

東京大学大学院新領域創成科学研究科
人間環境学専攻

修士論文

シリカナノチャネル内部の
イオン移動現象に関する研究

2008年2月修了

指導教員 大宮司 啓文 准教授

学生証番号 66772

安達 琢眞

シリカナノチャネル内部のイオン移動現象に関する研究

66772 安達 琢眞

指導教員 大宮司 啓文 准教授

Ion transport through a T-intersection of two silica nanochannels (a main channel, 5 μm long and 30 nm wide, and a sub-channel, 5 μm long and 15 nm wide) with surface charge distribution was investigated based on continuum dynamics calculations. The calculation results revealed that ionic current in the main-channel could be 1) turned off, 2) regulated and 3) diverged into the main- and sub-channels at a T-intersection by adjusting the potential at the end of the sub-channel under a fixed potential bias between two ends of the main-channel. This nanofluidic system is equivalent to a PNP transistor and those connected in series can be used in biochemical applications for electrophoretic separation and sorting of ions and biomolecules.

Key Words: Nanofluidics, T-junction, Electrical Double Layer, Debye length, Electrophoresis

1. 緒言

マイクロ・ナノチャネルの内壁が表面電荷をもつと、イオンや水の移動現象に影響を与えることが知られている¹⁾。近年、表面電荷に分布のあるナノチャネルを用いて、バッテリーやダイオード、電界効果トランジスタ、バイポーラトランジスタ等のイオンの流れを制御する装置が考案²⁾されおり、実験でもその特性が確認されている³⁾。このように、単一の真直ぐなナノチャネルやナノチャネルとマイクロチャネルの接合部分を対象にした研究は多数報告されているが、ナノチャネルの交差部分におけるイオンの移動現象に着目した研究は数が少ない。表面電荷に分布を有するナノチャネルの交差部分では、負荷した電圧に応じてチャネル内部のイオン濃度に偏りが生じ、非線形な応答が得られると期待される。そこで、本研究では、イオン流の制御素子として、表面電荷に分布のある T 字型ナノチャネルから成る「ナノフルイディック・バイポーラ・トランジスタ」を提案し、そのイオン移動特性を明らかにする。さらに、ナノフルイディック・デバイスの集積化の第一歩として、3つのナノフルイディック・バイポーラ・トランジスタと1つのナノフルイディック・ダイオードを直列に接続したチャンネルへと系を拡張する。そして、各々のデバイスが持つ機能を組み合わせることにより新たなデバイスを提案し、その有用性について検討する。

2. 計算方法

2.1 計算系

図1 (a) はナノフルイディック・トランジスタ、(b)は直列チャンネルの計算系を示している。前者

は幅 30nm, 長さ 5 μm のメインチャンネルと幅 15nm, 長さ 5 μm のサブチャンネルから成る。チャンネルの端には 1 \times 1 μm^2 の溶液溜めが付いている。後者の全長は 11 μm とし、左端に設置したダイオードの左半分の長さは 500nm とする。溶液溜めには KCl 水溶液が満たされており、溶液溜めの端の濃度は 5mM とする。チャンネルの壁の表面電荷密度は $\pm 2\text{mC}/\text{m}^2$ とし、サブチャンネル全体とメインチャンネルのベース領域 0.5 μm の区間は正に帯電しているとする。溶液溜めの間に圧

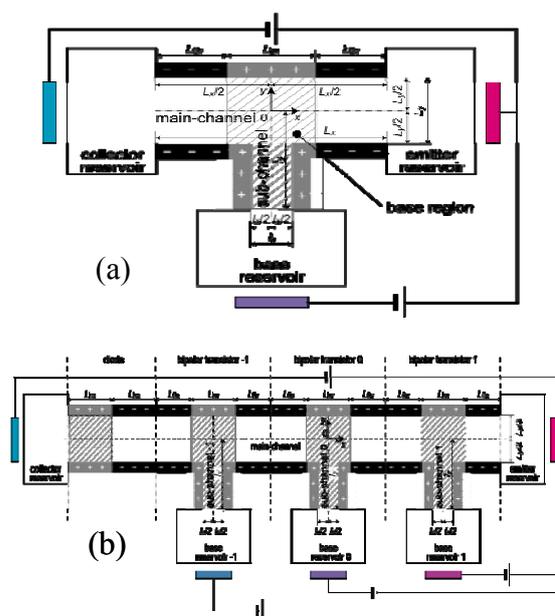


Fig.1 Calculation system of a single nanofluidic bipolar transistor (a), and series connection of three nanofluidic transistors and a diode (b)

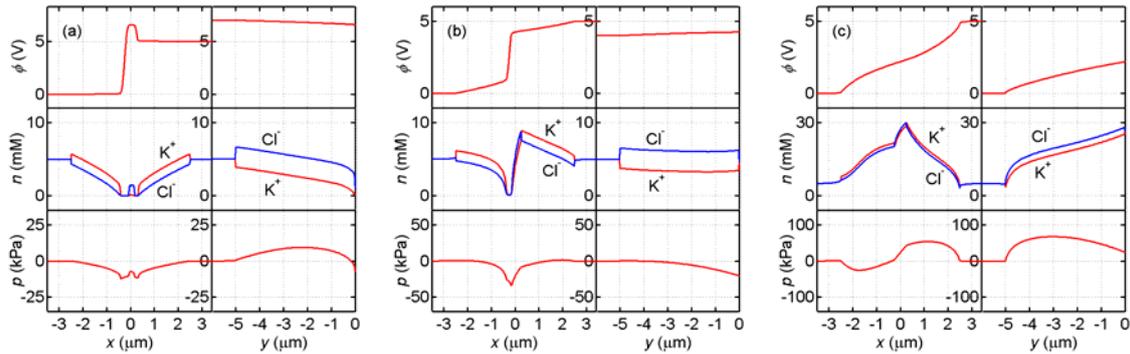


Fig.2 Calculated electric potential ϕ , ion concentration n , and pressure p profiles along the main- and sub-channels at three different base potentials: (a) $\phi_b=7$ V, (b) $\phi_b=4$ V and (c) $\phi_b=0$ V. Electric potentials at emitter and collector are $\phi_e=5$ V and $\phi_c=0$ V, respectively, and bulk ion concentration is $n_{\text{bulk}}=5$ mM. The ϕ and p profiles are along $y=0$ and $x=0$ and n profiles are the averaged concentration (concentration averaged in the channel cross-section) profiles along the x and y directions.

力差はなく、溶液溜めの端の流速はゼロとする。ナノフルイディック・トランジスタの場合、エミッタ、コレクタ電圧をそれぞれ 5, 0V と固定し、ベース電圧を変化させる。

2.2 支配方程式

支配方程式は連続の式, Navier-Stokes 方程式, Poisson-Nernst-Planck 方程式である。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_a z_a e n_a \dots\dots\dots (1)$$

$$\nabla \cdot (n_a \mathbf{u} + \mathbf{J}_a) = 0, \quad \mathbf{J}_a = -D_a \left(\nabla n_a + \frac{z_a e n_a}{kT} \nabla \phi \right) \dots\dots (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \left\{ -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \left(\sum_a z_a e n_a \right) \nabla \phi \right\} \dots\dots\dots (4)$$

ここで ϕ は電位, n_a はイオン a の密度, \mathbf{u} は速度ベクトル, p は圧力である。KCl 水溶液の比誘電率 ϵ は 80 とし, 拡散係数 D_{K^+} , D_{Cl^-} はそれぞれ 1.96×10^{-9} , $2.03 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, 密度 ρ は $10^3 \text{kg}/\text{m}^3$, 粘性係数 μ は $10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$, 温度は 300 K とした。チャンネルの壁, 溶液溜めの端の境界条件は以下の式で求められる。

At walls

$$\begin{aligned} \nabla_{\perp} \phi &= -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad J_{a\perp} = 0, \\ \nabla_{\perp} p &= \mu \nabla^2 u_{\perp} - \left(\sum_a z_a e n_a \right) \nabla_{\perp} \phi, \quad \mathbf{u} = \mathbf{0} \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

At ends of reservoirs

$$\phi = \phi_{\text{bulk}}, \quad n_a = n_{\text{bulk}}, \quad p = p_{\text{bulk}}, \quad \nabla \mathbf{u} = \mathbf{0} \dots\dots (6)$$

チャンネルを流れる電流は以下のように断面積に渡って積分をすれば求められる。

$$I_a = z_a e \int (n_a \mathbf{u} + \mathbf{J}_a) dS \dots\dots\dots (7)$$

3. 計算結果

3.1 単一ナノフルイディック・トランジスタ

図 2 はベース電圧が(a) 7V, (b) 4V, (c) 0V の場合のメインチャンネル・サブチャンネルにおける電位, イオン濃度, 圧力分布を示している。図 3 はベース電圧に対するコレクタ電流, ベース電流, エミッタ電流の変化の様子を示している。

(a) ベース電圧が 7V の場合: コレクタ接合及びエミッタ接合に空乏層が生じている。定常状態ではイオンの質量流束は一定なので, 濃度が低くなる空乏層では電位障壁が生じており, 他の領域では勾配が緩やかになる。これによりイオンの移動を止めることが可能となる (スイッチング機能)。

(b) ベース電圧が 4V の場合: コレクタ接合には空乏層, エミッタ接合にはイオン濃度の高い濃縮層が生じ, ベース電圧を下げていくにつれてベース領域の濃度勾配は大きくなる。この際, サブチャンネルの電位勾配は非常に緩やかで, 電流はサブチャンネルに流れ込むことなくメインチャンネルを流れる。ベース電圧を 2~5V の間で制御すると, ベース領域の濃度を変化させることによりメインチャンネルの電流を調節できる。この際, ベース電流はほぼゼロに保持できる。(電流調整機能)

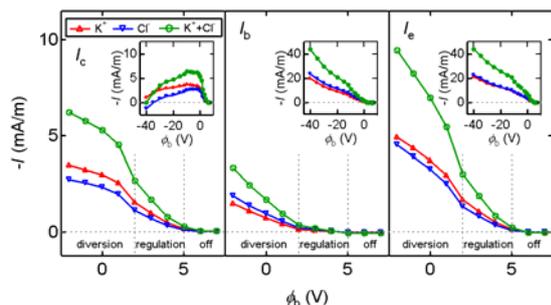


Fig.3 I - V characteristics of a single nanofluidic transistor (corrector, base and emitter ionic currents, I_c , I_b and I_e vs. ϕ_b) at $\phi_c = 5V$ and $\phi_e = 0V$.

(c) ベース電圧が 0V の場合: ベース領域の濃度勾配が電位勾配に打ち勝ち、空乏層が消滅している。これにより連続的な濃度分布が得られ、電位は滑らかに変化する。エミッタ電流は、コレクタ電流とベース電流に分配される。(分流機能)

3.2 直列チャネル

3つのナノフルイディック・トランジスタと1つのナノフルイディック・ダイオードを直列に接続したチャネルでは、以下の2つの動作モードを考える。(i) model: 「調整」。メインチャネルにのみイオンを流す(ii) mode2: 「分配」。エミッタからのイオン流を任意のベースにのみ流す。

3.2.1 model: 「調整」

ナノフルイディック・トランジスタの「電流調整機能」を利用する。サブチャネルのイオン流をほぼゼロにするため、各ベース電圧を次の手順で決定した。

[手順 1] メインチャネルとサブチャネルの接面の境界条件のみを下記とし、サブチャネルを除いて数値計算を行う。

$$\nabla_y \phi = 0, \nabla_y n_{K^+} = \nabla_y n_{Cl^-} = 0 \dots\dots\dots (8)$$

$$\nabla_y p = 0, \mathbf{u} = 0$$

[手順 2] 手順 1 で得られたメインチャネルとサブチャネルの接面の電位をベース電圧とする。

図 4 に $\phi_c = 10V$, $\phi_e = 0V$, $\phi_{b-1} = 1.30V$, $\phi_{b0} = 5.22V$, $\phi_{b1} = 9.14V$ として計算を行った結果得られた濃度, 電位, 圧力の分布を示した。3つのナノフルイディック・トランジスタの領域は、単一ナノフルイディック・トランジスタの $\phi_{b-1} = 4V$ の場合と類似する(図 2(b))。各ベース領域の左端では空乏層が生じており、電位はその部分で大きく変化している。これはイオンの流束を一定に保つためである。サブチャネルにおける電位勾配はほぼゼロとなっており、その結果 $I_b = 0$ となっている。一方、左端に設置したナノフルイディック・

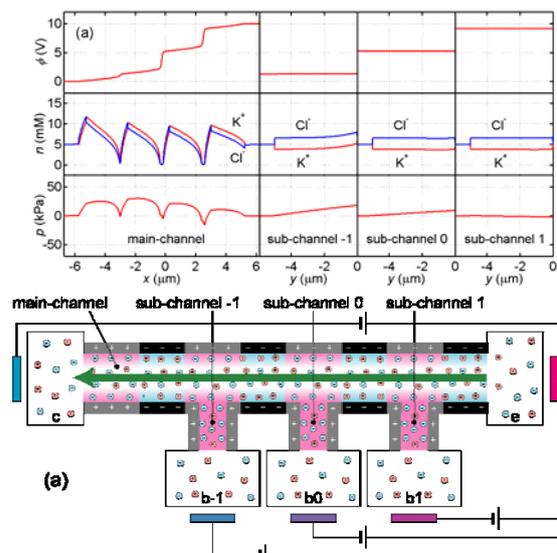


Fig.4 Calculated electric potential ϕ , ion concentration n , and pressure p profiles along the single main- and three sub-channels (a), and corresponding schematics (b) for regulation mode ($\phi_c = 10V$, $\phi_e = 0V$, $\phi_{b-1} = 1.30V$, $\phi_{b0} = 5.22V$ and $\phi_{b1} = 9.14V$) in the series-connection system of three nanofluidic bipolar transistors and a nanofluidic diode.

ダイオードの領域では、濃縮層が生じており電位は緩やかに変化している。これは、ダイオードが順方向にバイアスされているためである。イオン流の大きさは、 $I_e = -1.05 \text{ mA/m}$, $I_c = -1.04 \text{ mA/m}$, $I_{b-i} = -0.01 \text{ mA/m}$, $I_{b0} = I_{b1} = 0.00 \text{ mA/m}$ であった。 $I_e \approx I_c$ であり、これらに対していずれの I_b も無視できるほど小さく、意図した通りの結果となった。また、ナノフルイディック・トランジスタの「電流調整機能」では I_b をほぼゼロに保持できるので、上で設定した電圧からベース電圧が多少ずれて制御されても、メインチャネルでのみイオン流を生じさせることができる。

3.2.2 mode2: 「分配」

mode2 の一例として、ここでは I_e を中央のベース溶液溜めに流すことを考える。このような流動パターンにするには、右側のトランジスタでは「電流調整機能」、中央では「分流機能」、左側では「オフ機能」を利用すると実現できると予想される。そこで、中央と左側のトランジスタが各々の機能を果たすよう、 $\phi_c = 2V$, $\phi_e = 0V$, $\phi_{b0} = -2V$, $\phi_{b-1} = 2V$ あるいは $4V$ とした。また ϕ_{b1} は $I_{b1} = 0$ となるように mode1 で示した[手順 1, 2]に従って設定する。

図 5 は手順 1 までの計算結果で、上段は電圧及び電流の値 (括弧内は K^+ のイオン流値)、下段は電位・濃度・圧力の分布を示している。 $\phi_{b-1} = 4V$ では、交差部分 int-1 に空乏層が生じており、その結果として電位障壁が形成されている。一方、

交差部分 int0 および int1 では濃縮層が生じている。交差部分の電位 ϕ_{int-1} と ϕ_{int0} はほぼ等しいが、 $\phi_{int-1}-\phi_{int0}>0$ となっている。 I_e は全てサブチャンネル0に流れ込むが、サブチャンネル-1のイオン流 I_{b-1} の一部もサブチャンネル0へ流れ込んでいる。また、中央のトランジスタの濃度・電位・圧力の分布は、単一トランジスタの $\phi_b=0V$ (図2(c))のときの分布と類似しており、同様に左側では $\phi_b=7V$ (図2(a))のときと類似している。 $\phi_{b-1}=2V$ では、交差部分 int0 および int1 では濃縮層が生じており、その領域では電位は滑らかに変化している。交差部分 int-1 においては、 $\phi_{b-1}=4V$ の場合と異なり空乏層が消えている。交差部分の電位 ϕ_{int-1} と ϕ_{int0} はほぼ等しく、 I_e のほとんどはサブチャンネルMに流れ込んでいる($I_e \approx I_{b0}$)。

$\phi_{b-1}=2V$ と $4V$ を比較すると、交差部分 int-1 と int0 におけるイオン流 I_{int0-1} の正負が逆転している。従って、 $\phi_b=2V$ 、 $\phi_e=0V$ 、 $\phi_{b0}=-2V$ の場合においては、 ϕ_{b-1} が $2\sim 3V$ の間ときにイオン流 I_{int0-1} がゼロになる場合があることが分かる。また、 $\phi_{b-1}=4V$ ではサブチャンネル-1からサブチャンネル0に流れ込むイオン流の割合が大きいが、 K^+ のイオン流だけを見れば、その割合は小さくなる。

4. 結論

ナノフルイディックチャンネル内部のイオン輸送について連続体の数値計算を行い、以下の知見を得た。

(1)バイポーラトランジスタは、半導体では「スイッチング機能」「増幅機能」を有するが、ナノフルイディックスでは、「スイッチング機能」「電流調節機能」「分流機能」を有し、ベース電圧に対して電流は非線形に応答する。

(2)ナノフルイディック・トランジスタ3つとダイオード1つを直列に繋げたチャンネルにおいて、電位・濃度・圧力分布は、個々のデバイスの特性に還元して理解できる。

(3)直列チャンネルは2つの動作モードを持つことが確認された。

(i) mode1: メインチャンネルのみでイオン流を発生させ、その大きさを調整する。

(ii) mode2: メインチャンネルから特定のサブチャンネルにだけイオンを流す。

(4) K^+ のイオン流だけに限定して言えば、ナノフルイディック・トランジスタの「スイッチング機能」「分流機能」を組み合わせることによって、エミッタから特定のベースにのみイオン流を発生させることができる。

(5)このデバイスは、易動度の違いにより生体分子を分離し(mode1),易動度の類似した生体分子同士を別々の溶液溜めに分配する(mode2)ことができる。

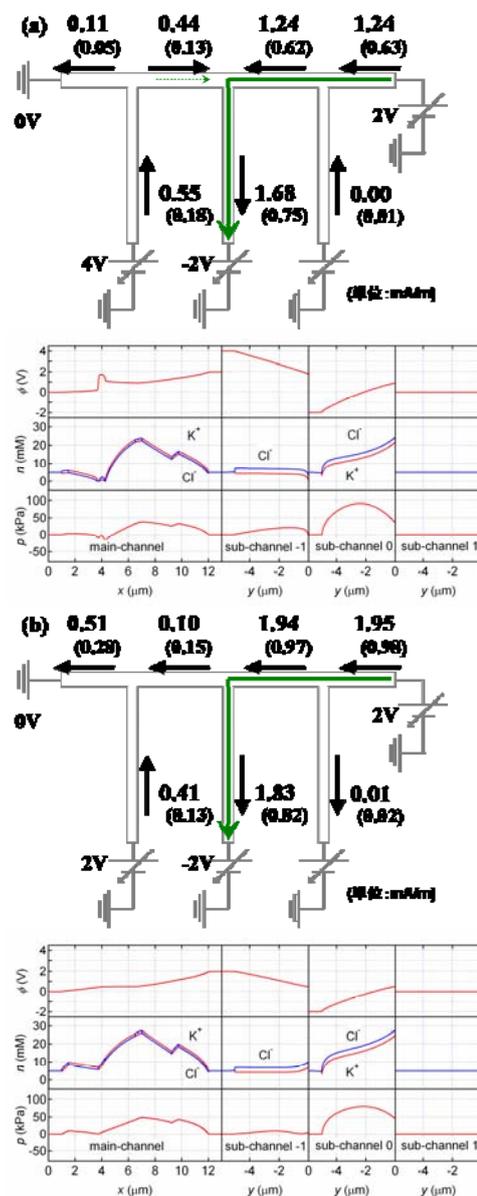


Fig.5 Calculated electric potential ϕ , ion concentration n , and pressure p profiles along the single main- and three sub-channels, and corresponding schematics for diversion mode in the series-connection system of three nanofluidic bipolar transistors and a nanofluidic diode at different base potentials (a) $\phi_{b-1}=4V$ and (b) $\phi_{b-1}=2V$.

文献

- 1) R. B. M. Schasfoort et al., *Science* **1999**, 286, 942-945.
- 2) H. Daiguji et al., *Nano Lett.* **2005**, 5, 2274-2280.
- 3) Karnik, R. et al., *Nano Lett.* **2007**, 7, 547-551