



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                      |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Stimuli-Responsive Assembly of Gold Nanorods with Uniform Orientation in Polymer Brush Substrates [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | Yang, Jingyan                                                                                                                                                        |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                |
| Degree Name         | 博士(ソフトマター科学)                                                                                                                                                         |
| Dissertation Number | 甲第16111号                                                                                                                                                             |
| Issue Date          | 2024-09-25                                                                                                                                                           |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/93686">https://hdl.handle.net/2115/93686</a>                                                                                    |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                              |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                      |
| File Information    | Jingyan_Yang_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 楊 婧妍

|       |    |           |
|-------|----|-----------|
| 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

Stimuli-Responsive Assembly of Gold Nanorods with Uniform Orientation in Polymer Brush Substrates  
(ポリマーブラシを足場とした均一配向化金ナノロッドの刺激応答性集合化)

### 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。このような金属ナノ構造体が見出す特徴的な性質は、電子線リソグラフィ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、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。金属ナノ粒子が見出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。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、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、生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。また、身の回りの材料でも、液晶分子は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の応用されている。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をより高度に制御可能にするべく、金ナノロッドの配向を揃えたまま、粒子の集合・分散状態の可逆的な制御、つまり動的に粒子間距離を制御するための新しい方法について報告している。金ナノロッドの局在表面プラズモン共鳴は、粒子の向きと光の電場振動の方向との角度に強く影響を受けるため、粒子の配向を揃え、光に対する粒子の向きを制御することで、局在表面プラズモン共鳴の有効な利用が可能になる。しかしながら、これまでに開発されてきた粒子の配向を揃える手法では、粒子の向きを揃えることはできても、粒子間距離を可逆的に制御することはできなかった。一方で、粒子間距離を可逆的に変える手法としては、粒子表面に刺激応答性分子を導入

して、溶液中に分散している粒子の集合・脱集合を誘起する方法が報告されてきた。溶液中に分散している粒子は自由な運動が可能であり、集合・脱集合を可能にするが、同時に配向の制御を行うことは難しかった。著者は、所属する研究室で開発された、高分子ブラシを鋳型として金ナノロッドを配向アレイ化する技術をベースとして、温度応答性金ナノロッドを導入することで、温度変化に応じて基板上に垂直配向固定化された金ナノロッドが可逆的に集合・脱集合するシステムの開発に取り組んだ。第2章では、金ナノロッドに温度応答性と高分子ブラシに配向固定化するためのカチオン性を賦与するための表面修飾を行い、得られた粒子の特性を評価した。カチオン性分子を1-20%の割合で導入した場合、どの粒子においても温度に応答した集合化が確認された。一方で、カチオン性分子の導入量を増やしていくと、表面電位の上昇、応答温度の上昇、集合体サイズの減小を確認し、カチオン性分子が集合化に与える影響を明らかにした。第3章では、得られたカチオン性を有する温度応答性金ナノロッドをアニオン性を有する高分子（DNA）ブラシに固定化し、その配向と温度に対する応答性を評価した。その結果、カチオン性分子を10-20%導入した金ナノロッドはDNAブラシ基板に垂直に配向固定化され、さらにその配向を維持したまま、温度に応答して可逆的に集合・脱集合することを確認した。基板上に固定化する粒子の密度を制御した実験において、粒子間距離が80 nm以上離れた状態においても、可逆的な表面プラズモン共鳴の変化を誘起できたことから、高分子ブラシ基板上に固定化された金ナノロッドは自由に側方拡散可能な状態であることが明らかになった。

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動的な集合・脱集合化の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。