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_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（ソフトマター科学）　氏　名　関澤　祐侑

審査担当者	主査	教　授　居城　邦治
	副査	教　授　黒川　孝幸
	副査	教　授　比能　洋
	副査	准教授　三友　秀之

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）

博士学位論文審査等の結果について（報告）

近年、ナノメートルサイズの構造を制御することで得られる新奇機能の開拓に関する研究が盛んに行われている。中でも、金属のナノ構造は、光の照射によって誘起される局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象が、光を回折限界以下の領域に集める光ナノアンテナや蛍光やラマン散乱の増強効果を利用したセンシングやイメージングへの応用などの観点から非常に注目を集めている。この局在表面プラズモン共鳴は、金属内部の自由電子が光の振動電場により共振することで誘起されるため、金属の種類や大きさ、形状に依存した性質を示す。このような金属ナノ構造体が示す特徴的な性質は、電子線リソグラフィー法をはじめとしたトップダウン型アプローチを用いた構造体作製技術によって詳細が調べられてきた。最近では、このような金属ナノ構造体を３次元構造体として作製する技術の開発が進められており、これまでにない光制御性を有する基材（メタマテリアル）の創製に向けた研究が取り組まれている。一方で、これまでボトムアップ型のアプローチにより、ロッド（棒）状やキューブ（立方体）状、三角形プレート状など様々な形状の粒子の化学合成が可能になっている。化学合成では、簡便に均一な形状の金属ナノ粒子の合成が可能であり、さらに適切な自己組織化手法を適用することで、ナノ粒子が整列したアレイ構造の作製も可能になっている。金属ナノ粒子が示す局在プラズモン共鳴現象は、近接するとプラズモンのカップリングによる局所的な電場の増強効果などが発現する。このような局所的に増強された電場は光学的な応用に重要な働きを示すため、このような構造の作製は重要な課題である。これまでに、トップダウン型およびボトムアップ型のアプローチを駆使した金属ナノ構造体の作製は多く報告されてきたが、その多くは精密な構造の制御に焦点が置かれた静的な構造体であった。一方で、我々の体を構成する機能成分の多くはソフトマターである。例えば、タンパク質はナノメートルサイズで精緻な構造を有し、その構造変化により高い機能性を発現するナノマシンである。身の回りの材料では、液晶分子がその分子の配向状態によって偏光性を発現するが、この配向を動的に制御可能にすることで液晶ディスプレイとして応用が可能になっている。つまり、金属ナノ構造においても、動的な構造制御を可能にすることでその機能性を大きく拡張できることが期待される。

本論文は、化学合成で作製可能な金属ナノ粒子の中でも、特に特徴的なプラズモン特性を有するロッド状金ナノ粒子（金ナノロッド）に着目し、その異方的な構造に由来するプラズモン特性の制御を可能にするべく、金ナノロッドの配向を制御する新しい方法について報告している。既に報告されている金ナノロッドの動的な配向制御方法としては、溶液中に分散した金ナノロッドに高電圧を印加する方法や、磁性ナノ粒子との複合体にして磁場を印加する方法などが行われてきた。しかしながら、小さなナノ粒子では応答性が低く、大きなナノ粒子は分散安定性に問題が

生じる。このような観点から、基板上に固定化され、安定化されたシステムの開発が望ましいと考えられていた。そこで著者は、配向性を有する高分子材料（ソフトマター）としてポリマーブラシを用いることで、金ナノロッドの配向制御を基板上で達成する手法の開発に取り組んだ。第２章では、１本鎖 DNA をポリマーブラシとして用い、アミノ基でカチオン性を付与した金ナノロッドを吸着させることで、基板上に垂直に配向固定化された金ナノロッドアレイを作製することに成功し、さらに pH を変化させて粒子表面のアミノ基のプロトン化状態を制御することで粒子と DNA の間の相互作用を制御し、金ナノロッドの配向状態を pH に応じて可逆的変えられることを明らかにした。第３章では、塩濃度の変化によりポリマーブラシの膜厚を変化させることで、金ナノロッドの配向を可逆的に制御可能であることを明らかにした。第４章では、合成高分子であるポリスチレンスルホン酸でポリマーブラシを作製し、ポリマーブラシを基板とした金ナノロッドの配向制御技術の一般性を示した。

これを要するに、著者は、ポリマーブラシを用いた金ナノロッドの基板上での配向制御についての新知見を得たものであり、金属ナノ構造体の動的な構造制御システムの開発に対して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（ソフトマター科学）の学位を授与される資格あるものと認める。