

Study of solution chemistry in extended-nanospace

その他のタイトル	拡張ナノ空間の溶液化学に関する研究
著者	森川 響二郎
学位授与年月日	2013-09-27
URL	http://doi.org/10.15083/00006389

博士論文（要約）

論文題目：Study of solution chemistry in extended-nanospace
(拡張ナノ空間の溶液化学に関する研究)

Kyojiro Morikawa

森川 響二郎

1. 緒言

10-1000 nm の拡張ナノ空間は、従来のナノテクとマイクロ化学の学術境界であり、研究ツールがなく未踏の領域であった。そこで当研究室では、2002年にガラス基板への拡張ナノ流路の加工法とそこでの流体制御法を初めて創成した。これにより単一分子分析などの研究が展開されてきたものの、基礎科学については萌芽的な状況である。大多数のグループは、プローブ分子を添加した溶液の測定により拡張ナノ空間での高い導電率の発現を報告している。しかし、他の物性に関する言及はなく、イオン分布を記述した古典的な電気二重層での説明を試みていた。一方、当研究室では、蛍光分光やNMRにより高粘度、低誘電率、高プロトン移動度などバルクと異なる様々な物性を明らかにしてきた。これに基づき、表面から約 50 nm までの水が緩やかに構造化しプロトンのホッピング拡散が主体となるプロトン移動相を考慮した三相モデルを提唱するに至った。以上のように、拡張ナノ空間の溶液化学研究は、プローブ分子の添加などで溶液構造に影響を与える侵襲測定が多く、二つの溶液モデルの関係も不明であるため、体系的な知見の乏しい混沌とした状況である。そこで本研究では、拡張ナノ空間の溶液物性の支配的因子をプロトンと捉え、プローブ分子を加えずにプロトンを直接測定すれば、溶液物性を系統的に研究できると考えた。これにより、二つの溶液モデルの関係も明らかになると期待される。そこで、プロトンの測定が可能な流動電位法について、拡張ナノ空間での方法論を開発することを着想した。

以上から、本研究の目的は、拡張ナノ空間の溶液の流動下の物性評価による溶液モデルの構築とした。具体的には、(1) 拡張ナノ空間における流動電位法の開発、(2) 流動下のプロトン挙動および流体特性の評価、(3) 流動下の誘電率の評価、(4) 拡張ナノ空間のプロトン移動相を考慮した溶液モデルとした。

2. 拡張ナノ空間における流動電位法の開発

本章では拡張ナノ空間の流動電位法を開発し、測定原理を検証した。流動電位法は、溶液に圧力を印加したときのプロトン流れによる電流/電圧を検出する手法であり、従来はマイクロ空間での測定が主であった。一方、拡張ナノ空間の流動電流はマイクロより3桁小さいpAオーダの超微小電流であるため、検出が困難であった。そこで本研究では、拡張ナノ流路から電極までに介在するマイクロ空間の流体抵抗・電気抵抗を設計することによって拡張ナノ空間の流動電流を測定できると考え、測定系を構築する。そして、測定した電流が拡張ナノ空間で発生したプロトン由来の電流であるかを検証する。

2.1. 流動電位法の原理

ガラス表面の負電荷を遮蔽するために表面近傍ではカチオンが引きつけられて電気二重層を形成する。図1に示すように溶液を圧力駆動で導入したとき、流れない表面電荷と流れる表面近傍のイオンの流速差によって流動電流が発生し、それに伴って流路両端間に流動電位が発生する。

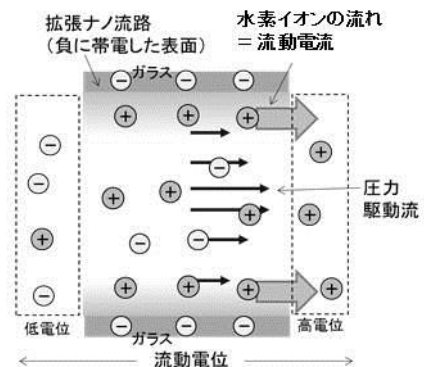


図1 流動電位法の原理

2.2. 実験装置

構築した測定系とその等価回路を図2に示した。ガラス基板上に、拡張ナノ流路と溶液導入用のマイクロ流路を電子線リソグラフィとドライエッチングにより作製した。このとき、拡張ナノ流路からの超微小電流を測定するために、拡張ナノ流路で発生する電流がマイクロ流路で発生する電流の10倍以上となるように、マイクロ流路の流路抵抗を設計した。また、マイクロ流路における電気抵抗を拡張ナノ流路の10%以下に設計し、拡張ナノ流路で発生した電流を測定可能な系を構築した。試料の導入に圧力コントローラを用い、発生した電流を銀・塩化銀電極とエレクトロメータを用いて測定した。

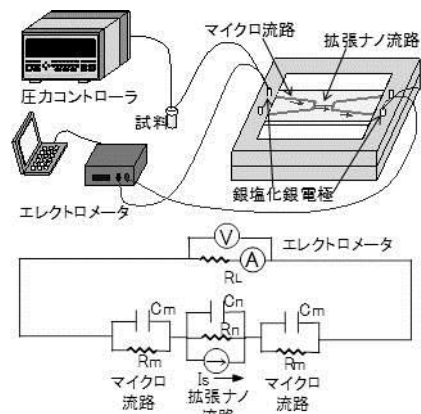


図2 測定系の模式図と等価回路

2.3. 測定法の原理検証の結果と考察

図3に400 nmの流路1本で測定した電流値と流量の関係を示す。印加圧力と電流は比例関係を示し、印加圧力に応じて流量が変化し、それに応じた電流が測定されていることが判った。さらに、他の流路サイズでも測定を行った結果、流路1本では200 nmの流路まででS/N比が4以上の電流値が得られた。

また、測定された電流が拡張ナノ流路からの電流であることを示すために、電流の流路本数依存性を評価した。複数本の流路は等価回路では複数の電源とみなせるため、電流値が流路本数に比例する。図4に示すように流路本数に対して電流値は比例関係にあり、拡張ナノ流路で発生した電流を測定していることが示された。

次に、拡張ナノ空間の電流がプロトン由来であることを実証するために、400 nmの流路に純水を流して測定を行った。このとき、電流のキャリア濃度を計算したところ $4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ であった。これは、蛍光 pH プローブを用いて測定された拡張ナノ空間の水素イオン濃度と同程度であることから、測定された電流は解離したプロトンによるものであることが判った。

以上により、100 nm オーダの流路1本の中を pLs^{-1} オーダの極微量流量で流れる溶液を電流として検出することに世界で初めて成功した。また、本手法は流量計としても活用可能であり、拡張ナノ空間の流量計を初めて実現した。

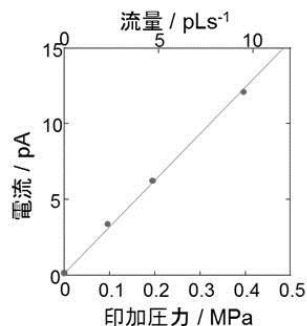


図3 流量と電流の関係 (400 nm流路、試料：純水)

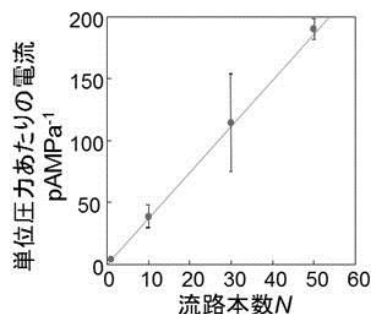


図4 電流と流路本数の関係 (400 nm流路、試料：純水)

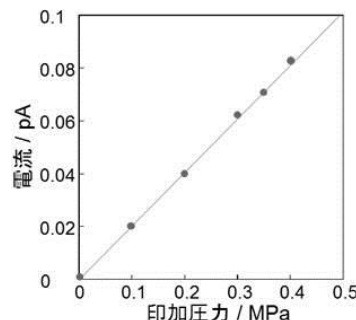


図5 電流と圧力の関係 (60 nm流路、試料：純水)

3. 流動下のプロトン挙動および流体特性の評価

本章では、2章で開発した手法を用いてプロトン移動相内の水分子間を移動するプロトンの挙動およびプロトン移動相領域の流体特性について評価した。

図5に示すように、プロトン移動相のみで満たされた60 nm 流路において測定を行ったところ、印加圧力に比例した流動電流が得られた。さらに、得られた電流値から拡張ナノ流路を流れる水素イオン濃度を計算したところ、 $9.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ であることが判った。これはシラノール基の解離によって生じた水素イオンの濃度よりも45倍高かった。よって、プロトン移動相においてプロトンが解離して水素イオンとして発現することが判った。さらに、拡張ナノ空間において、シラノール基の解離が促進する方向に平衡が変化していることが判った。また、流動電流による等電点測定を行ったところ、580 nm の空間においても解離を促進する方向に平衡が移動していることが実証された。

一方、流体特性について考察すると、流動電流が測定されたことからプロトン移動相領域の溶液が流れていることが判った。また、印加圧力と電流が比例関係にあることは流体に働くせん断力に対して流量が比例するニュートン流体であることを意味している。よって、プロトン移動相の粘度は物性であり、流動に依存しないことが判った。

以上の結果より、プロトン移動相について従来は分子運動に関する知見のみであったが、プロトン移動相のプロトンが解離性であることが初めて判った。また、プロトン移動相の溶液がニュートン流体であることが判った。したがって、これまでに流速依存性が未評価のもとで得られた拡張ナノ空間の高粘度を示す実験結果が、水の物性によるものであることが示された。

4. 流動下の誘電率の評価

本章では、水の溶液構造関係する物性として、拡張ナノ空間における流動下での誘電率の評価を行った。図2の電気回路に基づき、流動電位の時間応答から時定数 $C_n R_n$ を求め、電気容量値 C_n を得た。次に、試料の誘電率を変化させた際の電気容量の変化量から電気容量と誘電率の関係式（セル定数）を求め、測定した電気容量値をセル定数によって比誘電率に較正した。

以上のように求めた比誘電率の流路サイズ依存性を図6に示した。拡張ナノ空間では比誘電率がバルク比で約1/4に減少し、水分子の緩やかな構造化が示唆された。以上より、拡張ナノ空間の誘電率の非侵襲測定に初めて成功し、静止あるいは流動に関わらず水が緩やかに構造化していることが判った。

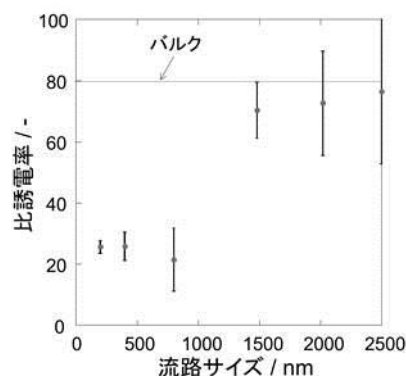


図6 比誘電率の流路サイズ依存性（試料：純水）

5. 拡張ナノ空間のプロトン移動相を考慮した溶液モデル

本章では開発した測定系を用いて導電率を測定し、イオン分布の熱力学数値解析による計算値を実験値と比較することにより、電気二重層と三相モデルの関係を検討した。

測定した電圧と電流の間に成り立つオームの法則から溶液の導電率を求めたところ、拡張ナノ空間の導電率はバルクの約 500 倍に上昇することが判った。また、図 6 で得られた拡張ナノ空間の比誘電率の値と、プロトンの拡散係数測定から得られたモル導電率の値を用いて導電率を計算し、図 7 の計算値として示した。計算値は実験値とよい一致を示し、二つのモデルが共存関係にあることが判った。よって、三相構造を有する溶液中にイオンが静電的に分布することを初めて明らかにした。これにより、二つのモデルを統合した拡張ナノ空間の溶液モデルを初めて提案した。

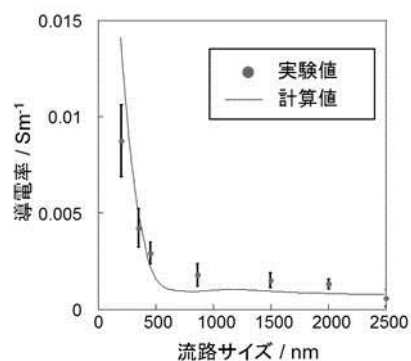


図7 導電率の流路サイズ依存性（試料：純水）

6. 結言

本研究では、拡張ナノ空間におけるプロトンを圧力で流して検出し、非侵襲に溶液物性を評価することによって拡張ナノ空間の溶液モデルを構築した。拡張ナノ流路 1 本の中を pLs^{-1} オーダの極めて小さい流量で流れるプロトンを電流として検出することに世界で初めて成功した。また、プロトン移動相内のプロトンが解離して水素イオンとして発現し、プロトン移動相の溶液はニュートン流体であるという極めて重要な知見を初めて得た。さらに、拡張ナノ空間の誘電率の非侵襲測定に初めて成功し、静止あるいは流動に関わらず水が緩やかに構造化していることを明らかにした。また、拡張ナノ空間の導電率を測定し、電気二重層と三相モデルが共存関係にあることが判り、二つのモデルを統合した溶液モデルを初めて提案した。本研究は、拡張ナノ空間の溶液化学について、分子描像による溶液物性の体系的な知見を初めて得たものであり、表面・界面の現象に学術展開する上で極めて重要である。更に、拡張ナノ流体デバイスの設計方法論の確立のための基礎科学としても位置付けられる。一方で、本研究で見出した溶液モデルは、同スケールの細胞空間や多孔材質における輸送現象を理解する上で普遍的なものであり、生物物理学、地質学、分離科学といった他分野への貢献も期待される。