

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
Through Quantum Dot to Quantum Crystal:
Creation and Development of 2D, 3D Nanoparticle Crystal

木村 啓作 (Kimura, Keisaku)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授



研究の概要

表面を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、また表面配位子の選択により各種形状の結晶や 5 回対称の組織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。

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

これ迄に世界の約 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い。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。

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・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、量子結晶に特有の現象を見いだす。

3. 研究の方法

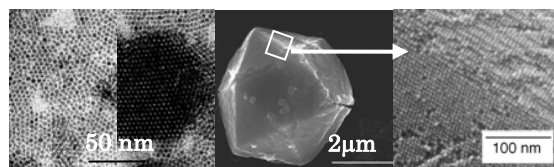
ポリアクリルアミドゲル電気泳動法によりサイズ分別した金属ナノ粒子を電界放射型走査型電子顕微鏡、X線回折装置により、精密測定を行い、作製したナノ粒子の評価に用いた。

4. 研究の主な成果

水溶性のチオレートを用いるなど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) 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。
- 4) 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。
- 5) 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。
- 6) 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る)。



2D multilayer icosahedra Expanded

[4. 研究の主な成果 (続き)]

以下に発表論文と関係付けてやや詳しく述べる。

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、発光効率は極端に小さい。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いて初めて結晶化すると考えられ、サイズ分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-アセチルグルタミン酸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ラミン修飾で覆い、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)。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

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と思われる。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

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.

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].

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.

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.

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.

ホームページ等

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