



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Dynamic Orientation Control of Gold Nanorods on Polymer Brush Substrates [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	関澤, 祐侑
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第15792号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92502
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yu_Sekizawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（ソフトマター科学） 氏 名 関澤 祐侑

学 位 論 文 題 名

Dynamic Orientation Control of Gold Nanorods on Polymer Brush Substrates
(ポリマーブラシ基板上における金ナノロッドの動的配向制御)

金ナノ粒子は金原子が集合したナノオーダーの微粒子であり、バルクの金および単一の原子とは異なる性質を示す。その性質の一つが局在表面プラズモン共鳴 (LSPR : localized surface plasmon resonance) であり、この現象により特定波長の光の吸収が起こる。また、金ナノ粒子の集合状態を制御することでその光学的機能が制御できる。金ナノ粒子は様々な形状が作製可能であり、球状金ナノ粒子のような等方性金ナノ粒子に比べて異方性金ナノ粒子は、構造の複雑さからその集合や機能を制御することが比較的困難であるが、等方性金ナノ粒子にはない特有の性質を持つ。棒状金ナノ粒子 (金ナノロッド) は、照射光に対する金ナノロッドの角度に依存して異なる光学特性を示すという特徴的な性質を持つ。そのため、金ナノロッドの配向制御技術を確立することで、この特徴を最大限に発揮できるうえ、異方性ナノ粒子のような複雑なマテリアルを自在に制御できる技術の礎が確立でき、ボトムアップ的アプローチからのナノマテリアルの自在な制御の発展につながる。

従来の研究では、溶液中に分散した金ナノロッドの配向制御が報告されている。しかしながら、分散した金ナノロッドは、コロイドの性質上、時間経過や環境変化における粒子同士の凝集が懸念される。金ナノ粒子が一度不可逆的に凝集し沈澱すると LSPR 特性が消失するため、凝集の懸念が存在しない系の創製が望まれる。その一つの手法として、固体基板上に金ナノ粒子を固定する方法がある。金ナノ粒子を固体基板上に結合させておくことで、金ナノ粒子の位置が基板上に固定され、粒子同士の凝集を防止できる。金ナノロッドの配向制御法において、固体基板上に金ナノロッドの向きを固定する手法も存在するが、固体基板に強く結合した金ナノロッドの動的配向制御は困難である。

本研究では、この金ナノロッドの配向制御を基板上で達成する材料として、ポリマーブラシに着目した。ポリマーブラシとは、直鎖状の高分子の片末端を材料表面に固定した基板材料である。直鎖状ポリマーは外部環境に応答して柔軟に構造を変えることから、ポリマーブラシはナノスケールでの構造変化が可能な基板材料とみなすことができる。そのため本研究において、ポリマーブラシを用いた金ナノロッドの配向制御法について検討し、基板上における金ナノロッドの動的なプラズモン制御を目指した。

第1章では、金ナノ粒子および金ナノロッドの性質を紹介し、金ナノロッドの配向制御に関する先行研究の紹介、および配向制御におけるポリマーブラシの利点について言及した。

第2章では、2本鎖および1本鎖 DNA ブラシを作製し、DNA と金ナノロッドの相互作用変化による配向制御法を確立した (図1上)。pH 応答性のカチオン分子を表面に修飾した金ナノロッドを作製し、静電相互作用により DNA ブラシに吸着させた。カチオン性分子とアニオン分子を1:9の割合で混合して表面修飾し、金ナノロッド表面の正電荷量を抑えることで金ナノロッドがDNA に沿って基板上に垂直に吸着した。

また、pH を下げて金ナノロッドの表面の正電荷量を上げ、金ナノロッド-DNA 間の静電相互作用強度をあげることで、DNA が金ナノロッドに強く吸着し、金ナノロッドが傾斜することが分かった。この現象は可逆的に発生し、かつ 1 本鎖 DNA と 2 本鎖 DNA で挙動が異なる事が分かった。この結果は、静電相互作用強度を利用した配向制御においては、ポリマーの剛直性およびアニオン密度が金ナノロッドの配向制御に重要であることを示している。

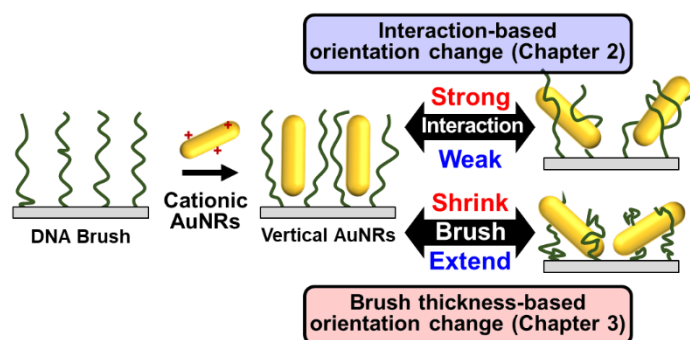


図 1. DNA ブラシを用いた金ナノロッドの配向変化

第3章では、1 本鎖 DNA ブラシの構造変化による金ナノロッドの配向制御を行った (図 1 下)。1 本鎖 DNA ブラシに NaCl を添加すると、静電反発の減少および浸透圧の低下により膜厚が減少することが知られており、その膜厚は計算式によって算出される。DNA ブラシ内で垂直に配向した金ナノロッドは、NaCl 濃度に対応して動的に配向が変化することが分かった。また、DNA の長さおよび塩濃度、塩の種類を変え、様々な条件下において金ナノロッドの消光スペクトルを測定することで、DNA ブラシの計算膜厚と金ナノロッドの配向関係を調べた。その結果、DNA ブラシの膜厚が金ナノロッドの長軸長さを上回る条件において、金ナノロッドは垂直配向し、長軸長さを下回り始めると金ナノロッドが傾斜しはじめ、ブラシ膜厚がおよそ長軸長さの半になると金ナノロッドの傾斜角が飽和することが分かった。この傾斜角は 0° から 90° に近い範囲で変化した。以上の結果から、ブラシの膜厚変化を利用した金ナノロッドの配向変化は、金ナノロッドの長軸長さと膜厚をファクターとして一般化できることが分かった。

第4章では、合成高分子ブラシを用いた金ナノロッドの配向制御を行った (図 2)。重合開始剤を基板に固定し、基板を開始点として重合を行いポリマーブラシを作製する”Grafting-from”法により Poly(Styrene sulfonate) (PSS) ブラシを作製した。合成高分子ブラシはDNA ブラシと異なりそれぞれの直鎖の長さにばらつきがあるが、カチオン性金ナノロッドを PSS ブラシに滴下すると、DNA ブラシと同様に金ナノロッドが垂直に配向することが分かった。また、塩の添加や有機溶媒の添加によりブラシの収縮を誘起したところ、金ナノロッドが傾斜することが分かった。この動的変化は可逆的に発生した。以上の結果から、合成高分子ブラシにおいても金ナノロッドの配向変化が可能であることが示された。

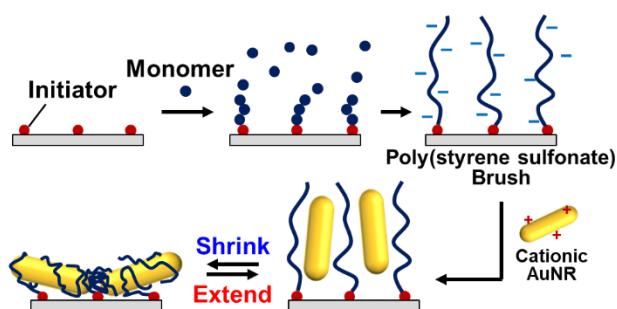


図 2. 合成高分子ブラシ(PSS ブラシ)を用いた金ナノロッドの配列化および膜厚変化を利用した動的配向変化

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を行った。

以上により、ポリマーブラシを用いた金ナノロッドの配向制御方法について提案した。本研究の成果は異方性ナノ粒子制御におけるポリマーブラシの有用性を示しており、異方性ナノ粒子の光学特性および集合化制御のための新たな指針となるものである。

Abstract of Doctoral Dissertation

Degree requested Doctor of Soft Matter Science Applicant's name Yu Sekizawa

Title of Doctoral Dissertation

Dynamic Orientation Control of Gold Nanorods on Polymer Brush Substrates
(ポリマーブラシ基板上における金ナノロッドの動的配向制御)

Gold nanoparticles (AuNPs) are nano-order particles composed of gold atoms. AuNPs exhibit distinct properties from those of bulk gold and individual atoms. One of these properties is localized surface plasmon resonance (LSPR), which causes light absorption at specific wavelengths. The optical properties of AuNPs can be adjusted based on their assembly state. Compared to isotropic AuNPs, such as spherical AuNPs, anisotropic AuNPs show unique plasmonic properties. Specifically, gold nanorods (AuNRs), which are rod-shaped AuNPs, possess a characteristic property: their optical properties vary with the angle of irradiated light relative to the AuNRs. Therefore, establishing a technique to control the orientation of AuNRs maximizes their potential of the characteristic and offers the framework for flexible control of anisotropic nanomaterials through a bottom-up approach. Recently, several studies have reported the orientation control of AuNRs dispersed in solution. However, concerns of particle aggregation over time and under varying environmental conditions exist. Once irreversible aggregation and precipitation occur, the LSPR property diminishes. Therefore, there is a need to create a system where aggregation is not a concern. One approach involves immobilizing AuNPs on a solid substrate, preventing inter-particle aggregation. Although there are several methods to fix the orientation of AuNRs on a solid substrate, dynamic orientation control of AuNRs on a solid substrate is still challenging due to strong binding of AuNRs and inflexibility of a solid substrate.

In this study, I focused on polymer brushes as a material to achieve dynamic orientation control of AuNRs on a solid substrate. A polymer brush is a material in which one end of a linear polymer is fixed to the material surface. Since linear polymers flexibly change their structure in response to the external environment, polymer brushes can be regarded as a material capable of nanoscale structural changes on a solid substrate. Therefore, I investigated a method to control the orientation of AuNRs using polymer brushes, aiming at dynamic plasmon control of AuNRs on a solid substrate.

In Chapter 1, the properties of AuNPs and AuNRs are introduced, previous studies on the orientation control of AuNRs are presented, and the advantages of polymer brushes in orientation control are mentioned.

In Chapter 2, I fabricated double-stranded DNA (dsDNA) and single-stranded DNA (ssDNA) brushes and established a method for orientation control by changing the interaction between DNA and AuNRs (**Fig. 1**, top). AuNRs modified with pH-responsive cationic molecules were fabricated and adsorbed on the DNA brushes through electrostatic interaction. The AuNRs adsorbed vertically on the substrate along with the DNA. In low pH condition, which increases the amount of positive charge on the AuNR surface and increases the strength of the electrostatic interaction between the AuNRs and DNA, the AuNRs were strongly adsorbed onto the DNA brushes and the AuNRs were tilted. This orientation change was reversible, and the behavior of the orientation change is different between ssDNA and dsDNA. This result indicates that polymer rigidity and anion density are important in controlling the AuNR orientation by using electrostatic interaction strength.

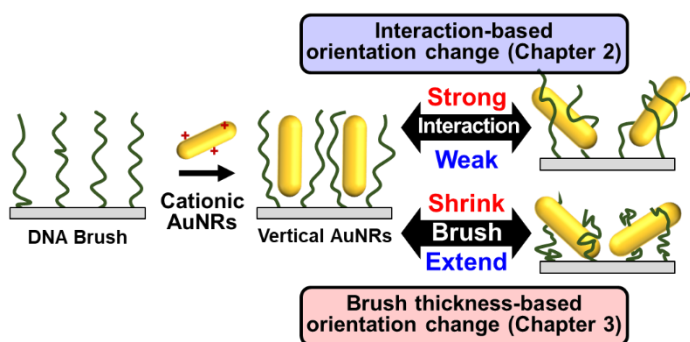


Fig. 1 Orientation change of AuNRs with DNA brush concentration. The relationship between the calculated thickness of the ssDNA brushes and the AuNR orientation was investigated by measuring the extinction spectra of the AuNRs under various conditions, varying the DNA length, AuNR length, the salt concentration and salt type. I found that the AuNRs are vertically oriented when the DNA brush thickness exceeds the length of the AuNR long axis, and the AuNRs begin to tilt when the brush thickness becomes below the length of the long axis, and the tilt angle of the AuNRs reaches maximum when the brush thickness is approximately half the length of the AuNR long axis. The tilt angle was changed from 0° to nearly 90°. These results indicate that the brush-thickness based AuNR orientation change can be generalized by the factors of the AuNRs' length and brush thickness.

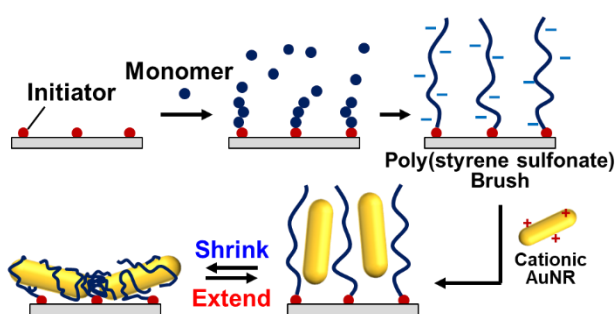


Fig. 2. Fabrication of synthetic polymer brush (PSS brush) for alignment of AuNRs and their orientation change with structural change of the polymer brushes

the AuNRs were vertically oriented as in DNA brushes. When shrinkage of the brush was induced by the addition of salt or organic solvent, the AuNRs were tilted. This dynamic change occurred reversibly. These results indicate that orientation change of AuNRs is possible in synthetic polymer brushes.

In Chapter 5, I summarize the results of this thesis from Chapters 2 to 4.

In summary, I have proposed a method for dynamic control in the orientation of AuNRs using polymer brushes. The results of this study demonstrate the applicability of polymer brushes for controlling the orientation of anisotropic nanoparticles and provide new guidelines for controlling assembly of anisotropic nanoparticles and their plasmonic properties.

In Chapter 3, I controlled the AuNR orientation by changing the structure of ssDNA brushes (**Fig. 1**, bottom). it is known that the addition of NaCl or other types of salts to a ssDNA brush decreases the brush thickness due to a decrease in electrostatic repulsion and osmotic pressure. The orientation of AuNRs in ssDNA brushes were changed in response to NaCl

In Chapter 4, I used synthetic polymer brushes to control the AuNR orientation (**Fig. 2**). Poly(styrene sulfonate) (PSS) brushes were fabricated by the "grafting-from" method, in which a polymerization initiator is fixed to a substrate and the polymerization was initiated from the substrate to form polymer brushes. Unlike DNA brushes, the length of each linear chain of synthetic polymer brushes varied, but when cationic AuNRs were dropped onto the PSS brushes,