

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

審査の結果の要旨

氏名 森川 響二郎

本研究は 10-1000 nm の拡張ナノ空間の溶液化学について、溶液の物性とモデルに関する研究をまとめたものである。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。そこで本学位申請者の所属研究室では、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、本学位申請者の研究室では、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。以上より、本学位請求論文は次の構成とした。

第1章 本研究の背景と目的

第2章 拡張ナノ空間における流動電位法の開発

第3章 流動下のプロトン挙動および流体特性の評価

第4章 流動下の誘電率の評価

第5章 拡張ナノ空間のプロトン移動相を考慮した溶液モデル

第6章 まとめ・今後の展開

以下、各章について簡単に説明する。

第1章では、本研究の背景である拡張ナノ空間の研究をまとめた。拡張ナノ空間の溶液化学研究の問題点を整理して、これを解決するための課題として、(1) 拡張ナノ空間の流動電位法の開発によるプロトンの非侵襲測定、(2) 溶液物性の評価、(3) 溶液モデルの構築を挙げた。以上より、本研究の意義を明確にし、その目的を示した。

第2章では、拡張ナノ空間の流動電位法を開発して、その原理を実証した。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オーダーの超微小電流であるため、検出が困難となる。そこで、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・電気抵抗の設計法を確立し、計測システムを構築した。これにより、最小で60 nmの拡張ナノ流路の流動電流測定を初めて実現した。更に、検出された流動電流がプロトン由来であることを実証した。以上より、拡張ナノ空間の流動電位法を実現し、非侵襲での溶液物性研究への展開が可能となった。

第3章では、拡張ナノ空間のプロトン移動相におけるプロトン挙動と流体特性を明らかにした。プロトン移動相で占められた60 nmの流路での流動電流測定に初めて成功し、プロトン移動相が流動することを明らかにした。また、発現する水素イオン濃度からプロトンが解離性であることが判り、更に表面シラノール基の解離促進が示唆された。一方、プロトン移動相はニュートン流体であり、粘度が物性値として発現することを明らかにした。

第4章では、拡張ナノ空間の水の誘電率を評価し、溶液構造について検討した。流動電位の時間応答に着目した測定法を確立し、拡張ナノ空間の誘電率の非侵襲測定に初めて成功した。測定結果から、拡張ナノ空間では誘電率がバルクの1/4に低下しており、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。

第5章では、拡張ナノ空間の導電率から電気二重層と三相モデルの関係を検討し、新たな溶液モデルを提案した。測定結果から、拡張ナノ空間で水の導電率がバルクの500倍に上昇することが判った。これについて導電率に関する溶液物性から検討した結果、二つのモデルが共存関係であり、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溶液モデルを初めて提案した。

第6章では本研究の学術上の意義をまとめた。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。

以上、拡張ナノ空間の流動電位法を確立して、溶液物性を明らかにし、これを理解するための溶液モデルを提案して溶液化学の基礎的な知見を呈した本論文は応用化学に貢献するものであり、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。