



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Control of Plasmonic Chiroptical Properties by the Design of Gold Nanostructures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	林, 晗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第15796号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92503
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Han_Lin_review.pdf, 審査の要旨



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 Han LIN

審査担当者	主査	教授	居城 邦治
	副査	教授	玉置 信之
	副査	准教授	中島 祐
	副査	准教授	三友 秀之

学位論文題名

Control of Plasmonic Chiroptical Properties by the Design of Gold Nanostructures
(金ナノ粒子の構造設計によるプラズモンキラリティの制御)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

近年、ナノサイズ材料が示す特異な性質に関する研究が盛んに行われている。中でも、金のナノ粒子が示す局在表面プラズモン共鳴の現象は、光アンテナ効果による光エネルギーの効率的な利用や、蛍光やラマン散乱光の増強効果を利用したセンシングデバイスへの応用など、多岐にわたる光学関連分野で注目されてきた。この局在表面プラズモン共鳴は、金属の種類や大きさ、形状に依存した性質を示すことが知られており、これまで様々な金属ナノ構造体が作製されてきた。一方で、生体内に存在する分子の多くはキラリティを有している。このような分子が有するキラリティも光学現象と関係があり、円偏光二色性（Circular dichroism: CD）で識別される。最近、このような CD が金ナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴においても誘導することができ、プラズモンのキラリティを利用することで生体分子の検出やキラリティの識別などをより高感度化できることが明らかになりつつある。しかしながら、より強いプラズモンのキラリティを誘起可能な構造体の作製、そのキラリティを制御する方法などは、未だ明らかになっていない。

本論文は、このような状況において、金ナノ粒子の構造と表面修飾の2つの観点から、金ナノ粒子が示す局在表面プラズモンのキラリティを増強する方法、および、その波長域を制御する方法を報告している。第2章において、粒子近傍のプラズモン場にキラリティを有する分子を導入することでプラズモンにキラリティが発現することに着目し、そのプラズモン場を安定的かつ高度に増強するための構造として、コア-ギャップ-シェル構造の金ナノ粒子を合成した。金ナノ粒子の局在表面プラズモンは、粒子間の狭いギャップ部位においてプラズモンカップリングが起こり、局所的に著しい電場増強が誘起できることが知られており、このコア-ギャップ-シェル構造は有効な構造であると考えられる。球状とロッド状の金ナノ粒子（コア）を作製し、表面に異なる濃度でシステイン分子を吸着させ、その後さらに外側に金のシェルを合成することで、システイン分子をギャップ部位に有するコア-ギャップ-シェル型ナノ粒子を合成した。興味深いことに、ロッド状金ナノ粒子では顕著なプラズモンキラリティの増強が確認できたが、球状の金ナノ粒子では確認できなかった。また、システイン分子の導入量に依存してシェルの構造が変化し、それもプラズモンのキラリティの増強に影響することも明らかにした。第3章では、キラリティの波長を自在に制御可能にすることを目的に、粒子の表面をポリアニリンで被覆した。ポリアニリンは、外部環境（pH や電位）によって状態が変わる高分子であり、特に大きな屈折率の変化により局在表面プラズモンの吸収波長を変えることが可能である。先に作製したコア-ギャップ-シェル型金ナノロッドは、キラリティを付与するシステイン分子が粒子内部に格納されているため、粒子の表面被覆や外部環境の変化による影響を受けずに安定にキラリティを誘起でき、ポリアニリンの効果によるプラズモン領域（可視光領域）の CD 波長の動的な制御が可能になった。第4章

では、さらに大きなキラリティの発現を可能にする金ナノ構造体の創製を目指し、金とプラチナを用いて正八面体型フレームワークを作製し、その骨格にキラル分子を適用しながら金の被覆を行うことでツイスト構造を付与するアプローチを実施した。金ナノロッドにツイスト構造を導入した構造体は既に報告されており、それより強いプラズモン CD の誘導が期待されたが、ツイスト構造の形成にはまだ明らかになっていない課題が残されていることがわかった。本構造体では、まだ強いプラズモン CD が得られていないが、キラルな構造成長のメカニズムに迫ることで、達成への道筋が拓かれると期待される。

これを要するに、著者は、金ナノ粒子の形状、表面修飾を含む構造設計により、局在表面プラズモンにおける CD (プラズモンのキラリティ) の制御についての新知見を得たものであり、新たなキラル検出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。