

多重双晶粒子表面に有機分子が吸着した集合体

—多重双晶粒子ミセル—

高見 知秀・井野 正三*

東北大学科学計測研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

*宇都宮大学工学部電気電子工学科 ☎ 321-0912 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2

(1998 年 11 月 24 日受付 ; 1999 年 1 月 14 日掲載決定)

Composites Comprised of Multiply-twinned Particles and Organic Molecules Adsorbed on the Particles Surface

—Multiple-twinned Particle Micelle—

Tomohide TAKAMI and Shozo INO*

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

*Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
7-1-2 Youtou, Utsunomiya, Tochigi 321-0904

(Received November 24, 1998 ; Accepted January 14, 1999)

We have created what we term an "MTP-micelle" that consists of self-assembled alkanethiols adsorbed on the surface of a Au multiply-twinned particle (MTP). Some potential applications of these MTP-micelles include preparation of novel metal thin film structures.

1. は じ め に

1966 年に井野は、塩化ナトリウム表面上に Au の蒸着膜を作製していた際、成長初期段階の微粒子状の超薄膜の中に、正 20 面体や 5 角 10 面体等の構造を持ち、原子数が約 10~10,000 個の多重双晶粒子 (MTP) が形成されることを発見した^{1) 2)}。MTP は、5 回対称軸を持つ対称性の良い巨大クラスターであり、通常の面心立方構造の結晶とは異なり {111} 面だけを表面とする構造から特異な性質を有することが期待される。

ここで特筆すべき点は、塩化ナトリウム結晶を塩化カリウム結晶に置き換えるだけで MTP は生成されにくくなり、ほとんどの微粒子が通常の面心立方 (fcc) 構造をとるということである³⁾。このことから、MTP 形成にはエピタキシーが深く関係していると考えられる。一方、田中らは、電気化学的手法で金微粒子を作製する際に電

位ポテンシャルを制御することで、MTP と通常の fcc 微粒子の作製を制御できることを示している^{4) 5)}。Au{111} 面の格子間隔 (2.35 Å) は塩化ナトリウム結晶の Na-Cl 間距離 (2.36 Å) にほぼ等しいことと併せて、MTP 生成に静電的なポテンシャルが関与していることも推察できる。

また、MTP を通常の fcc 構造微粒子と比較した際の構造安定性については、井野がポテンシャルエネルギー計算により理論的に議論しており、ある臨界粒径より小さな微粒子では MTP が通常の fcc 微粒子よりも安定であるが、その臨界粒径よりも大きくなると fcc 微粒子の方が安定になることを示している⁶⁾。このことを簡単に説明すると以下ようになる。5 角 10 面体や正 20 面体は、歪んだ正 4 面体がそれぞれ 5 個または 20 個集まってできており、正 20 面体の場合にその歪みを幾何学的に計算すると、正 20 面体の一边を 1 としたときの重心から頂点までの距離は $\sin 72^\circ = 0.951\dots$ であることから約 5 % の長さの歪みであることがわかる。そしてある臨界粒

E-mail: takami@rism.tohoku.ac.jp

径（金の場合は約 90 Å）を越えると微粒子がその歪みに耐えられなくなるからである^{2, 6)}。このことの実験的な具体例として以下のようなことがあげられる。ダイヤモンドをマイクロ波プラズマ化学蒸着（MPCVD）法で合成する際に MTP がよく観察される。このダイヤモンド MTP は、松本らが CVD によるダイヤモンド気相合成に成功した際の電子顕微鏡像でも報告されている⁷⁾。そして、このようなダイヤモンド微粒子はある臨界粒径で成長が止まってしまう、それ以上大きなダイヤモンド結晶にはならない。その理由は、金属微粒子ならば内部構造の再配列化により MTP から fcc への構造相転移が容易であるが、炭素は sp^2 や sp^3 混成軌道を取るときに結合角度が金属と比べて柔軟性がないため、内部構造相転移が困難であるためだと考えられる。以上のような議論から MTP の研究は単にその双晶構造形成の機構の解明という基礎的な興味だけでなく、CVD 成長ダイヤモンドにおいて双晶形成を阻止して高品質の大きなダイヤモンド合成する等への応用としても大変興味深い。

しかし本研究以前ではこの金 MTP を用いた応用研究を行うことには困難があった。その理由は、金微粒子がお互いに近づくとき室温においても容易に融合してしまうため、大量の Au 超微粉末として作製するのが困難であったからである。

一方高見は、Au 表面にアルカンチオールを化学吸着させたときにできる自己組織化膜⁸⁾を高インピーダンスの走査トンネル顕微鏡法を用いて研究を行っていた⁹⁾。この全く異なる 2 つの研究を融合することにより、ひとつのアイデアが生まれた。それは、「MTP をアルカンチオールで覆うことにより融合を防ぐ方法」で、MTP の応用の可能性を広げられるのではないかと、いうことであつた。こうして、金属の多重双晶粒子（MTP）の表面にアルカンチオールを自己組織的に結合させることで、新物質「MTP ミセル」（Fig. 1）を創製するに至つた。

この Fig. 1 に示した MTP ミセルは、金属と有機体の

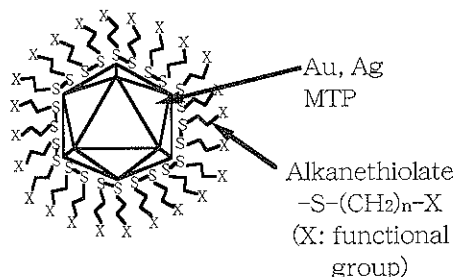


Fig. 1 Schematic drawing of MTP-micelle.

性質を合わせ持った、非常に興味ある性質をもつことが予想される。本論文では、(1) MTP ミセルの作製法、(2) 作製した MTP ミセルを核磁気共鳴（NMR）、透過型電子顕微鏡（TEM）、を用いて観測した結果、そして (3) この MTP ミセルを用いた応用、について示す。

2. MTP ミセル作製法^{10~14)}

MTP ミセル作製は、通常のステンレス製高真空装置内に、Fig. 2 に示すようにヒーターおよび蒸着源を設置して行った。なお真空装置の到達真空度は 10^{-3} Pa 以下である。50 ml のパイレックスビーカーを逆さにして真空装置内のステンレス台の上に設置し、ヒーターを巻いた銅板でビーカーを覆うことで、ビーカーの温度を 500 °C まで上げられるようにしてある。逆にしたビーカーの下にアルミナコートタングステンバスケットを 2 つ設置し、それぞれのバスケットに金と塩化ナトリウムを入れた。

MTP ミセルの作製行程を Fig. 3 に示す^{10~14)}。(a) : まず室温のパイレックスビーカーの内壁に塩化ナトリウムを真空蒸着して厚さ 1500 Å 程度の薄膜を作製する。このときビーカーをヒーターで加熱してしまうと、塩化ナトリウムが薄膜にならずに島状成長してしまい、次の行程で金 MTP が作製できなくなる。(b) : 次に、ビーカー温度を 350 °C に加熱し、内側に金を 100 Å 程度真空蒸着して MTP を作製する。ビーカー温度が低すぎると金は微粒子にならず薄膜状になってしまい、逆に高すぎると塩化ナトリウム結晶が昇華してしまう。この (b) の行程で金の蒸着量を変えることで、作製する MTP の粒径が制御できる。このときの金蒸着量に対する微粒子粒径分布については井野が報告している²⁾。(c) : 次に、再度塩化ナトリウムを蒸着して MTP を塩化ナトリウム結晶中に埋め込むと同時に新しい塩化ナトリウム結晶表面

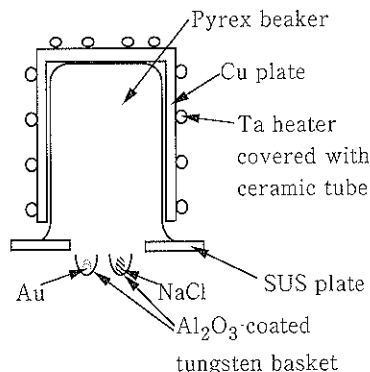


Fig. 2 Schematic drawing of an apparatus for the production of MTP-micelle.

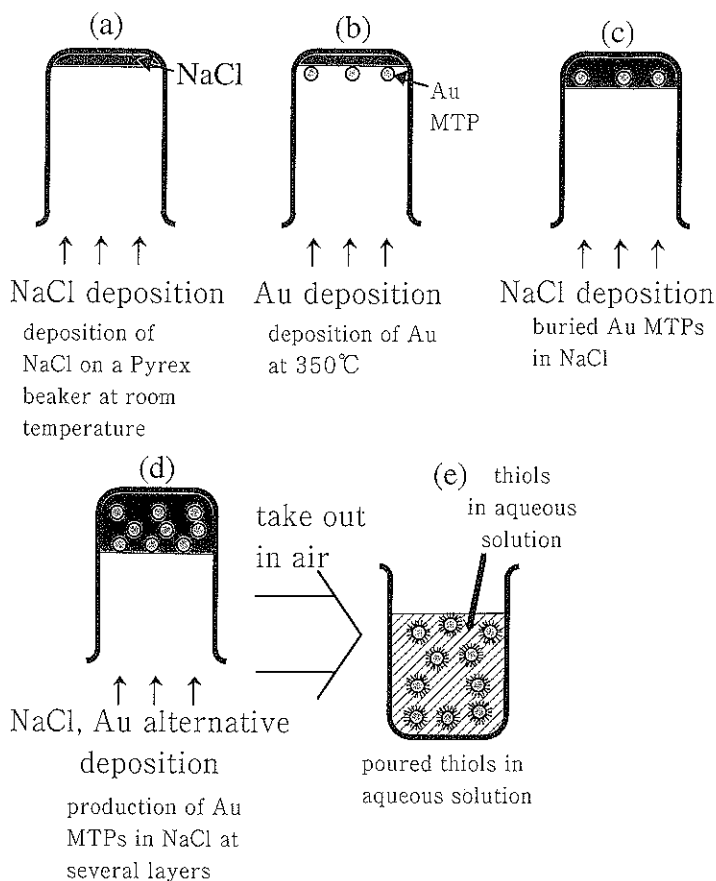


Fig. 3 A production method of MTP-micelle.

を出す。(d) : (b) と (c) を交互に行い、塩化ナトリウム中に埋め込まれた MTP を大量に作製する。本研究ではこの交互蒸着の操作を 6 回行ったが、更に操作回数を数回増やしても作製できることは確認している。(e) ビーカーを大気中に取り出し、チオール水溶液（本作製ではメルカプトプロピオン酸 [$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$]）を使用。濃度： 10^{-3} mol/l、溶液量：50 ml）を注ぐと塩化ナトリウム結晶が溶け、溶液に曝された MTP の表面にチオールが化学吸着して MTP ミセルの水溶液が完成する。このとき、チオールの濃度が低すぎると金微粒子同士が融合してしまい、逆に高すぎると塩化ナトリウムが溶けない。作製した MTP ミセル水溶液は青白色であり、マイクロサイズの金コロイド微粒子の分散液の赤紫色とは明らかに異なる。これは、金微粒子のプラズモン吸収が粒子サイズによって変化することから説明され、ナノメートルオーダーの金微粒子が存在していることが溶液の色からも判断できる。なお、本作製では MTP ミセルと塩化ナトリウムとの分離精製は行っておらず、今後の検討

課題である。

3. 核磁気共鳴 (NMR)^{11, 13)}

Fig. 4 (a) に MTP ミセルの ^1H NMR スペクトルを示す。溶媒には重水を用い、スペクトル校正は DSS (2, 2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルフォネート) を参照物質として用いた。MTP ミセル作製の際のチオール（メルカプトプロピオン酸 [$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$]）の濃度は 10^{-3} mol/l であった。このスペクトルを帰属すると、 δ 2.66 (m, 4 H), δ 2.77 (t, $J=6.8$ Hz, 4 H), δ 2.95 (t, $J=6.8$ Hz, 4 H), δ 3.14 (t, $J=6.8$ Hz, 4 H) となり、ピークの相対強度は 12.6 (2.66 ppm), 97.8 (2.77 ppm), 100.0 (2.95 ppm), 4.5 (3.14 ppm) となった。

(b) は、(a) のスペクトルと比較検討するために測定した、メルカプトプロピオン酸すなわち金 MTP がいない状態における ^1H NMR スペクトルである。また (c) は、メルカプトプロピオン酸のメルカプト基の水素が取れた分子（チオレート）同士で 2 量体化したジスルフィド

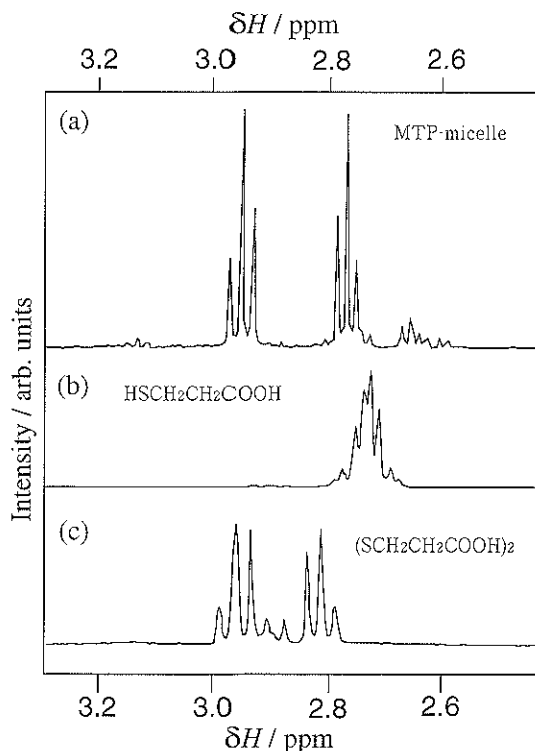


Fig. 4 ^1H NMR spectra of (a) MTP-micelle, (b) mercaptopropionic acid, and (c) 3,3'-dithiodipropionic acid.

(3,3'-ジチオジプロピオン酸 $[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]$) の ^1H NMR スペクトルである。各スペクトルの帰属は次の通りである。

(b) メルカプトプロピオン酸: δ 2.80–2.67 (m, 4H)

(c) 3,3'-ジチオジプロピオン酸: δ 2.81 (t, $J=6.6$ Hz, 4H), δ 2.96 (t, $J=6.6$ Hz, 4H)

まず、(a) のスペクトルを (b) と比較する。もし (a) の主ピーク群がメルカプトプロピオン酸によるものと仮定をすると、チオールが金に吸着すれば NMR ピークは低磁場側に化学シフトするはずであるが、この場合には逆に説明できない。

これに対し (a) のスペクトルを (c) と比較すると、NMR ピークが低磁場側に化学シフトしており、ジスルフィドが金に吸着することで説明できる。すなわち、(c) における δ 2.96 (t, $J=6.6$ Hz, 4H) と δ 2.81 (t, $J=6.6$ Hz, 4H) のピーク群がそれぞれ (a) における δ 2.95 (t, $J=6.8$ Hz, 4H) と δ 2.77 (t, $J=6.8$ Hz, 4H) のピーク群と対応していると考えると非常にうまく説明できる¹³⁾。

以上の考察から、(a) の MTP ミセルのスペクトルの主ピーク群は次のように帰属できる。

δ 2.77 (t, $J=6.8$ Hz, 4H) $\rightarrow$ $(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH})_2$

δ 2.95 (t, $J=6.8$ Hz, 4H) $\rightarrow$ $(\text{SCH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH})_2$

金 (111) 表面にアルカンチオールが吸着してできる自己組織化膜⁹⁾の構造については、チオールが2量体化しているか否かで議論されており、決着はついていない。例えば Fenter らは X 線回折の結果から2量体化説を支持しており¹⁵⁾、西田らによる昇温脱離法の実験結果でも多くのチオールが2量体化していると結論しているが¹⁶⁾、最近の固体 ^{13}C NMR の実験では、2量体化説は否定されている¹⁷⁾。このように議論が紛糾している理由のひとつとして、通常の液相での分子構造決定で最も有力な手法である NMR が通常自己組織化膜として作製される単分子膜系では検出感度不足で実験的に困難であった、という点がある。

一般にチオールは天然ゴムの架橋でもみられるように容易にジスルフィド化することが知られている。金の表面にチオールが吸着すると金からチオールに電子が供与されて近接の吸着分子と結合してジスルフィド化し、金に配位結合している、ということが一説として考えられるが、まだ結論には至っていない。

一方、Ulman はジスルフィド化説を否定する根拠として、ジスルフィド単体もしくは結晶の構造が、ジスルフィドの S-S 結合を軸とする分子内回転において2つのアルキル鎖部分が最も遠ざかった位置になるトランス形が安定であり、トランス形に対して $\pm 120^\circ$ 内部回転してできるゴーシュ型は不安定であることをあげている⁹⁾。しかし、この議論は分子と金との相互作用を無視したものである。この点については、金クラスターを含む理論計算による研究が必要である。

本結果は、すべて {111} 表面を持つ金 MTP を用いることで上記の議論において非常に有力な情報をもたらすものであり、2量体化説を支持している。

4. 透過型電子顕微鏡 (TEM)^{10), 13)}

Fig. 5 に MTP ミセルの TEM 像を示す。用いた装置は加速電圧 200 kV の電界放射型透過電子顕微鏡 (日立: HF-2000) である。観察用の試料はマイクログリッド (銅のメッシュ上にアモルファスカーボン薄膜をつけたもの) 上に MTP ミセルの水溶液を滴下して乾燥させて作製した。

この像から得られた MTP ミセルの粒径分布を Fig. 6 に示す。微粒子の平均粒径が 7 nm であることがわかり、粒径分布については井野の報告²⁾ともよく一致した。また、この試料の透過電子回折図形を観察したところ、通常の面心立方構造では現れない、(111) と (220) の二重回折リングが非常に強く現れた。このことからほとんど

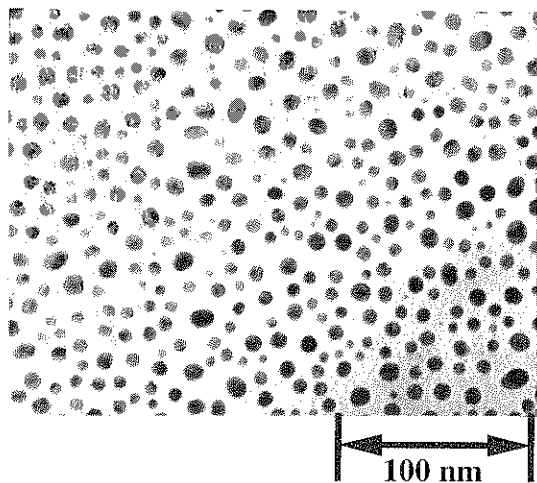


Fig. 5 A TEM image of MTP-micelle.

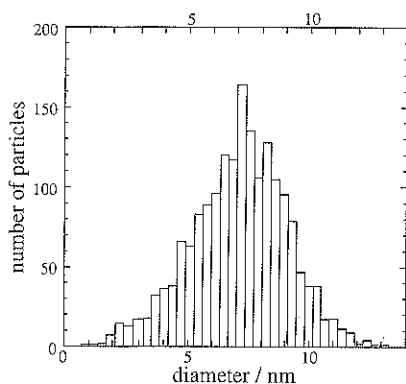


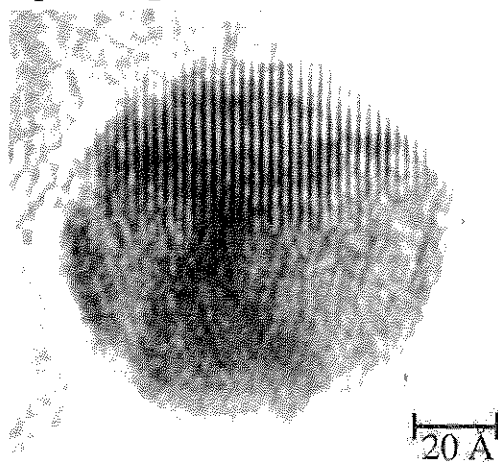
Fig. 6 Histogram of the particle size of the MTP-micelles in this study.

どの微粒子が多重双晶構造をとっていることがわかった¹⁾。更に、各微粒子の高分解能 TEM 像の例を Fig. 7 に示す。このような高分解能 TEM 観察からも、ほとんどの微粒子が多重双晶構造をとっていることを確認した。

多重双晶構造には pentagonal decahedron (10 面体) と eicosahedron (正 20 面体) の 2 種類がある¹⁾。本研究における TEM 観察結果から次のようなことがわかった。10 面体の場合はチオールをつけないときの MTP¹⁾ と同様な像が得られるが (Fig. 7 上), 正 20 面体の場合にはその頂点が取れた構造, すなわち「面取りされた正 20 面体」(truncated eicosahedron, Fig. 7 下) が現れることが多い, ということである。このことについては更に検討を進めている。

また TEM 観察において次のような面白い結果が得ら

pentagonal decahedron



eicosahedron

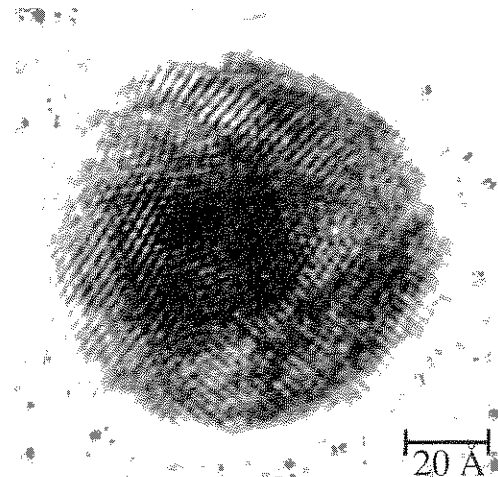


Fig. 7 High-resolution TEM images of MTP-micelles. The observed fringes correspond to the spacing of lattice planes of Au{111} (2.35 Å).

れた。Fig. 8 は MTP ミセル観察時に電子線の収束レンズを操作して強い電子線を照射した後の TEM 像である。いくつかの微粒子が融合しているのがわかる。この焼結の様子を我々はビデオカメラを用いて撮影したところ、電子線照射位置に微粒子が集まってきて焼結していくのがわかった。さらに、その焼結の際に微粒子が反時計回りに回転していることもわかった。この、左周りをしながら微粒子が焼結することは我々だけでなくアルミの微粒子における同様な実験においても他のグループで報告されており¹⁸⁾、その回転方向の理由については議論する価値があるが、まだ決定的な説明は得られていな

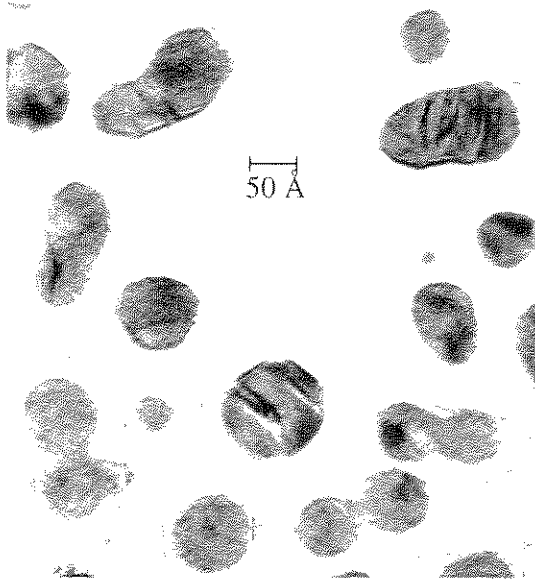


Fig. 8 A high-resolution TEM image of MTP-micelles sintered by irradiation of a strong electron beam. The observed fringes correspond to the spacing of lattice planes of Au{111} (2.35 Å).

い¹⁸⁾。今後の研究が期待される。

5. MTP ミセルの応用

このようにして我々は MTP ミセルを創製し、その構造や組成の確認を行った。そこで最後に MTP ミセルの応用について議論する。戦前から、松ヤニを使って金をペースト状にして塗布することは行われているが、これを原子スケール、すなわち 1 原子層単位で行うことはできないだろうか、と我々は考えた。

我々の研究室では Si(111) 7×7 清浄表面を簡便に作製するために次のような実験手法を持っていた。通常 Si(111) 7×7 清浄表面は試料を超高真空槽内に導入後、1200℃ 以上にアニールした後に徐冷することにより得られる。しかし、真空槽内や試料ホルダーから放出されるガスにより SiC が形成されることがある。この SiC の融点は Si よりも高く、一度表面に形成された SiC を取り除くことは困難である。しかし、ここにわずかに金を蒸着してから加熱すると、この SiC が除去されて非常にきれいな 7×7 表面が反射高速電子回折 (RHEED) により確認できる。この事実は最近一宮らによっても確認されている¹⁹⁾。この実験事実から考えられることは、金が surfactant となって炭化物を取り除くことができるということである。これは化学的な常識から鑑みると、Si-C の結合の方が Si-Au の結合よりも強いため、考えにくい

ことであるが、このことについてはこれから更に詳しく研究する価値は大いにある。

我々は、上記の経験的事実をふまえ、金 MTP ミセルを使えば仮にミセルに含まれる炭素によって表面に炭化物等が形成されても、金の surfactant 効果によって除去されて、金の 1 原子層を形成することも可能ではないか、と考えて次の実験を行った。

まず、MTP ミセルの水溶液を Si(111) ウエハ表面に滴下する。このとき、水溶液の濃度と滴下する量を制御することで、表面に形成する金薄膜の厚さを制御できる。本実験では 1 原子層 (5.24×10^{14} atoms/cm²) を形成するので、MTP ミセルの平均粒径 (70 Å) を考慮して計算すると、必要な MTP ミセルの個数は 3×10^9 個となり、 4.3×10^{-11} mol/l の濃度の MTP ミセルを面積 1 cm² の試験片上に 1 滴 (約 100 μl) だけ滴下すればよい。

こうして滴下したのち、100℃ のホットプレートにウエハを乗せて乾燥させた後、RHEED 観察のため真空槽へ導入した。導入直後の RHEED 図形を Fig. 9 (a) に示す。そしてウエハを通電加熱で最高温度 900℃ までアニールして、すぐに (約 0.5 秒) 通電を止め、室温に戻したときの RHEED 図形が Fig. 9 (b) である。6×6 表面構造が形成されているのがわかる。この 6×6 構造は Si(111) 表面に金が 1 原子層吸着したときに形成されることがわかっており、このようにして 1 原子層作製を確認した¹⁰⁾。この結果については、紫外光電子分光 (UPS) および X 線光電子分光 (XPS) によっても確認した¹²⁾。

以上の実験結果に基づき、Fig. 10 に示す表面金属薄膜パターン作製法を提案する。

(a) まず自己組織化法により、パターンを作製したい表面に親水性・疎水性の末端官能基を持つ有機単分子膜パターンを形成する、なおこの形成法については Biebuyck らによって報告されている²⁰⁾。

(b) 次に親水性の末端官能基を持つ金属ミセル溶液を表面に滴下した後リンスして、親水性の官能基を持つパターン部分に金属ミセルを吸着させる。

(c) 本研究で用いた温度処理、又は Tarlov らによって示されている²¹⁾ドライプロセス化学処理により、有機単分子膜と金属ミセルのチオールを取り除き、金属薄膜パターンが完成する。

このように我々が創製した MTP ミセルを応用することで、単原子層金属薄膜を作製することができ、これを工業的に応用することは十分期待できる¹⁰⁾。しかし、本研究ではシリコン表面の多くを 1 原子層の金で覆うことに成功しただけであり、パターン作製にはいくつかの問題点がある。特に Fig. 10 における最後のプロセス (c) で元のパターンをどれだけ維持することができるかにつ

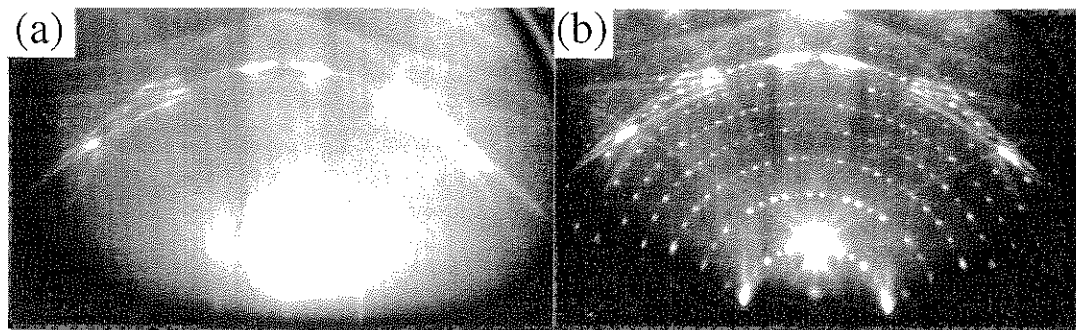


Fig. 9 RHEED patterns of Si(111) surface on which MTP-micelles were adsorbed. (a) before annealing (b) after annealing.

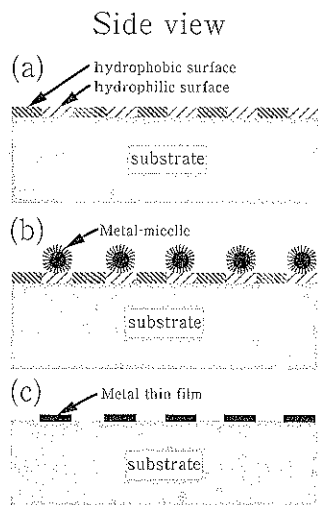


Fig. 10 Schematic explanation of a new method for the production of metal thin film proposed in this study.

いては問題である。これについては現在企業との共同研究を進めている。

また、まだ我々は検証していないが、今後の応用の可能性として、(1) 末端官能基により化学的性質を制御した MTP ミセルを用いたカラムクロマトグラフィ用充填材、(2) {111} 面しか表面にないことを応用した金触媒^{22, 23)}、(3) 粒径サイズと分布を制御することで発色とその質を良くした化粧品、(4) 金微粒子を量子ドットに用いたデバイス、等がある。

6. 結 言

これまで述べてきたように、我々が創製した MTP ミセルは、基礎研究として非常に興味ある物質であるだけでなく、応用という点から興味を持たれており、新聞などにも取り上げられ、社会的な波及効果が大きかった^{24~26)}。また、いくつかの企業や韓国のシンクタンクか

らも本研究についての問い合わせがあった。このように本研究の社会的波及効果は十分にあると考えられる。

謝 辞

MTP ミセルの NMR 測定は理化学研究所高分子化学研究室の阿部英樹博士に行って頂きました。そしてジスルフィドの合成とチオール、ジスルフィドの NMR 測定は大阪大学産業科学研究所坂田研究室の杉浦健一博士に行って頂きました。TEM の使用にあたっては、東京大学理学系研究科物理学専攻の若林健之教授と若林研究室の皆様にお世話になりました。NMR スペクトルの帰属と議論については山口東京理科大学の戸嶋直樹教授にお世話になりました。MTP 形成の議論については元東京大学物性研究所の田中虔一教授にお世話になりました。

最後に、本研究は科研費基盤研究 B「多重双晶粒子を核とするナノ・ミセルの構造と物性」(研究代表者: 井野正三, 宇都宮大学), 同奨励研究 A「金属ミセルの末端官能基による物性制御」(研究代表者: 高見知秀, 東北大学), そして平成 10 年度新世代研究所研究助成の援助を頂いて行いました。

文 献

- 1) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 346 (1966).
- 2) 井野正三: 応用物理 **41**, 388 (1972).
- 3) 井野正三: 日本電子顕微鏡学会誌 **18**, 237 (1969).
- 4) D.-L. Lu, Y. Okawa, K. Suzuki and K.-i. Tanaka: Surf. Sci. **325**, L 397 (1995).
- 5) D.-L. Lu and K.-i. Tanaka: J. Phys. Chem. **100**, 1833 (1996).
- 6) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 941 (1969).
- 7) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L 183 (1982).
- 8) A. Ulman: Chem. Rev. **96**, 1533 (1996).
- 9) T. Takami, E. Delamarche, B. Michel, Ch. Gerber, H. Wolf and H. Ringsdorf: Langmuir **11**, 3876 (1995).

- 10) T. Takami and S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 815 (1997).
- 11) T. Takami and S. Ino: Sur. Rev. Lett. **4**, 1381 (1997).
- 12) T. Takami, M. Brause, D. Ochs, W. Maus-Friedrich, V. Kempter and S. Ino: Surf. Sci. **407**, 140 (1998).
- 13) T. Takami, K.-i. Sugiura, Y. Sakata, T. Takeuchi and S. Ino: Appl. Surf. Sci. **130-132**, 834 (1998).
- 14) 高見知秀, 井野正三: ミセル型金属微粒子及びその製造方法 (1996年4月9日出願), 出願番号: 特願平 8-112066, 公開番号: 特開平 9-278598.
- 15) P. Fenter, A. Eberhardt and P. Eisenberger: Science **266**, 1216 (1994).
- 16) N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe and W. Knoll: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5866 (1997).
- 17) A. Badia, L. Demers, L. Dickinson, F.G. Morin, R.B. Lennox and L. Reven: J. Am. Chem. Soc. **119**, 11104 (1997).
- 18) 許並社 (新技術事業団田中固体融合プロジェクト) ERATO Sympo. '95 Abstract (1995).
- 19) 坂井浩人, 一宮彪彦: 日本物理学会秋の分科会, 神戸大, 1997年10月, 7a-18.
- 20) H. Biebuyck, C.D. Bain and G.M. Whitesides: Langmuir **10**, 1825 (1994).
- 21) M.J. Tarlov, D.R.F. Burgess, Jr. and G. Gillen: J. Am. Chem. Soc. **115**, 5305 (1993).
- 22) M. Haruta, S. Tsibota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet and B. Delmon: J. Catal. **144**, 175 (1993).
- 23) 春田正毅: 化学 **47**, 456 (1992).
- 24) 「金微粒子の性質自在に」日経産業新聞, 1996年12月3日.
- 25) 若林知成: 化学 **52**, 64 (1997).
- 26) ニュースから (国内) 「金微粒子の性質自在に制御」化学と工業 **50**, 196 (1997).