

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2004～2008

課題番号：16101003

研究課題名（和文） 量子ドットから量子結晶へ：2次元、3次元ナノ

粒子量子結晶の創成と展開 に関する研究

研究課題名（英文） Through Quantum Dot to Quantum Crystal:

Creation and Development of 2D, 3D Nanoparticle Crystal

研究代表者 木村 啓作（KIMURA KEISAKU）

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授 研究者番号：70106160

研究成果の概要：

表面を有機分子で覆い、精密に分子レベルで制御した水溶性の金、銀ナノ粒子を大量に合成し、これを材料にしてナノ粒子の結晶化をおこなった。結晶化条件の適切な選択により、また表面配位子の選択により各種形状の結晶や5回対称の結晶体を得ることができた。気液界面上に作製した高品位の粒子結晶において、表面プラズモン吸収の尖鋭化現象を発見した。これら無歪みのナノ粒子結晶において、電子線回折、X線回折を用いて、結晶全体にわたり原子が配向していることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	13,300,000	3,990,000	17,290,000
2005年度	43,200,000	12,960,000	56,160,000
2006年度	16,300,000	4,890,000	21,190,000
2007年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
総計	85,100,000	25,530,000	110,630,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, ナノ構造科学

キーワード：ナノ粒子結晶、量子サイズ効果、自己組織化超格子、金クラスター

1. 研究開始当初の背景

研究開始時点で世界の約10グループが金属ナノ粒子の結晶化に成功している。しかしこれらのグループで3次元配列に成功しているのは非水溶媒系の構造体形成である。水に対し溶解するヒドロゾルを用いる我々と根本的に異なっている。金属ナノ粒子を構成要素に用いて、二次元、三次元の超格子を作製し、特徴ある物性量を見いだすのが世界トップの研究室間の熾烈な競争の場となっている。水溶性の金属ナノ粒子を用いる研究は未だ他に報告されていなかった。水素結合系の

溶媒ではナノ粒子を安定に相互作用させるのが困難なためである。

我々は世界で初めて水溶性の金ナノ粒子からなる超格子（粒子結晶）をコロイド化学的方法で作成することを試みた。また超高品質の結晶を気液界面で作成することを試み、X線回折、電子スペクトル、赤外線分光法、電気伝導度測定、レーザー顕微鏡、電界放射型走査型顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡などを用いて、この特異な結晶の構造、電子状態を明らかにする。

2. 研究の目的

化学的な方法により溶液中で原子やイオンを制御しながら成長させることにより、一気に大量に同一寸法・同一形状のナノ粒子（ナノメートル粒子）を作成し、これを自己組織的に3次元結晶として配列する表面修飾自己組織化技術を確立し、イオンや原子、分子からなる従来の結晶とは異なる、量子結晶に特有な物性や現象を各種方法論により、見いだすことを目的とする。

具体的には

- (1) 新しい電子的な性質
- (2) 新しい電気的な性質
- (3) 新しい磁気的な性質
- (4) 新しい構造

を持つ物質の開発である。

3. 研究の方法

作製したナノ粒子の評価に、レーザー顕微鏡、電界放射型走査型顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡など各種の顕微鏡法を駆使してナノ粒子結晶を観察した。電子線回折、X線回折方により、作製した粒子結晶の構造解析を行った。また、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法によりサイズ分別した金属ナノ粒子を電界放射型走査型電子顕微鏡、X線回折装置により、ナノ粒子の精密測定を行い、作製したナノ粒子の評価に用いた。物性測定として可視紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトル、円偏光二色性分光法、電気伝導度測定を行った。

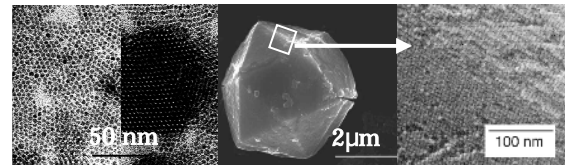
4. 研究成果

水溶性のチオレートを用い、新たに気液界面結晶作製法を開発して世界に先駆けて下記項目を達成した。

- 1) バルク水溶液中で長寿命のチオレート修飾の金ナノ粒子、銀ナノ粒子の大量作製に成功した。
- 2) 水溶液のpH調整により気液界面にナノ粒子からなる超格子の作製に成功した。
- 3) 蒸気拡散法により多分散ナノ粒子からでも高品位超格子を得られる事を実証した。
- 4) 金属ナノ粒子からなる5回対称性のナノ粒子固体の作成に成功した。
- 5) この技術を応用して、水溶性のSi, Geナノ粒子の作製にも成功した。
- 6) 液体中において、自己組織化型のSiナノドットアレイの作製に成功した。
- 7) Si₁₀クラスターからなる三次元結晶の作成に成功した。

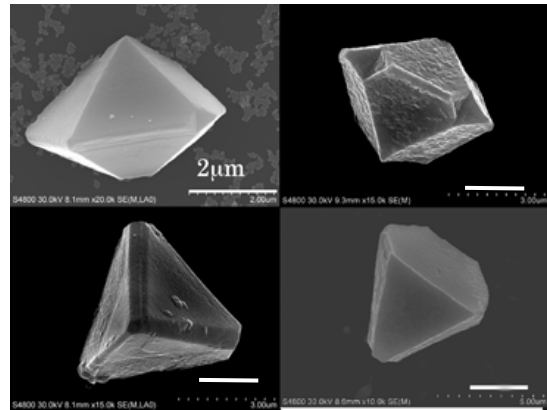
我々が作製した自己組織化構造体の例を下に示す。左からメルカプトコハク酸修飾した金ナノ粒子からなる2D monolayer, multilayerのTEM写真、中央はN-アセチル化グルタチオンを修飾子とする金ナノ粒子

からなる正二十面体とその拡大SEM像(サイズ6nmの個々の粒子が識別できている)。



2D multilayer film icosahedron Expanded film
SEM FESEM photo

更に5回対称を有する各種の多重双晶粒子やミクロンサイズの単結晶を気液界面に得た。



上段) 正十面体、マークス十面体
下段) 正四面体、正六角錐
スケールはいずれも2ミクロン。

以下に発表論文と関係付けて、我々の成果を詳しく述べる。

金属は自由電子の存在により電子励起状態になってもすぐにエネルギー散逸を生じ、発光効率極端に小さい。金属に近接して存在する分子も励起エネルギー移動のため通常は発光効率が小さくなり、測定にからない。我々は蛍光性分子で修飾した金ナノ粒子から例外的に蛍光を観測することに成功した(Adv.Mater. 2008)。

高品位の3種類の金ナノ粒子結晶を作製し、結晶の表面プラズモン吸収がコロイド分散状態の時よりも線幅が有意に小さくなる極めて異常な挙動を発見した。これはこの結晶において励起エネルギーが結晶中を動き回っていることを示しており、高純度の超格子が示す一般的な性質と考えられた(J.Appl.Phys.2007)。

通常ナノ粒子結晶は出発原料の粒子のサイズ分布が揃って初めて結晶化すると思われ、サイズ別に大きな努力が払われてきた。我々はこの常識に挑戦し、サイズ分布幅が40%という質の良くない銀ナノ粒子において、蒸気拡散法を用いて、ゆっくり時間

をかけて結晶化させることにより、高品質のナノ粒子結晶を得ることに成功した。またこの方法の一般的な有効性を示した (Angew.Chem.Int.Ed.)

通常、結晶は3回対称軸、4回対称軸、6回対称軸など空間を埋め尽くすために限られた対称性を要求する。5回対称性は空間を充填できないためバルク結晶には存在しないことが知られている。バルク金属においては30nm位の各種の金属ナノ粒子において正20面体や10面体など5回対称性を持つものが知られていた。我々はN-アセチルグルタチオンを配位子として持つ金ナノ粒子を用いて5回対称性の Marks デカヘドロンや通常のデカヘドロン、正20面体など各種の5回対称性を有するナノ粒子結晶を得た (J.Phys.Chem.2006)

有機分子においては不斉炭素を持つものは光学活性を示すことが知られている。ナノ粒子表面をこのような光学活性な配位子で修飾した場合にナノ粒子の金属コア部の電子状態と配位子の分子の電子状態がどのように相関するかはあまり知られていなかった。我々は金、銀ナノ粒子をペニシルアミン修飾子で覆い、金ナノ粒子と銀ナノ粒子とで異なる挙動を見いだした。分子における光学活性の概念を粒子の分野にまで拡大できることを示し、また粒子の形状が配位子により非対称になる可能性を見いだした (J.Amer.Chem.Soc.2005)

伝統的なマクロ粒子を扱うコロイド化学は別として、従来、ナノ粒子の研究は非水溶媒を中心としたものが圧倒的多数を占めていた。信じられないことであるが、世界中で水溶液系のナノ粒子の結晶化を定常的に研究しているグループは我々以外に存在していなかった (生体用のマーカー粒子として金ナノ粒子を合成するグループは別として)。原因の一つは水溶液は水素結合が力を媒介する特殊な溶液系で、強い水素結合が粒子間力を複雑にしていたこと、および金属と配位子の相互作用が水分子の水素結合によって壊されていたことによる。我々はジカルボン酸という二座配位性の修飾子を用いることでこの困難に打ち勝ってきた。我々の開発したナノ粒子系はいずれ多くの生体系にも適用分野を広げられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

1. A. S. Nair, K. Kimura: Charge Transport Behavior of *N*-(2-Mercaptopropionyl-glycine)-Protected Gold Clusters with Temperature, *Langmuir*, **25** (2009) 1750–1756. 査読有り
2. N. Nishida, H. Yao, K. Kimura: Chiral Functionalization of Optically Inactive Monolayer-Protected Silver Nanoclusters by Chiral Ligand-Exchange Reactions, *Langmuir*, **24** (2008) 2759–2766. 査読有り
3. N. Nishida, E. S. Shibu, H. Yao, T. Oonishi, K. Kimura, T. Pradeep: Fluorescent Gold Nanoparticle Superlattices, T. Pradeep, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 4719–4723. 査読有り
4. A. S. Nair, K. Kimura: Investigation of Charge Transport in Mercaptosuccinic Acid-passivated Gold Clusters, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 184117 [7 pages]. 査読有り
5. .Y. Yang, K. Kimura: Surface Charge Driven Size Evolution during Formation of Self-assembled Nanostructures from Discrete Hydrophilic Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, **18** (2007) 465603 [6 pages]. 査読有り
6. T. Oonishi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura: Three-Dimensional Gold Nanoparticle Superlattices: Structures and Optical Absorption Characteristics, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 114314 [5 pages]. 査読有り
7. Y. Yang, S. Liu, K. Kimura: Superlattice Formation from Polydisperse Ag Nanoparticles by a Vapor Diffusion Method, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 5662–5665. 査読有り
8. H. Yao, T. Minami, A. Hori, M. Koma, K. Kimura: Fivefold Symmetry in Superlattices of Monolayer-Protected Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 14040–14045. 査読有り
9. S. Liu, M. Kobayashi, S. Sato, K. Kimura: Synthesis of Silicon Nanowires and Nanoparticles by Arc-Discharge in Water, *Chem. Commun.*, (2005) 4690–4692. 査読有り

10. H. Yao, K. Miki, N. Nishida, A. Sasaki, K. Kimura: Large Optical Activity of Gold Nanocluster Enantiomers Induced by a Pair of Optically Active Penicillamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 15536–15543 査読有り

〔学会発表〕(計 3 件)

1. H. Yao, T. Fukui, K. Kimura: Influence of Achiral/Chiral Phase Transfer on the Chiroptical Responses of Ligand-Protected Gold Nanoclusters, International Symposium on Monolayer-Protected Clusters; ISMPC08 (Jyväskylä, Finland, 2008). **Invited**
2. S. Sato, H. Yao, K. Kimura: Controlling the Behavior of Silicon Nanoclusters in Suspensions, Nanomeeting-2007 (Minsk, Belarus, 2007). **Invited**
3. K. Kimura, Y. Yang, H. Yao, S. Sato: Self-Assembling of Au and Ag Nanoparticles using Hydrogen Bonding, The 3rd Annual Meeting of Missouri Nanotechnology Alliance (Missouri, USA, 2006). **Invited**

〔図書〕(計 4 件)

1. 佐藤井一、木村啓作、Mark Swihart : 有機分子終端シリコンナノ粒子の合成と可視領域発光、*表面* **45** (2007) 347–356.
2. H. Yao, K. Kimura: Field Emission Scanning Electron Microscopy for Structural Characterization of 3D Gold Nanoparticle Superlattices, In *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, No.3 of the Microscopy book series, Ed. A. Méndez-Vilas, J. Díaz; Formatx, Badajoz (2007) 568–575.

3. H. Yao, S. Sato, K. Kimura: Self-Assembling of Gold Nanoparticles at an Air/Water Interface, In *Nanoparticle Assemblies and Superstructures*, Ed. N. A. Kotov, CRC Press (2005) 601–614.

4. 八尾浩史、木村啓作: 金属・ナノハイブリッド - 粒子結晶制御 (第9章2節4項)、*ナノマテリアルハンドブック*、NTS (2005) 710–713.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

1. 木村啓作、佐藤井一、山本直樹: (財)新産業創造研究機構「シリコンクラスタ超格子、シリコンクラスタ超格子の製造方法、シリコンクラスタの製造方法、シリコンクラスタ超格子構造物、シリコンクラスタ超格子構造物の製造方法、半導体デバイスおよび量子デバイス」特願 130813
2. 木村啓作、株式会社イオックス: 「二層式金属微粒子製造方法」特開 2008-291340

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

新聞報道

1. 「シリコンで人工格子」日刊工業新聞、平成 16 年 6 月 28 日
2. 「光るシリコン粒子」日経産業新聞、第一面、平成 18 年 7 月 28 日

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/funct_mat1/Site_1/Home.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 啓作 (KIMURA KEISAKU)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究者番号: 70106160

(2) 研究分担者

馬越 健次 (MAKOSI KENJI)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究者番号: 11016098

(3)連携研究者

八尾 浩史(YAO HIROSHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・
准教授

研究者番号：20261282

佐藤 井一(SATO SEIICHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・
助教

研究者番号：90326299