



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Dynamic Process of Gold Nanoparticle Assembly using Fluorinated Surface Ligands in Solutions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	魏, 金建
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12473号
Issue Date	2016-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/63396
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Wei_jinjian_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（理学） 氏名 魏 金建

審査担当者	主査	教授	佐田 和己
	副査	教授	居城 邦治
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	准教授	新倉 謙一
	副査	教授	武田 定

学 位 論 文 題 名

Dynamic Process of Gold Nanoparticle Assembly using Fluorinated Surface Ligands in Solutions

（溶液中におけるフッ素化リガンド分子修飾金ナノ粒子の動的な自己集合プロセスに関する研究）

金ナノ粒子は粒径や形状の制御が容易であり、粒子集積や分子集積モデルの研究に用いられてきた。金ナノ粒子集合体を使った光学あるいは電子デバイスの開発も期待されており、そのなかでも中空構造を持つ金ナノ粒子ベシクル（GNV）はユニークな化学的および物理的な性質を有しており、さまざまな応用が期待されることから非常に注目を集めている。しかしながら、溶液中でのダイナミックな自己組織化過程である GNV の形成はこれまであまり解明されてこなかった。溶液中での GNV の形成機構の基礎を理解することはそれらの潜在的な応用への道を拓くことを可能とする。本論文ではフッ素化オリゴエチレングリコールをもつ新しく設計した様々なリガンド（表面保護剤）を用いることで、金ナノ粒子からなるベシクル状集合体の形成条件および形成プロセスを明らかにするとともに、粒径の異なる 2 つの金ナノ粒子の混合により新規なナノ粒子集合構造を見いだすことを目的としている。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章では分子系の自己組織化過程を議論し、次いで金属ナノ粒子の自己組織化と自己組織を駆動するナノメートルスケールで働く力について議論している。制御された自己組織化を研究するために、以前の同グループでの研究に基づき、新しいタイプのフッ素化リガンドの分子設計について説明している。

第 2 章では、末端にグルコースをもつフッ素化オリゴエチレングリコールリガンド（GFL）を用いて、直径 15 nm から 30 nm の金ナノ粒子から GNV を作製し、その形成メカニズムについて検討して、30 nm の金ナノ粒子の濃度が GNV のサイズに影響することを見出している。さらに、GFL と 30 nm 金ナノ粒子による自己組織化のダイナミックプロセスについて紫外可視吸収スペクトル、動的光散乱、電子顕微鏡観察の経時変化を注意深く調べており、溶液中での GNV 形成は素早い凝集とその後のゆっくりとした自己組織化プロセスによって起こることを見出している。これらの結果より、自己組織化のダイナミックプロセスは速度論と平衡論を含んでおり、平衡論的に安定することで GNV のサイズが飽和すると説明している。また、X 線レーザー回折像より、30 nm 金ナノ粒子は乾燥過程ではなくて溶液中で GNV を形成することを明らかにしている。

第 3 章では、カルボン酸を末端に持つフッ素化オリゴエチレングリコールリガンド（CFL）で 15 nm と 30 nm の金ナノ粒子を被覆することで、負電荷が GNV の形成に及ぼす影響を調べている。GNV 形成は金ナノ粒子の濃度依存性があり、また NaCl の添加依存性があることからカルボン酸が与える粒子間の静電反発が GNV 形成に寄与していることを明らかにしている。CFL と 30 nm 金ナノ粒子による GNV 形成について紫外可視吸収スペクトル、動的光散乱、電子顕微鏡観察の経時変化を調べることで、溶液中の自己組織化のダイナミックプロセスには速度論的なプロセスが含まれていることを見出している。第 2 章と第 3 章の結果から、GNV の形成条件を明らかにしたとことで、目的のサイズの GNV を自在に作製することを可能にしている。

第 4 章では、GFL もしくは CFL の存在下、異なる 2 つのサイズの金ナノ粒子が集合化する過程でサイズ偏析により形成される新たに見出した yolk/shell ナノ構造について検討している。経時変化の研究より、自己集合の早い段階でサイズ偏析が起こることを見出している。これにより速度論的にト

ラップされた金ナノ粒子の凝集体がエネルギー的に安定した yolk/shell 構造を形成すると説明している。また、X線レーザー回折像からこのようなサイズ偏析が溶液中で起こることを明らかにしている。常に大きなサイズの金ナノ粒子が内側で凝集し、それを小さなサイズの金ナノ粒子からなるベシクル構造が包埋することから、大きいサイズの金ナノ粒子間の枯渇力と小さな金ナノ粒子のベシクルを形成しようとする力の相乗で yolk/shell 構造が形成されると結論づけている。このような yolk/shell 構造はナノキャリアーの新たな形成法への応用に期待できる。

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している。

これを要するに、著者はグルコースもしくはカルボン酸を末端に有するフッ素化オリゴエチレングリコールリガンドで金ナノ粒子を被覆することで、溶液中で自発的に金ナノ粒子ベシクルを形成することを見出し、その形成過程の経時変化を詳細に調べることでベシクルの形成プロセスを解明し、さらにサイズの異なる金ナノ粒子が yolk/shell 構造を形成することを見出している。これらはコロイド化学、材料化学の分野において世界に先駆けた価値の高い業績であり、今後の三次元ナノ構造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。