

氏名	佐藤 辰巳
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 8025 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Studies on Intraparticle Diffusion in Mesoporous Microparticle/Water Systems by Confocal Fluorescence Microspectroscopy (共焦点顕微蛍光法によるメソ多孔質微粒子/水系における粒子内拡散の研究)

主査	筑波大学 教授	工学博士	中谷 清治
副査	筑波大学 教授	理学博士	新井 達郎
副査	筑波大学 教授	Ph. D.	山本 泰彦
副査	筑波大学 教授	博士(理学)	石橋 孝章

論 文 の 要 旨

本論文は、メソ多孔質微粒子/水系における吸脱着を伴う溶質の粒子内拡散について、新規解析手法を開発し速度論的に解明したものである。従来、メソ細孔内拡散の速度論的研究はクロマトグラフィーや顕微吸光法によって行われてきたが、溶質の粒子内濃度分布を直接観測していないため、詳細な解明に至っていなかった。本研究は、共焦点顕微蛍光法で溶質の単一微粒子内濃度分布の時間依存性を直接観測し、シリカゲル及び ODS シリカゲルのメソ細孔内拡散を考察したものである。

細孔径が 6.5 nm 程度で粒径が数十 μm の単一球状シリカゲル粒子を、マイクロキャピラリーマニピュレーション法を用いてローダミン 6G 水溶液に添加し、単一粒子内に色素が水相から分配する過程を、粒子の中心軸に沿った深さ方向の蛍光強度プロファイルから観測している。共焦点顕微鏡の空間分解能を考慮して分配平衡時における色素の濃度分布を算出し、通常のゾル-ゲル法で調製したシリカゲル (SG-I) では色素は粒子内に均一に分布するが、w/o エマルションを介したゾル-ゲル法で調製したもの (SG-II) は、粒子の中心近傍で細孔数または細孔径が変化し、色素濃度が低下することを明らかにしている。また、SG-I 粒子中のローダミン 6G について、深さ方向の蛍光強度プロファイルの時間依存性を粒子外と粒子内に対する拡散方程式を用いてシミュレーションし、粒子内拡散係数 (D_p) の決定を行っている (pH = 2 の SG-I/水溶液系では $D_p = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)。さらに 2-プロパノールを水溶液に添加することで SG-I 粒子中のローダミン 6G の分配係数を変化させ、 D_p について細孔溶液中を拡散するポア拡散と細孔壁に沿って拡散する表面拡散に分離して解析している。この系では、細孔壁に存在する吸着サイトが離散的であるため表面拡散が起こりにくく ($< 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)、ポア拡散が支配的であることを解明している。

シリカゲルの細孔表面をオクタデシル基で化学修飾した ODS シリカゲルの粒子内拡散は非常に速く、上記の手法では観測できない。そこで粒子の中心に高強度のレーザー光を照射して、分配平衡にある色素を退色させて非平衡状態を形成し、その回復過程を観測することで粒子内拡散を直接観測・解析する手法開発を行っている。本手法を用いて、細孔直径が 12 nm で粒径が数十 μm の球状 ODS シリカゲル

粒子を水溶液中に添加した系におけるクマリン 102 の D_p は、 $2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と決定している。ポア-表面拡散モデルで解析を行い、ODS シリカゲル中におけるクマリン 102 のポア拡散の寄与は小さく ($3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)、オクタデシル基の吸着サイト間距離が近接するため表面拡散が支配的であることを解明している。さらに、水溶液中に非イオン性のトリトン X-100、イオン性のドデシルスルホン酸ナトリウムまたは臭化ドデシルトリメチルアンモニウム界面活性剤を添加して ODS シリカゲルのオクタデシル基に吸着させ、クマリン 102 の表面拡散と吸着サイトの関係について考察を行っている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本研究は、共焦点顕微蛍光法、顕微吸光法、単一微粒子操作法などを組み合わせた分析・解析法の開発と、シリカゲル及び ODS シリカゲル粒子中のメソ細孔内拡散を解明したものであり、研究計画を綿密に立案し、注意深く実験・解析を行った結果、成し遂げられている。共焦点顕微蛍光法を用いると粒子内の蛍光強度分布が観測できるが、周囲の溶液相から粒子内に蛍光色素が分配する速度は比較的速く、また周囲の粒子によって粒子外物質移動が影響を受けるので、従来、粒子への分配速度は定量的に解析されていなかった。本研究では、単一微粒子をマイクロキャピラリー操作法で色素溶液に添加し、単一粒子の共焦点顕微蛍光測定を行っている。セルの底に静止した粒子に対して下方からの色素の粒子外拡散は複雑であるが、解析できるものとなるので粒子内拡散の分析が可能となった。粒子外拡散と粒子内拡散の共焦点顕微蛍光法の空間分解能を考慮したシミュレーションで、粒子内拡散係数を決定する方法は、従来にないものであり評価される。一方、ODS シリカゲル/水溶液系のように色素の粒子内拡散が速い場合、上記とは異なる手法開発が必要と考え、細胞などの生体系で拡散過程を速度論的に観測されている共焦点光退色後蛍光回復法の応用を検討している。この方法による光退色領域への 2 次元拡散の解析例は多いが、多孔質微粒子内拡散で重要となる 3 次元拡散の定量的解析例はほとんどなく、意義深い。本研究では粒子の中心からガウス分布型で色素濃度が減少した領域に、周囲から色素が 3 次元拡散する過程を計測・シミュレーションし、粒子内拡散係数が決定できたことは高く評価される。メソ細孔内の拡散は、クロマトグラフィーや固相抽出、触媒、ドラッグデリバリーシステムなどで用いられる多孔質粒子の性能に大きく関わる過程である。本研究のような粒子内物質移動過程を速度論的に解析できる手法は非常に有用であり、さらに、最も典型的な多孔質粒子であるシリカゲルと ODS シリカゲル中の細孔内拡散機構を明らかにしたことは価値があり、分析化学やコロイド・界面化学が関係する研究分野に大きく貢献したものと判断する。

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 16 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。