

## 水晶振動子の複素アドミッタンス解析による運動エネルギー散逸に及ぼす 吸着分子層形成効果の検証

### Verification of the Effect of Adsorbed Molecular Layer Formation on Kinetic Energy Dissipation Using Complex Admittance Analysis of Quartz Crystal Resonators

福井大・工（正）\*久田研次, 福井大・工（非）吉田大祐, 福井大・工（非）嶋田隼也,

福井大・工（非）齊藤一志, 福井大・工（非）平田豊章

Kenji Hisada, Daisuke Yoshida, Shunya Shimada, Kazushi Saito, Toyoaki Hirata

University of Fukui

#### 1. はじめに

潤滑油には添加されている多種の添加剤の一つである有機摩擦調整剤 (OFM) は、摺動面に吸着分子層を形成し潤滑性を向上するとされている。今回は吸着分子層形成が摺動特性に与える影響の一つとして固液界面のずり変形に着目し、吸着分子の化学構造とずり特性の関係を明らかにする目的で、油中に浸漬した水晶振動子の複素アドミッタンススペクトルを測定した。Figure 1に示すような複素アドミッタンススペクトルは、射影する平面によってコンダクタンス曲線（コンダクタンス vs 周波数）、サセプタンス曲線（サセプタンス vs 周波数）およびアドミッタンス円線（サセプタンス vs コンダクタンス）として表示させることができる。コンダクタンス曲線の半値幅 (FWHM) を共振周波数  $f_s$  で除した散逸係数  $D$  は、水晶振動子の運動エネルギーが環境へ散逸する程度を表す指標として用いられる<sup>1)</sup>。例えば電極表面における吸着分子層の形成がエネルギー散逸に影響しなければ、コンダクタンス曲線はピーク形状を維持しつつ低周波数側にシフトする (Fig. 2(a))<sup>2)</sup>。一方で、層形成によってエネルギー散逸プロセスが増大すれば、コンダクタンス曲線は広帯化をともなって低周波シフトする (Fig. 2(b))<sup>3)</sup>。エネルギー散逸を増大させる因子としては、(I) 電極近傍の流体粘度の増加と (II) 固液界面のずり速度の変化が考えられる。本研究では、金属-油界面での吸着層形成の観察事例を紹介し、潤滑油の性能評価法としての可能性について議論する。

#### 2. 実験

極性末端基を有する鎖状分子の  $n$ -ヘキサデカン (C16) あるいはポリ $\alpha$ オレフィン (PAO2) 溶液に水晶振動子を浸漬し、23°Cの恒温槽中で複素アドミッタンススペクトルを測定した。添加剤には、疎水鎖の炭素数が16もしくは18であり極性末端基としてカルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基を有する化合物を用いた。Figure 3に示すように、これら添加剤の0.2wt%ヘキサン溶液に浸漬したアルミ電極の水晶振動子の複素アドミッタンススペクトルの経時変化を測定した。コンダクタンス曲線が極大値をとる共振周波数 ( $f_s$ ) とサセプタンス曲線で極値をとる周波数 ( $f_1$ および $f_2$ ) を求めた。コンダクタンス曲線においてピーク値の半値となる周波数が、サセプタンス曲線で極値をとる周波数に等しいことから、 $f_2 - f_1$  をコンダクタンス曲線の FWHM であるとした。水晶振動子が粘性流体と接触しており固液界面が強固に結合している場合、接触にともなう共振周波数と半値幅の変化は下式のように導出されている<sup>3)</sup>。

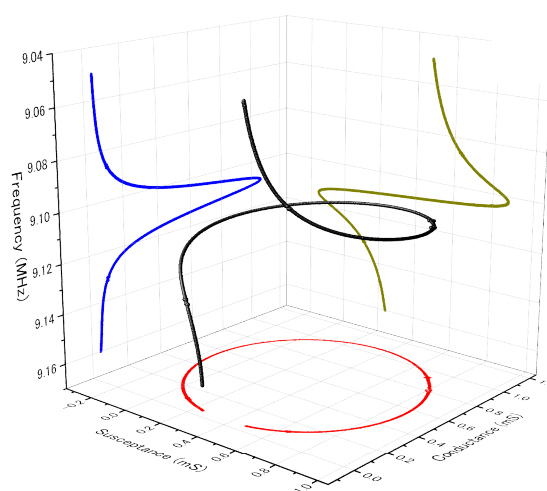


Fig. 1. Typical complex admittance spectrum of a quartz crystal oscillator in hexadecane.

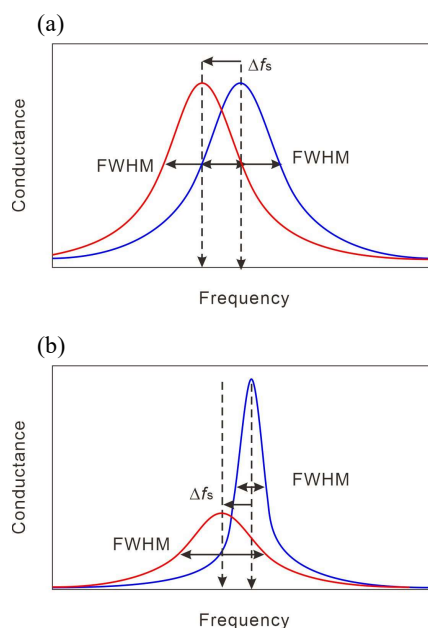


Fig. 2. Conductance curves before (blue line) and after (red line) the formation of the adsorption film: (a) constant energy dissipation and (b) increased energy dissipation.

$$\Delta f_s = -f_0^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\eta_l \rho_l}{\pi \mu_q \rho_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\Delta FWHM = 2f_0^{3/2} \left( \frac{\eta_l \rho_l}{\pi \mu_q \rho_q} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 $f_0$ は真空中での共振周波数、 $\rho_q$ は水晶密度(=2.648 g/cm<sup>3</sup>)、 $\mu_q$ は水晶振動子の剪断弾性係数(=29.47 GPa(AT-カット))である。さらに $\eta_l$ および $\rho_l$ は溶液の粘度および密度である。すなわち、粘性流体中でエネルギー散逸量が最大となる条件において $\Delta FWHM/\Delta f_s = -2$ の関係が成立する。

### 3. 結果と考察

Fig. 4に各添加剤のC16溶液中で測定した際のコンダクタンスピークの共振周波数と半値幅の関係をまとめた。時間経過に伴う共振周波数シフト量が500 Hz以下にとどまったことから、今回の試験条件において金属表面に形成される吸着層は単分子層であると推測される。浸漬後、明確に共振周波数が低下した化合物(C16A, C16NH<sub>2</sub>, OleA および OleG)について $\Delta FWHM/\Delta f_s$ を求めると、疎水鎖が直鎖であるC16AとC16NH<sub>2</sub>ではそれぞれ-0.78と-1.43であったが、疎水鎖が不飽和鎖であるOleAとOleGでは-0.01と0.08である、ほぼゼロであった。Figure 4における大きな傾きは、水晶振動子の運動エネルギーの散逸量が吸着分子層の形成とともに大きくなることを意味している。式(2)からも明らかのように、電極と接触する流体の塑性変形によって水晶振動子の運動エネルギーが消費されると理解されるが、粘度が大きくは変化しない低濃度(0.2wt%)の低分子添加剤を添加した系において、このような明確な差異が生じたのは興味深い。

われわれはFig. 4の観測結果を界面滑りによるエネルギー散逸経路の遮断として解釈している。すなわち、疎水鎖が直鎖アルキル鎖である添加剤では、吸着分子層とバルク流体相のヘキサデカンが部分的に相互貫入し力学的に連携しているためにエネルギーが散逸する(Fig. 5(a))。一方で、シス型の二重結合を含む疎水鎖からなる添加剤の吸着分子層では流体相との界面ですべりが生じるためにエネルギー散逸経路が絶たれ、結果的に水晶振動子の運動エネルギーが保持されたために $\Delta FWHM/\Delta f_s \approx 0$ となったと考えている(Fig. 5(b))。以上のように、潤滑油に浸漬した水晶振動子の複素アドミタンススペクトルは、金属-流体界面に形成される吸着層の動力学的な役割を解明する上で興味深い分析手法である。

### 文献

- 1) Reviakine, I., Johannsmann, D., Richter R.P., *Anal. Chem.*, **83**(23), 8838–8848 (2011).
- 2) Sauerbrey, G. *Z. Phys.*, **155**(2), 206–222 (1959).
- 3) Kanazawa, K.K., Gordon II J.G., *Anal. Chem. Acta*, **175**, 99–105 (1985).

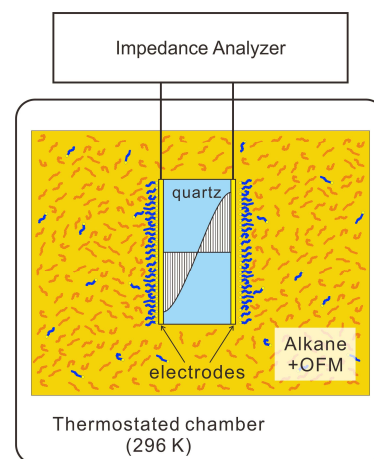


Fig. 3. Experimental setup for complex admittance spectroscopy.

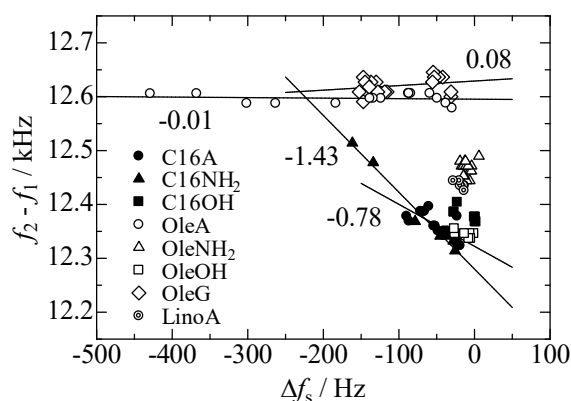


Fig. 4. Transition of FWHM and the resonance frequency for the conductance peak of an Al-electrode quartz oscillator immersed in a hexadecane solution. C16A: palmitic acid, C16NH<sub>2</sub>: hexadecyl amine, C16OH: hexadecanol, OleA: oleic acid, OleNH<sub>2</sub>: oleyl amine, OleOH: oleyl alcohol, OleG: 1-O-Oleyl-rac-glycerol and LinoA: linoleic acid.

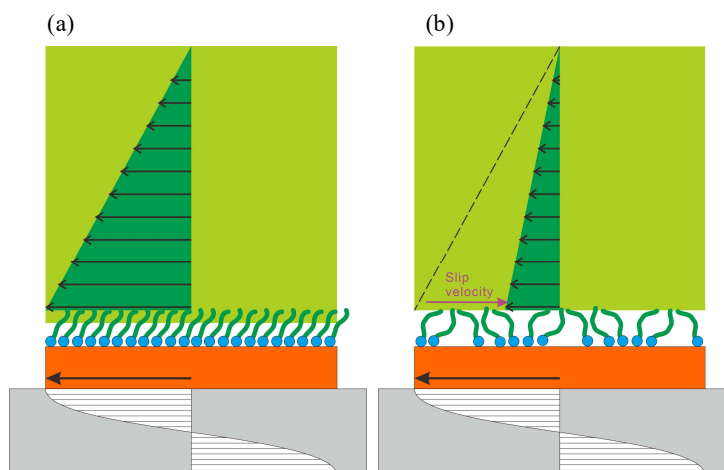


Fig. 5. Formation of the adsorbed molecular layer and interfacial slip. (a) C16 compounds and (b) oleyl compounds.