HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Orientation Control of Nanorods with the Assisntance of Polymer Brush [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	中村, 聡
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13679号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74181
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Nakamura_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　中村　聡

審査担当者	主　査　教　授	佐田　和己（理学研究院）
	副　査　教　授	居城　邦治（電子科学研究所）
	副　査　教　授	武田　定（理学研究院）
	副　査　教　授	佐藤　敏文（工学研究院）
	副　査　准教授	三友　秀之（電子科学研究所）

学 位 論 文 題 名

Orientation Control of Nanorods by the Assistance of Polymer Brush
（ポリマーブラシを用いたナノロッドの配向制御法に関する研究）

機能性材料の創製には，あらゆるスケールで異方性を有する構成物質の配向制御が必要不可欠である。例えば，分子の並びや配向を自在に制御することのできる液晶性分子は光学情報変換デバイスに用いられており，我々の生活になくてはならない材料となっている。一方，分子などのミクロスケールより一段階大きなナノ粒子のようなメソスケール(数 nm～数百 nm)の構造体は，バルク体では示さない優れた特性・機能を有している。とりわけ形状異方的なナノ粒子は，等方的なナノ粒子とは異なる電気的，磁気的あるいは光学的特性を示す魅力的な材料である。したがって，形状異方性を有するナノ粒子の配向制御技術の開発は，さらなる材料の高度化・高付加価値化につながると期待されている。しかしながら，可逆的かつ指向性のある非共有結合によって高度な配向構造体を作るよう設計できる分子とは異なり，ナノ粒子はそのようなデザイン性の自由度を持ち合わせていないため，その配向を制御することは困難である。この点を踏まえ，本論文では配向分子組織体を介在させることで異方性ナノ粒子の配向を制御することを提案している。具体的には，配向分子組織体として高分子ブラシに着目している。高分子ブラシとは，界面に片末端を介して固定化された高分子（グラフト高分子）の集合体を指す。グラフト高分子鎖は浸透圧や排除体積効果によって，界面に対して垂直方向に伸長配向する。また，この高分子鎖は外部環境の変化(pH，温度，イオン強度など)に応じて形態変化することが知られている。これらのグラフト高分子鎖の構造的特性を考慮すると，伸び切り鎖に沿うようにナノロッドを静電的に吸着させることで配向固定化でき，さらに，高分子鎖の形態変化によってその配向を動的に制御できると予測した。本論文では，高分子電解質ブラシとして DNA ブラシを，ナノロッドとして金ナノロッドをモデル系として用いて，この概念の実証に取り組んでいる。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章では，材料の高機能化における配向制御法の重要性とナノロッドの配向制御法について述べることで本研究の新規性を明らかにするとともに，取り組むべき課題や研究の新規性，独自性が明確に示されている。

第 2 章では，グラフト高分子鎖の固定化密度が高いと伸び切り鎖構造をとることを踏まえ，高密度な DNA ブラシを作製した。DNA ブラシの作製法について二通りの方法を検討している。PCR 法で合成した DNA 鎖を固定化する「grafting to」法によって，148 bp(約 50 nm)の DNA からなるブラシを作製した結果，DNA 固定化時の DNA 濃度及び塩濃度を調整することで，平均鎖間距離が 7 nm の DNA ブラシを作製した。短鎖オリゴヌクレオチドを DNA ポリメラーゼによって伸長する「grafting from」法によって，平均鎖間距離が 27 nm の μm スケールの鎖長の DNA ブラシを作製した。さらに，「grafting from」法で作製した DNA ブラシは外部環境の変化に応じて形態変化することを AFM 測定によって明らかにした。「grafting from」法は高分子量の DNA を高密度に固定化できるも

のの，本実験で用いるナノロッドのサイズ(数十 nm)とほぼ単一な鎖長を有する DNA ブラシを作製できることを踏まえて，以降の実験では「grafting to」法で作製した 148 bp DNA ブラシを選択しいる。

第 3 章では，DNA ブラシに静電吸着したカチオン性金ナノロッドが垂直配向するための諸条件を検討している。初めに，金ナノロッドの表面電位の影響を調べると，正の表面電位が下がると，DNA ブラシに吸着した金ナノロッドは垂直に配向することを明らかにした。金ナノロッド吸着前後の二本鎖 DNA の CD スペクトルから，表面電位の高い金ナノロッドの吸着によってグラフト DNA 鎖は折れ曲がることを示唆するデータを得た。これによって，もはや伸び切り鎖状態をとらないため，表面電位の高い金ナノロッドは垂直に配向しないと結論した。また，金ナノロッドの垂直配向には高密度 DNA ブラシが必要であることも見出している。ここから，高密度に固定化することで発生する DNA 鎖を垂直に伸張させる力が金ナノロッドの垂直配向に重要であると結論した。以上の結果から，ナノロッドを垂直に配向させるには，ナノロッドとブラシ間に働く静電相互作用の調整と高密度な高分子ブラシの二点が必要条件であることを明らかにした。

第 4 章では，塩濃度を調整することで金ナノロッドの配向を動的に制御している。カチオン性のリガンドのみで修飾した金ナノロッドを DNA ブラシに吸着させ，塩濃度を徐々に増やしたところ，塩濃度の増加に伴い金ナノロッド配向が水平方向から垂直方向に変化したことを示唆する結果を得た。また，その塩濃度変化に伴い金ナノロッドが側面同士で集合化(side-by-side assembly)していることを示唆する結果も得た。さらに，塩濃度変化に伴う配向変化はヒステリシス特性を有する可逆性を示すことを明らかにした。

第 5 章では，第 2 章から第 4 章までの本学位論文における総括し，将来展望に関する議論がなされている。

これを要するに，著者は， DNA ブラシを用いてナノロッドを垂直に配向させるには，ナノロッドとブラシ間に働く静電相互作用の調整と高密度な高分子ブラシの二点が必要条件であること，また，塩濃度の増加に伴いナノロッドの配向が水平方向から垂直方向に変化すること，さらに，ナノロッドが側面同士で集合化する現象を新たに見出した。これらの成果は，異なる階層の配向組織体によって異方性材料の配向を制御するという概念を提示するものであり，コロイド化学の分野において価値の高い業績であることから，今後の金ナノ粒子を用いた組織化の設計指針に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は，北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。