

## 論文の内容の要旨

論文題目 Directed Self-assembly of Soft Matter Based on  
Spatiotemporal Control of Electric Field Pattern  
(電場パターンの時空間制御に基づくソフトマターの誘導自己組織化)

氏 名 宮廻 裕樹

DNA分子、脂質膜、タンパク質などのソフトマターは分子間相互作用によって自己組織的に秩序構造をつくり、細胞内の生命機能などに不可欠な役割を果たすことが知られている。このようなソフトマターがつくる自己組織化構造を人為的に誘導することは、ソフトマターの物性計測やソフトマターの自己組織化構造を用いたバイオマテリアルの開発にとって重要であると考えられる。自己組織化の誘導のためには、電場、pH、機械的力などの外場を制御する必要があるが、従来手法では $\mu\text{m}$ ~ $\text{nm}$ スケールの空間構造を持つソフトマターに対して十分な空間分解能を持った外場制御が困難であるという課題があった。

そこで本論文では、点電荷源と見なせるような微小電極を2次元平面上に動的に生成し、電場などの外場を制御することにより、ソフトマターの秩序構造の局所的な誘導を実現する手法を提案する。また、提案手法によって脂質膜の相分離ドメインや膜形態などの自己組織化構造を動的に誘導することを実現する。そのために、(1)電子線を用いたバーチャル電極の生成と電場の設計法、(2)バーチャル電極界面における界面動電現象、表面化学反応の制御、(3)脂質分子がつくる自己組織化構造の誘導の実現の3点について研究を行った。

### (1)電子線を用いたバーチャル電極の生成と電場の設計法

点電荷源と見なせるような微小電極の生成のため、本論文では電子線を用いたバーチャル電極ディスプレイを用いた。本装置は、真空と液体試料を厚さ100 nmの窒化ケイ素(SiN)薄膜で隔離し、加速電圧2.0 kV ~ 3.0 kVの低エネルギー電子線をSiN薄膜上で走査することで、液体試料中に局所的な電場パターンを生成させる装置となっている。しかしながら、電子線は静電エネルギーと運動エネルギーを持っているため、電子線を用いてバーチャル電極を生成する場合、電子線の電気的作用だけでなく化学的、熱的作用を考慮する必要がある。これらの物理的作用の評価のために、SiN薄膜中の散乱電子の

モンテカルロ・シミュレーション、有限要素法による熱伝導の数値シミュレーション、およびローダミンBの蛍光強度変化による温度計測を行った。その結果、電子線を1秒間スポット照射した際の温度上昇は数K程度であった。また、電子の最大飛程の分布から電気的作用のみを与えられる加速電圧の値は2 kV程度であると見積もられた。これらの結果から、本論文で用いるバーチャル電極ディスプレイにおいて、温度上昇の影響は少ないこと、また加速電圧の変更によって電気的作用や化学的作用の割合を制御できることを示した。

次に、電子線によって作られるバーチャル電極の物理モデルを提案し、バーチャル電極まわりにおける電場、支持電解質のイオン濃度、陰極反応により生じるイオンの拡散分布の基本解を導出した。さらに導出した基本解を用いることで、所望の電場やイオン分布を生成するためのバーチャル電極の設計問題が、最小二乗法による最適化問題として定式化できることを示した。

## (2) バーチャル電極界面における界面動電現象、表面化学反応の制御

(1)で示したバーチャル電極により、電場だけでなくバーチャル電極表面付近の電気二重層内における電気浸透流や電気泳動などの界面動電現象が制御できることを示した。バーチャル電極のまわりの電場、化学種輸送と流体力学を連成させた物理モデルを提案し、有限要素法シミュレーションによって帯電したSiN薄膜上で電気浸透流が生じ得ることを示した。次に、バーチャル電極のまわりにおける純水中のナノ粒子の運動を計測することで、実際に電気浸透流が生じていることを検証した。さらに、電子線を走査しバーチャル電極を時空間制御することによって、ナノ粒子の濃度パターンニングやDNA分子の伸長制御を実現した。これらの結果により、界面動電現象を利用したソフトマターの操作が可能であることが示された。

また、電子による電気的作用および化学的作用により、バーチャル電極表面において表面化学反応が起こることを示した。具体例として、SiN薄膜上のMPCポリマーの剥離や、ポリエチレンイミン (PEI) ポリマーの堆積が観察された。また、ポリマーの剥離、堆積の加速電圧に対する依存性を示す実験結果とモンテカルロ・シミュレーションの結果から、MPCポリマーの剥離現象は電子の電気的作用、PEIポリマーの堆積現象は電子の化学的作用が主要因であることが示唆された。

## (3) 脂質分子がつくる自己組織化構造の誘導の実現

電子線によるバーチャル電極の誘導自己組織化への応用として、脂質膜の相分離ドメイン構造や膜形態の動的制御を実現した。SiN薄膜上の支持脂質二重膜に対してバーチャル電極による表面化学反応を引き起こすことにより、バーチャル電極表面上の脂質膜

分子を局所的に剥離させることができた。さらに、電子線照射終了後に側方から脂質膜分子が再展開する現象を発見し、電子線のドーズ量を変えることで脂質膜の流動性や再展開現象を動的に制御することを実現した。脂質膜が再展開する現象を利用し、飽和脂質、不飽和脂質、コレステロールの3成分からなる脂質二重膜において秩序液体相を動的に生成させることに成功した。また、支持脂質二重膜に対してバーチャル電極によるマクスウェル応力を印加することにより、動的かつ可逆的な脂質膜の変形を実現した。したがって、提案手法により脂質膜がつくる自己組織化構造の誘導が実現可能であることが示された。これらの結果は、膜の機械的特性の局所的な計測や、脂質膜内の分子拡散の時空間制御などへ応用できると考えられる。

以上の(1)(2)(3)の結果により、本論文では電子線を用いたバーチャル電極により電場や界面動電現象、表面化学反応などの多様な外場の制御が実現できることを示した。また、電子線によるバーチャル電極が理想的な点電荷と見なせることから、電場などの基本解を解析的に導出することができ、バーチャル電極の設計が可能であることを示した。さらに、脂質膜の自己組織化構造の誘導を実現し、高い時空間分解能を持つソフトウェアの誘導自己組織化手法として提案手法が応用可能であることを示した。