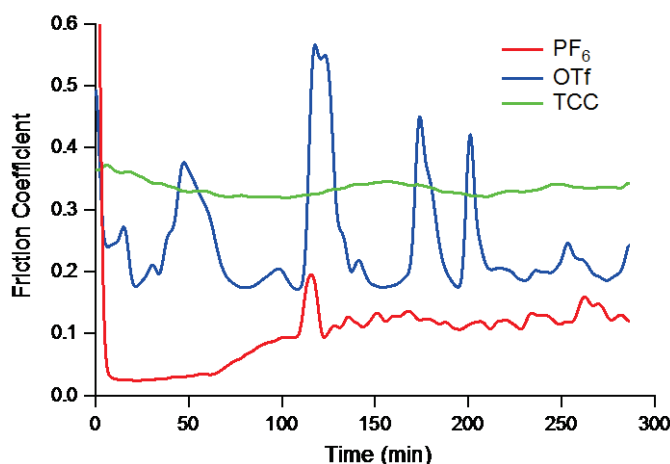


図 B-37 各イオン液体の摩擦係数の経時変化

各種イオン液体の摺動中のイミダゾリウム環の傾き角 θ と摩擦係数の関係を図 B-38 に示す。この結果から、摺動中のイミダゾリウム環の傾き角 θ が大きい、つまりイミダゾリウム環が表面に平行に近い配向をしている場合ほど摩擦係数が小さくなるという関係が明らかとなった。

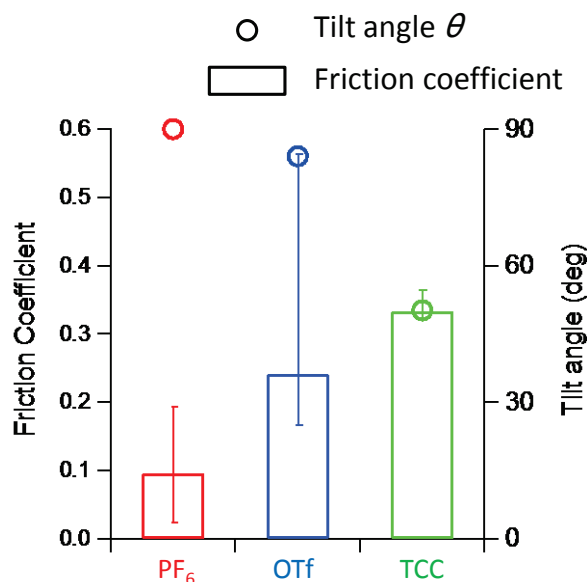


図 B-38 各イオン液体の摩擦係数と傾き角 θ の関係

B.3.3. 考察

イミダゾリウム環が表面に近い配向ほど摩擦係数が低くなったことについて考察する。まず、無水石英プリズム表面には強制電場を印加していないため、イオン液体は表面平面にアニオンとカチオンが交互配列している状態であると考えられる。静的状態では、アニオンとカチオンは互いに安定となる配座で存在していると考えられるが、動的状態ではせん断が加わることで剛直なイミダゾリウム環が摺動方向へ配向させられると予想される。その際に、カチオンと隣り合うアニオンに寄り掛かる形になるため、アニオンのサイズが小さければイミダゾリウム環は表面に平行な方向に倒れられるが、アニオンサイズが大きければ倒れられないと考えられる。実際にアニオンのサイズは、PF₆が最も小さく1.57、OTfが1.94、TCCが2.57の順であり、イミダゾリウム環の傾き角が大きい順と一致する。また、イミダゾリウム環の配向が確認されることから、分子吸着膜第一層とイオン液体バルクの間が摩擦のすべり面であると考えられる。また、カチオンに含まれるブチル基は非極性基であるため、バルクのイオン液体側に配向していることが報告されている。このとき、イミダゾリウム環の傾き角 θ が小さいと、ブチル基は立体障害のためせん断に対し対抗する方向に配向させられると考えられる。(図 B-39) そのため、せん断に対して対抗するブチル基が抵抗となり摩擦が大きくなったと考えられる。図 B-35(c)において、ブチル基由来の直鎖 C-H のピーク強度が減少している結果から、せん断に対抗するブチル基がその構造を乱され、明確な界面を形成していないことを表していると考えられる。

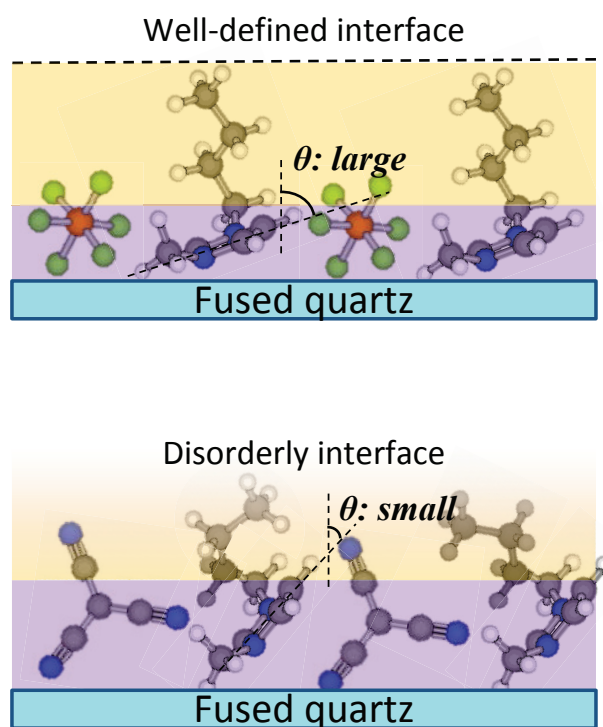


図 B-39 摩擦界面におけるイオン液体の吸着構造のモデル図

B.3.4. 結言

無水石英プリズム表面のイオン液体分子吸着膜について SFG 分光分析を用いて摩擦界面のその場観察を行った。その結果、無水石英表面のイオン液体吸着膜の動的状態における界面構造は、静的状態におけるものとは異なることが示された。イミダゾリウム環の分子配向解析の結果から、動的状態においては PF_6 の傾き角 θ が最も大きく、次いで OTf, TCC となった。また、摩擦係数は PF_6 が最も低く、次いで OTf, TCC となった。このことから、動的状態におけるイミダゾリウム環の傾き角と摩擦特性には相関があることが示された。また、 PF_6 アニオンが最も小さく、次いで OTf, TCC となり、イミダゾリウム環の傾き角にはアニオンの大きさが関係していると考えられ、小さいアニオンほど低摩擦を示す可能性が示唆された。

B. 4 節 結言

イオン液体の鋼材に対する腐食性について赤外分光分析を用いた解析から、イオン液体の腐食性には湿度が大きく影響しており、大気中の水分とイオン液体の水分の平衡状態においてある閾値を超える水分が混和した際に腐食が生じることが示された。いったん腐食が生じると liquid-like 構造の形で水がイオン液体中に取り込まれ、腐食をさらに進行させることが分かった。この腐食は鋼材に耐食性のある SUS304 などを使用した際には防ぐことができる。また、疎水的なアニオンを使用することで、イオン液体中の水分量を小さく抑えることができ、腐食を防ぐことができることが示された。しかしながら、動的状態で

は、摺動による表面の傷などが起点となり、腐食が生じ、いったん腐食が生じた表面には **liquid-like** 構造の形で水がイオン液体中に取り込まれ、低湿度環境でも腐食を進行させることが示された。また、荷重を負荷した動的条件では、イオン液体は水、表面とのトライボケミカル反応により負荷しない場合とは異なる反応生成物を表面に形成することが分かった。このようなトライボケミカル反応による腐食は静的条件と同様に疎水的なアニオンを使用することで、イオン液体中の水分量が抑えられることが示された。これらのことから、イオン液体の腐食には、疎水的なアニオンを使用することでイオン液体中に含まれる水分量を抑えることで、腐食性を抑制できることが示された。

イオン液体の摩擦特性について **SFG** 分光分析を用いたイオン液体分子吸着膜構造の摩擦界面における解析から、アニオンが小さいイオン液体ほど摩擦界面においてイミダゾリウム環が小さい傾き角で配向し、低摩擦を示すことがわかった。このことから、イミダゾリウム系イオン液体では、小さいアニオン種を持つイオン液体が低摩擦を示すと考えられる。以上から、潤滑剤には、腐食性を考慮した疎水的なアニオンかつ、潤滑性を考慮した小さなアニオンを持つイオン液体が適していると考えられる。これら得られた知見から、今回選定したイオン液体の中では **[BMIM]PF₆** が最も潤滑剤に適していると言える。

参考文献

- 1) Wilkes, J.S., Zaworotko, M.J., "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 13, (1992), pp. 965-967.
- 2) Nanjundiah, C., McDevitt, S.F., Koch, V.R., "Differential capacitance measurements in solvent-free ionic liquids at Hg and C interfaces", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, (1997), pp. 3392-3397.
- 3) McEwen, A.B., NgO, H.L., LeCompte, K., Goldman, J.L., "Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 146, (1999), pp. 1687-1695.
- 4) Ye, C.F., Liu, W.M., Chen, Y.X., Yu, L.G., "Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant", *Chemical Communications*, (2001) pp. 2244-2245
- 5) Mu, Z., Zhou, F., Zhang, S., Liang, Y., Liu, W., "Effect of the functional groups in ionic liquid molecules on the friction and wear behavior of aluminum alloy in lubricated aluminum-on-steel contact", *Tribology International*, Vol. 38, (2005), pp. 725-731.
- 6) Jiménez, A.E., Bermúdez, M.D., Iglesias, P., Carrión. F. J., Martínez-Nicolás, G., "1-n-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts", *Wear*, Vol. 260, (2006), pp. 766-782.
- 7) Qu, J., Blau, P. J., Dai, S., LuO, H., H. M. Meyer III, "Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications", *Tribology Letters*, Vol. 35, (2009), pp. 181-189.
- 8) Kamimura, H., Kubo, T., Minama, I., Mori, S., "Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants", *Tribology International*, Vol. 40, (2007), pp. 620-625.
- 9) Swatloski, R. P., Holbrey, J. D., Rogers, R. D., "Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Green Chemistry*, Vol. 5, (2003), pp. 361-363.
- 10) Suzuki, A., Shinka, Y., Masuko, M., "Tribological characteristics of imidazolium-based room temperature ionic liquids under high vacuum", *Tribology Letters*, Vol. 27, (2007), pp. 307-313.
- 11) Phillips, B.S., O-Hn, G.J, Zabinski, J.S., "Surface chemistry of fluorine containing ionic liquids on steel substrates at elevated temperature using Mössbauer spectroscopy", *Tribology Letters*, Vol. 26, (2007), pp. 85-91.
- 12) Wang, H., Lu, Q., Ye, C., Liu, W., Cui, Z., "Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact", *Wear*, Vol. 256, (2004) pp. 44-48.
- 13) Jeon, Y., Sung, J., Kim, D., Seo, C., Cheong, H., Ouchi, Y., Ozawa, R., Hamaguchi, H., "Structural Change of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Mixtures Studied by Infrared Vibrational Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 112, (2008), pp. 923-928.

- 14) Fitchett, B.D., Conboy, J.C., “Structure of the Room-Temperature Ionic Liquid/SiO₂ Interface Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, (2004), pp. 20255-20262.
- 15) Talaty, E.R., Raja, S., Storhaug, V.J., Dölle, A., Carper, W.R., “Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C₂-4MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, (2004), pp. 13177–13184.
- 16) Carter, D. A., Pemberton, J. E., Woelfel, K. J., “Orientation of 1- and 2-Methylimidazole on Silver Electrodes Determined with Surface-Enhanced Raman Scattering”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, (1998), pp. 9870–9880.
- 17) Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A. and Welton, T., Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 3, (2001), pp.5192-5200.
- 18) Noguchi, H., Okada, T. and Uozaki K., SFG study on potential-dependent structure of water at Pt electrode/electrolyte solution, *Electrochimica Acta.*, Vol. 53, (2008), pp.6841-6844.
- 19) Koga, Y., Mixing Schemes in Aqueous Solutions of Nonelectrolytes: A Thermodynamic Approach, *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, (1996), pp.5172-5181.
- 20) Alexander, V. N., Anna, K. V., Stephen, W. G. and Cedric J. P., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>. (Accessed 9 October 2012)
- 21) Nelson, A. Glenis, J. S. and Frank, A. J., XPS and UPS investigation of PF₆ doped and undoped poly 3methyl thiophene, *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, (1987), pp.5002–5006.
- 22) Zhao, W., Wang, L., Bai, M. and Q. Xue, Micro/nanotribological behaviors of ionic liquid nanofilms with different functional cations, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 43, (2010), pp.945-953.
- 23) Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S. and Carper, W. R., Vibrational Spectra of Imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids, *J. Mol. Liq.*, Vol. 124, (2006), pp.84-95.
- 24) Romero, C. and Baldelli, S., Sum Frequency Generation Study of the Room-Temperature Ionic Liquids/Quartz Interface, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 12 (2006), pp.6213-6223.
- 25) Romero C., Moore, H. J., Lee, T. R. L and Baldelli, S., Orientation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids at a Hydrophobic Quartz Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 1 (2007), pp.240-247.