



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Control of Nanoparticle Self-Assembly in Water by Rational Surface Design [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	飯田, 良
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13230号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69927
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryo_Iida_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 飯田 良

審査担当者	主査教授	佐田 和己（理学研究院）
	副査教授	居城 邦治（電子科学研究所）
	副査教授	村越 敬（理学研究院）
	副査教授	佐藤 敏文（工学研究院）
	副査教授	加藤 昌子（理学研究院）
	副査准教授	三友 秀之（電子科学研究所）

学位論文題名

Control of Nanoparticle Self-Assembly in Water by Rational Surface Design
(合理的な表面デザインによる水中でのナノ粒子自己集合化の制御)

金属ナノ粒子はバルクの状態とは異なる光学的・磁氣的・化学的機能を有しており、さらにその金属ナノ粒子が集合化することにより、バルクの状態とも個別の粒子とも異なる機能が発現することが知られている。金属ナノ粒子集合体の機能はその構造に強く依存するため、構造制御が重要であることから、集合状態と分散状態を環境変化（刺激）に応じて制御することができれば、機能の動的な制御が可能のなると期待される。近年では集合化した構造体をさらに集合化させた高次構造体、すなわち階層構造を構築することによって、より高機能なナノ粒子集合体の作製が注目されている。しかし階層構造の報告例は少なく、現状ではその動的な構造制御については十分に検討されていない。望みの集合体構造や刺激応答性を有するナノ粒子集合体を作製するには、粒子間相互作用の時間的および空間的な制御が求められるため、リガンド分子を用いた表面修飾による表面設計が重要となる。本論文では、ビルディングブロックとして形状や粒径の制御が容易な金ナノ粒子を用い、リガンド分子で表面修飾した粒子間の相互作用を制御する方法について検討し、ナノ粒子集合体構造の制御および階層構造の作製、ならびに動的な自己集合化の制御について言及されている。

本論文は全5章から構成されている。

第1章ではビルディングブロックとしての金属ナノ粒子の性質、それらの集合化に関する先行研究の紹介、ナノ粒子集合体の構造制御に必要な表面デザインについて説明述べながら、本研究に関連した研究背景から本研究の位置付けを明らかにするとともに、取り組むべき課題や研究の新規性、独自性が明確に示されている。

第2章では、異方的な粒子間相互作用を誘起するため、半球ごとに異なる性質を有する粒子（ヤヌス粒子）の作製とその自己集合化挙動について述べている。ヤヌス金ナノ粒子と、相分離せずに2種類の分子がランダムに近い状態で配置している金ナノ粒子の集合化挙動を検討しており、ヤヌス金ナノ粒子は安定に分散した集合体を形成したのに対し、後者は凝集、沈殿することを見出している。ヤヌス金ナノ粒子は、界面活性剤が外側に親水基を向けてミセルを形成するように、親水面を外側に向けた集合体を形成したためであるとの説明がなされている。この結果より、ナノ粒子表面でのリガンド分子の配置が集合体の構造制御に重要であることを明らかにしている。

第3章では、温度応答性球状金ナノ粒子の集合状態の動的な制御について述べている。様々なアルキルヘッドを持つヘキサエチレングリコール（HEG）誘導体を新規合成し、金ナノ粒子表面に被覆することで、温度応答性球状金ナノ粒子を作製しており、集合化が起こる温度はアルキル基の構造に強く依存することを明らかにしている。また、金ナノ粒子の粒径の増加とともに集合化する温度が低下することを見出しており、曲率が低下してリガンド分

子中の HEG 部位の自由体積が小さくなり、自由度が制限された結果、脱水和が起こる温度が低下したためとの説明がなされている。このことから、ナノ粒子表面で HEG 誘導体が脱水和する温度は分子の化学的な組成だけでなく、自由体積にも依存することを明らかにしており、動的な集合化制御のために表面をデザインしていくうえで重要な設計指針となることが導かれている。

第4章では、階層構造を有するロッド状金ナノ粒子（金ナノロッド）集合体について述べている。金ナノロッドのエッジ部は曲率が高く、サイド部は曲率がより低いため、サイド部の HEG 部位の自由体積はエッジ部より小さくなり、低い温度で脱水和することを予想しており、この仮説に従い、エチル基を有する HEG 誘導体で被覆された金ナノロッドは、低温で長軸側同士が相互作用することにより円板形状のサイドバイサイド集合体を形成することを見出している。これは、加熱によってサイド部のリガンド分子が脱水和したことを示しており、加熱によりエッジ部のリガンド分子も脱水和することで、サイドバイサイド集合体をユニットとしたより大きな集合体が階層構造として形成されとの説明がなされている。曲率の差異に由来するリガンド分子の脱水和温度の違いに着目することで、一種類のリガンド分子によるシンプルな表面修飾で、可逆的な二段階自己集合化による階層構造が構築できることを見出している。異方性ナノ粒子の曲率に着眼することは多段階の集合化による階層構造作製のための表面設計の指針になると述べている。

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し、将来展望に関する議論がなされている。

これを要するに、著者は、ナノ粒子の表面設計を通した様々な自己集合化の制御方法を見出し、今後の洗練されたナノ粒子自己集合化のための指針となりう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、今後の金ナノ粒子を用いた組織化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。