

平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

◆ 記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字		KIMURA KEISAKU					
①研究代表者氏名		木村 啓作			②所属研究機関・部局・職 兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授		
③研究課題名	和文	量子ドットから量子結晶へ：2次元、3次元ナノ粒子結晶の創成と展開					
	英文	Through Quantum Dot to Quantum Crystal : Creation and Development of 2D,3D Nanoparticle Crystal					
④研究経費		平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	総合計
18年度以降は内約額 金額単位：千円		13,300	43,200	16,300	6,400	5,900	85,100
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門		役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
木村 啓作	兵庫県立大学・ 大学院物質理学研究科・教授	物性化学		研究総括・ナノ粒子及びナノ粒子量子結晶の作成 ナノ粒子、クラスターの電子状態理論計算 ナノ粒子、量子結晶の分光測定 ナノ粒子、ナノ粒子量子結晶の構造計測、電導度測定			
馬越 健次	兵庫県立大学・ 大学院物質理学研究科・教授	物性理論					
八尾 浩史	兵庫県立大学・ 大学院物質理学研究科・助教授	物理化学					
佐藤 井一	兵庫県立大学・ 大学院物質理学研究科・助手	電子物性					
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>化学的な方法を用いて、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・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という、夢のような技術が今実現しつつある(表面修飾自己組織化法)。これが本提案の骨子である溶液中におけるナノ粒子量子結晶の構築である。この結晶はMBE法によって作製された単なる超格子ではなく、構成要素であるナノ粒子の一つ一つの電子状態が量子サイズ効果状態にあり、結晶自体がマクロな量子状態にある特殊な結晶である。化学合成法によって同一分子をビーカー中に作成するのと同じように、量子サイズ効果の領域にある金属・半導体ナノ粒子をビーカー中に大量に作成し、蔗糖から氷砂糖を結晶成長させるように溶液に溶解したナノ粒子からナノ粒子コロイド結晶をビーカー中のシリコン基板や任意の基板上に成長させるのである。</p> <p>本研究の第一の目的は均一な中心サイズをもつ量子状態の同一な金属ナノ粒子をg単位で作成し、これを人工原子として3次元結晶を作成する。サイズを変えることにより量子状態の異なる量子結晶を得て、関連研究者に提供する事である。すなわち形状、サイズの揃った大量の量子ドットを溶液中に作成し、これを用いて界面や基板上に欠陥の少ない量子結晶を成長させる方法を確立する。この研究を通して物性測定に必要な大きなナノ粒子単結晶を得ることができる。ナノ粒子結晶を作製できるようなナノ粒子を大量に合成する事自体、挑戦的な仕事である。</p> <p>第二に、得られたナノ粒子量子結晶の構造や物性を測定し、それが単一量子ドットのときとまたバルク金属とどのように違い、量子結晶独自の物性が粒子サイズのどの大ききで発現するのかを明らかにする事である。我々の研究室では電子線回折や、X線回折により構造情報を得る事を目的としている。また吸収、発光などの光学特性や20Kからの電気伝導度の輸送特性を物性データとして得る事も目的の一つである。最終的にはナノ量子結晶の電子状態を自由に設計できる事を目標にする。これは粒子のサイズ、表面修飾子の選択によって達成されると考えており、金属、半導体、絶縁体と量子結晶物性の連続的変化をナノスケールをベースにして実現するのが最終目的である。</p>							

⑦これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

基盤研究S申請時に下記の目標と予定表を掲げた。2年経過した時点での経過報告を以下に記す。

- 1) MSA修飾した金ナノ粒子結晶の効率的な作成
- 2) 化学変調された修飾子を持つナノ粒子の作製と結晶化
- 3) 2次元ナノ粒子超格子の作成
- 4) 金ナノ粒子結晶の電気伝導度測定とSTS測定

年度	16-17年度	18年度	19年度	20年度
試料	サイズ分別ナノ粒子作成	基板上粒子結晶	大型単結晶の作成	Siナノ粒子結晶
テーマ	結晶の輸送現象	表面修飾子の影響	量子結晶電子状態の測定	量子結晶の電子状態のまとめ
実験内容	低温電導度測定、分光測定	単結晶の物性測定	XPS測定、STS測定	

平成17年度までの経過について以下に各項目別に記す。

- 1-1) 金および銀ナノ超微粒子およびナノクラスターのコロイド化学的な大量合成法の開発
メルカプトコハク酸(MSA)存在下において金属塩水溶液をNaBH₄還元によって金属ナノ粒子の大量合成法(0.1~1gスケール)の開発を行い、大型結晶作製に適した質の高いナノ粒子の合成法を確立した。
- 1-2) 出発ナノ粒子のサイズ幅の分散値5%の目標に対して10%程度を達成したが、タンパク質結晶作成において行われている蒸気拡散法を適用することにより、出発原料中のナノ粒子の分布幅29%であっても良質の粒子結晶を得ることに成功した(発表準備中)。分散値の向上については更に努力中である。
- 2-1) 化学変調された修飾子を持つナノ粒子の作製と結晶化
光学活性を有する配位子、ペニシルアミンを用いてもともと光学活性のないバルク金ナノ粒子自体に光学活性を付与することに成功した(⑧特記事項参照)。更に異なる配位子を用いて研究の展開中である。これは上記年表のうちの平成18年度にわたる計画「表面修飾子の影響」の先取りとなる。
- 2-2) グルタチオン誘導体を配位子として作成した金ナノ粒子において数ミクロンに及ぶ大きさの5回対称の超格子を大量に得ることに成功した(発表準備中)。原子から構成されるナノ粒子において5回対称の(decahedron, icosahedron)超微粒子が生成することは30年以前より知られていたが、fcc, hcp格子からなる5回対称のナノ粒子超格子の存在は我々が初めて見いだしたものである。この研究には平成17年度に購入したナノSEMを主要な研究設備として用い、ミクロンレベルからナノレベルまでの連続的なスケールでナノ粒子超格子の構造観察に成功した。
- 3-1) 2次元ナノ粒子超格子の作成
MSA修飾銀ナノ粒子を用い各種有機溶媒を用いたサイズ分別法の開拓、気液界面での2次元結晶化の広範な研究を行った(発表済み)。
- 3-2) 結晶成長過程の制御 水溶性の試料の特徴を活かしタンパク質で成功している蒸気拡散法に基づく結晶成長法を適用し大きな結晶(100 μ m)の作成法の研究を開始した(上記1-2)。
- 3-3) MSA修飾金ナノ粒子を用い水素結合性の分子、ピリジンカルボン酸やプロピオン酸の存在下で粒子結晶を作成すると、これら結合分子が自動的にナノ粒子間に挿入され、自己集積型の2次元、3次元粒子結晶が成長することを見いだした(⑧特記事項参照)。
- 4) 金ナノ粒子結晶の低温電気伝導度測定
平成16年度に導入した主要設備、小型極低温プローバーを用いて、平成17年度にMSA修飾金ナノ粒子堆積膜の電気伝導度測定を20Kから室温までの温度範囲で測定し、金属的な温度依存性を見いだした。またナノ粒子単結晶の電気伝導度の予備的な測定をした(結晶が数ミクロンと小さいため電極のセットなど技術的な困難さを克服する必要があり、次年度以降への課題となっている)。
- 5) Siナノ粒子の量産とその粒子結晶作成
現在まで量産には成功していない。シリコンサブオキシドを出発原料として用いSiナノ粒子の2次元構造化には成功した(⑧特記事項参照)。また量産を目指して水溶液中アーク放電法を開発し、触媒なしにSiナノホーンやナノテープを水中に作成することに成功した(⑧特記事項参照)。

平成16年度、17年度におけるこれら研究成果は県立大学の卒研究生、院生の努力とともに、この期間に在籍していた(いる)学術振興会の外国人特別研究員(楊博士: ID番号 P04402, 劉博士: ID番号 P03278)の貢献によるところが大きい。

⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

以下に金ナノ粒子の構造化とその機能に関する我々の特記すべき事項を論文内容に即して紹介する。

"Inclusion-Water-Clusters in a Three Dimensional Superlattice of Gold Nanoparticles"

S.Wang, H.Yao, S.Sato and K.Kimura

J.Amer.Chem.Soc. 126(24)(2004) 7438-7439

ナノ粒子を原子と見なして結晶格子を構成する、人工結晶構築の努力の一環としてナノ粒子完全結晶の合成がある。金属ナノ粒子自体は金属に特有の配向と格子定数を持つ。他方、通常のナノ粒子結晶は並進対称性は有するが配向はランダムである。また有機溶媒から作成される結晶が多く、格子間に挿入される物質に対しての関心はあまり払われなかった。我々は本論文において、完全性の高い水素結合性の粒子結晶においては結晶格子間に常温においても水クラスターが規則的に挿入されていることを主に FTIR の測定により明らかにした。

"Interparticle Spacing Control in the Superlattices of Carboxylic Acid-Capped Gold Nanoparticles by Hydrogen-Bonding Mediation"

H.Yao, H.Kojima, S.Sato and K.Kimura

Langmuir, 20(2004) 10317-10323

ナノ粒子のサイズが揃うと 2 次元、3 次元の超格子構造が自己集積的に形成されることは 1995 年に Brust 等によって報告されているが、新たに低分子量の配位子を粒子間に挿入し結晶格子間距離を自己集積的に調節する試みは未だ知られていなかった。Brust 等による報告が有機溶媒によるもので水素結合と異なり結合の飽和性のないことがその一因と思われる。MSA のような水素結合性の配位子により修飾したナノ粒子にピリジンカルボン酸のような水素結合性の配位子を混合することにより水素結合を媒介にして、自己集積的に格子間距離の広い 2 次元、3 次元の超格子が形成されることを報告した。

"Large Optical Activity of Gold Nanocluster Enantiomers Induced by a Pair of Optically Active Penicillamines"

H.Yao, K.Miki, N.Nishida, A.Sasaki and K.Kimura

J.Amer.Chem.Soc. 127(2005) 15536-15543

それ自身では光学活性のない金ナノクラスターにペニシラミンのような明瞭に光学活性の定義された R- 体、S- 体の配位子で修飾することにより金の電子状態を変化させ、金クラスター自体に光学活性を付与できることを示した。光学活性の概念のない金属物質に分子に特有の立体化学的な光学活性が生じうることを初めて実証した研究であり、将来の光学デバイスへの応用にも通じると期待されている。

以下においてシリコンナノ粒子に関する配列化およびナノ粒子の機能と特性の制御に関する研究を紹介する。

"Self-Assembly of Si Nanoparticles: Emergence of Two-Dimensional Si Nanoparticle Lattices"

S.Sato, H.Yao, K.Kimura

Jpn.J.Appl.Phys. 43(2004) L927-L929

シリコン亜酸化物の熱処理によって作成した Si クラスターを弗酸処理により水溶液中に取り出し、オクタノールのような水不溶性溶媒と水との界面に 2 次元的に Si ナノ粒子を配列させることに成功した。配列の際に自動的なサイズ分別が行われ、2 次元膜上に大きさの異なるドメイン構造が現れた。化学的な方法で作成されたシリコンナノ粒子の超格子としては初めての報告である。ナノ粒子の大きさは 5 nm 以上であり量子サイズ効果を発現する臨界サイズよりも大きいこと、更に小さなサイズで配列化を実現するべく努力中である。

"Synthesis of silicon nanowires and Nanoparticles by arc-discharge in water"

Shu-man Liu, Mikihiro Kobayashi, Seiichi Sato and Keisaku Kimura

Chem.Commun. 2005, 4690-4692

水溶液中でのアーク放電により水中でシリコンを蒸発させナノ粒子を作成するという破天荒な研究である。生成したシリコンナノ粒子は気液界面に浮遊し、一方液中には各種のシリコンナノ構造体が大量に生成した。透過型電子顕微鏡観察により各種モルフォロジーのナノテープ、ナノホーンの生成が認められた。単純な方法によりシリコンの各種集積体ができることは、この方法のこれからの発展に希望を抱かせるものである。

"Synthesis of Luminescent Silicon Nanopowders Redispersible to Various Solvents"

Shu-Man Liu, Seiichi Sato, and Keisaku Kimura

Langmuir, 21(2005) 6324-6329

バルクシリコンの表面は空気中では酸化物の存在により親水性を帯びている。シリコンのナノ粒子を作成すること自体が困難であるが、更に表面を親水性、疎水性と自在に変化させ、多数の有機液体に懸濁させることに成功した。更に表面を水素終端することにより発光性のナノ粒子に転換させることにも成功した。シリコンプロセス産業を化学工業に転換させる契機になる研究である。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

学術誌

1. Yang Yang and Keisaku Kimura, "Stepwise Size-selective Extraction of Aqueous Silver Nanoparticles by a Series of Organic Solvents"
Chem.Lett. 35(2006) 462-463
2. Shu-Man Liu, Yang Yang, Seiichi Sato, Keisaku Kimura, "Enhanced Photoluminescence from Si Nano-organosols by Functionalization with Alkenes and Their Size Evolution"
Chem.Mater. 18(2006) 637-642
3. Yang Yang and Keisaku Kimura, "Preparation of Ag Nanoparticle Assemblies at Air-Water Interface by Electrostatic Interaction"
Chem.Lett. 35(2006) 296-297
- ④ H.Yao, K.Miki, N.Nishida, A.Sasaki and K.Kimura, "Large Optical Activity of Gold Nanocluster Enantiomers Induced by a Pair of Optically Active Penicillamines"
J.Amer.Chem.Soc. 127(2005) 15536-15543
5. M.Watanabe, S.Sato, H.Yao and K.Kimura, "2D and 3D ordered structure of silver nanoparticles from hydrosol"
Int.J.Mod.Phys.B19 (15-17) (2005) 2699-2703
- ⑥ Shu-man Liu, Mikihiro Kobayashi, Seiichi Sato and Keisaku Kimura, "Synthesis of silicon nanowires and Nanoparticles by arc-discharge in water"
Chem.Commun. 2005, 4690-4692
7. Shu-Man Liu, Seiichi Sato, and Keisaku Kimura, "Synthesis of Luminescent Silicon Nanopowders Redispersible to Various Solvents"
Langmuir, 21(2005) 6324-6329
8. Yang Yang, Shu-man Liu, and Keisaku Kimura, "Synthesis of Well-dispersed CuI Nanoparticles from an Available Solution Precursor"
Chem.Lett. 34(2005) 1158-1159
9. M.Kobayashi, S.Sato and K.Kimura, "Fabrication and optical evaluation of porous Si particles"
Trans.Mater.Res.Soc.Jpn. 30(2005) 575-577
10. Y.Yang, S.Liu and K.Kimura, "A Facile Chemical Solution Route to Convert Bulk Cuprous Iodide into Nanoparticles"
Chem.Lett, 34(2005) 902-903
11. H.Yao, H.Kojima, S.Sato and K.Kimura, "Interparticle Spacing Control in the Superlattices of Carboxylic Acid-Capped Gold Nanoparticles by Hydrogen-Bonding Mediation"
Langmuir, 20(2004) 10317-10323
12. K. Makoshi, N. Shima and Y. Otsuka, "Theoretical Study of Electric Conductance of Linear Atom Chain in terms of the Phase Shift"
Physica E, 29(2005) 656-659
13. S.Sato, H.Yao, K.Kimura, "Self-Assembly of Si Nanoparticles: Emergence of Two-Dimensional Si Nanoparticle Lattices"
Jpn.J.Appl.Phys. 43(2004) L927-L929
- ⑭ S.Wang, H.Yao, S.Sato and K.Kimura, "Inclusion-Water-Clusters in a Three Dimensional Superlattice of Gold Nanoparticles"
J.Amer.Chem.Soc. 126(24)(2004) 7438-7439
15. Y.Negishi, Y.Takasugi, S.Sato, H.Yao, K.Kimura and T.Tsukuda, "Magic-Numbered Au_n Clusters Protected by Glutathione Monolayers (n=18, 21, 23, 28, 32, 39): Isolation and Spectroscopic Characterization"
J.Amer.Chem.Soc. 126(21) (2004) 6518-6519

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

16. S.Sato, N.Yamamoto, K.Nakanishi, H.Yao and K.Kimura, "Intense visible light emission from three-dimensional periodical arrays of Si clusters"

J.European Ceramic Soc.24 (2004) 1953-1956

17. S.Zhao, S.Wang and K.Kimura, "The First Example of Ordered Two-Dimensional Self-Assembly of Au Nanoparticles from Stable Hydrosol"

Langmuir 20(2004) 1977-1979

総説・著書

1) 木村啓作「8.3 微粒子; 8.3.2 微粒子の物性」、化学便覧、5版、基礎編II、pp100-102.丸善(2004).

2) 木村啓作「2章 表面・界面の作成技術、3節 薄膜・ナノ構造形成技術、9 ナノ微粒子形成法、9.3 気相・真空合成法」、「表面科学の基礎と応用」、岩澤康裕編、日本表面科学会(2004)、p 490

3) 八尾浩史/ 木村啓作 「粒子結晶制御」、ナノマテリアルハンドブック、第9章 ナノハイブリッド、国武豊喜監修 (NTS, 2005)、pp710-713

4) H.Yao, S.Sato and K.Kimura, "Self-assembling of gold nanoparticles at an air/ water interface", "Nanoparticle Assemblies and Super-structures", Ed. N.A.Kotov; CRC Press(2005),pp.601-614

5) Keisaku Kimura, Hiroshi Yao, Seiichi Sato, "Self-Assembling of Gold and Silver Nanoparticles at a Hydrophilic/Hydrophobic Interface: A Synthetic Aspect and Superstructure Formation", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*,36,pp.1-27,Taylor & Francis, (2006).

国際会議等

平成16年度

K. Makoshi, N. Shima and Y. Otsuka,

“Theoretical Study of Electric Conductance of Linear Atom Chain in terms of the Phase Shift”

First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics

ISSPIC12 NANJIN（南京）

1) M.Watanabe, S.Sato, H.Yao and K.Kimura

"2D and 3D ordered structure of silver nanoparticles from hydrosol"

2) K.Kimura, H.Yao and S.Sato

"Nanoparticle Ordering at an Air/Water Interface: Examples for Au, Ag and Si Particles and It's Mechanism"

3) S.Sato, H.Yao and K.Kimura

"Self-assembly of Si nanocrystals extracted from Si-rich sub-oxide into liquid solutions"

4) Y.Negishi, Y.Takasugi, S.Sato, H.Yao, K.Kimura and T.Tsukuda

"Magic-numbered Gold Clusters Protected by Thiolate Monolayers: Isolation and Spectroscopic Characterization"

平成17年度

Materials Research Society Autumn Meeting (Boston)

1) Shu-man Liu, Seiichi Sato, Keisaku Kimura

"Si Nano-Assemblies made by Arc Plasma Method in Water"

2) Yuko Shimizu, Masahiro Watanabe, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura

"Stability of Size Selected Silver Nanoparticles in Water"

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

Y. Otsuka, N. Shima and K. Makoshi,

"Study of Electric Conductance of Atomic or Molecular Wire in terms of the Phase-Shift"

10th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces

Pacificchem 2005 (Honolulu)

1) Ou Zhongmin, Yao, Hiroshi, Kimura, Keisaku

"Preparation and characterization of ion-based organic nanoparticles"

2) Oonishi, Ikuo, Kimura, Keisaku

"Optical properties of single gold nanoparticles crystals"

分子スピン国際シンポジウム（名古屋大学）

Tsuguo Oonishi, Seiichi Sato, Hiroshi Yao and Keisaku Kimura

"Optical Properties of Single Gold Nanoarticle Crystal"

国内会議(主なもの)

平成 17 年度

Third JSPS-DST Symposium on Surface and Interfaces for Nanostructured Materials

Co-Sponsored by JSPS and DST, Nov. Lecture Hall at Department of Chemistry, The University of Tokyo.

Keisaku Kimura, Hiroshi Yao and Seiichi Sato,

"Structural and Spectroscopic Study of Gold Nanoparticle Assemblies"

第 11 回 IIS シーズフォーラム「ナノテクノロジーが拓く新素材・新プロセス」

木村啓作「ナノ粒子ネットワークの構造と機能」

文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト成果発表会

岡崎コンファレンスセンター「分子・物質に視点をおいたナノテクノロジー・ナノサイエンス III」

木村啓作、八尾浩史、佐藤井一「ナノ粒子からなる超格子の研究」

平成 16 年度

「21 世紀における科学技術のありかたに関する研究会」兵庫県労働産業部

木村啓作「21 世紀におけるナノサイエンス：金ナノ粒子研究の立場から」

兵庫県立大学公開講座

木村啓作「金の話- ナノテクノロジーとのかかわり」