

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成14年度採択研究代表者

中嶋 敦

(慶應義塾大学理工学部 教授)

「次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御」

1. 研究実施の概要

本研究では、気相中での低次元機能単位の創成を光磁気材料の視点から展開するため、前年度までにサイズ・組成・幾何構造を階層性を含めて制御した複合有機金属ナノクラスターの生成法の開発、および表面構造の分光学的解析手法の開発を行ない、(1)気相有機金属ナノクラスターの強磁性、(2)分子ナノクラスター中の分子ポーラロンの発見、(3)可視光のみ測定できる界面選択的な振動分光、(4)室温以上でのクラスターの基板固定、(5)金属シリコンの新奇クラスター創製、などの多くの成果を挙げてきた。さらに、これらの知見の融合による階層構造制御された複合クラスター修飾基板の電子物性・磁性の解明を行なうため、試料基板を搬送する第1段階のシステム(室温、低真空)を前年度から構築している。これらの成果、準備状況を踏まえて、本年度の研究では、試料の搬送の課題抽出をしながら、基板上に展開したクラスターの配向および周期制御を目指した走査型顕微鏡観察と電子物性評価を軸に据えて、共通試料の複眼的な測定を通じた、新しいナノデザイン制御されたクラスター2次元物質による次世代光磁気材料への展開を推進する。

2. 研究実施内容

研究内容は大きく3テーマから構成され、試料の搬送法を開発することによって共通試料の複眼的な測定を進め、新しいナノデザイン制御されたクラスター2次元物質による次世代光磁気材料への展開を推進している。平成15年度における成果の概要は以下の通りである。

(1) 気相孤立系での機能単位としてのクラスター評価

- ① 遷移金属-有機配位子、希土類金属-有機配位子の低次元クラスターの創成と負イオン光電子分光、光イオン化分光を用いた電子物性の評価
- ② Stern-Gerlach磁場偏向実験による有機金属サンドイッチ錯体の磁性評価
- ③ 有機ナノ結晶中の電子輸送現象および分子ポーラロン生成の観測

(2) ソフトランディングによる2次元物質系の構築法と評価法の構築

- ④ 遷移金属-有機配位子クラスターの自己組織化膜への非破壊蒸着と

室温での蒸着物安定化の方法論の確立

⑤ ケルビンプローブ顕微鏡による局所仕事関数のナノ単一原子スケール計測

⑥ 可視光のみを用いた新しい界面振動分光法（4次ラマン分光法）の開発

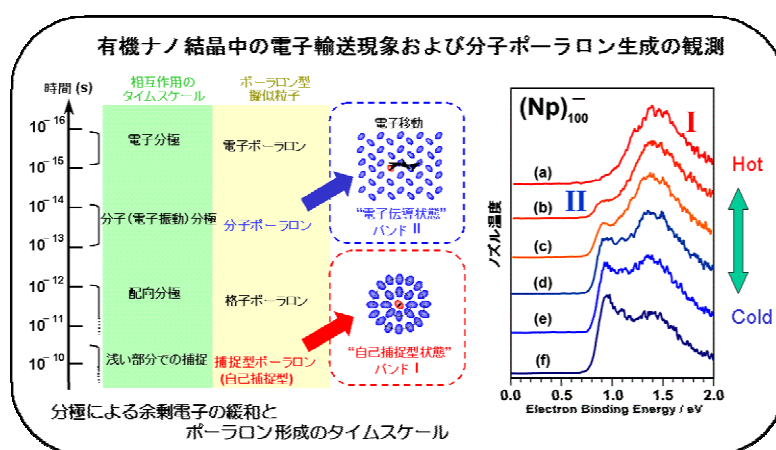
とりわけ、バナジウムベンゼンの多層クラスターが強磁性的なスピン配列をもつことを明らかにして、有機金属クラスターの機能性を明らかにした。また、ソフトランディングでは機能単位としての特性を活かしつつ、表面上に室温でも安定な保持の仕方を探索し、脱離温度 400 K程度を達成しつつある。さらに、分子修飾表面に降着したクラスターの化学結合状態を評価する上で有効な、界面選択的な分子振動を計測する分光法として可視光のみを用いた新しい界面振動分光法（4次ラマン分光法）の開発に成功した。そして、自己組織化現象の理解を目指して手掛けた研究からは、有機ナノ結晶中の電子輸送現象および分子ポーラロン生成についての画期的な成果を挙げることができた。以下では、(i) 有機金属クラスターのナノワイヤー化と電子物性、(ii) 有機ナノ結晶中の電子輸送現象および分子ポーラロン生成の観測、(iii) ケルビンプローブ顕微鏡による局所仕事関数のナノ単一原子スケール計測、(iv) 可視光のみを用いた新しい界面振動分光法（4次ラマン分光法）の開発の4点について述べる。

(i) 有機金属クラスターのナノワイヤー化と電子物性

金属原子と有機配位子で孤立ネットワークさせた低次元有機金属クラスターとして、ユウロピウム金属(Eu)原子とシクロオクタテトラエン(C_8H_8 ; COT)からなる一次元多層構造の $Eu_m(COT)_{m+1}$ クラスターを気相生成させ、その電子物性を負イオン光電子分光法により観測した。一般に 8π 電子系のCOTは -2 価になることで 10π 電子系となり安定化し、Eu原子では、 $[Xe](4f)^7(6s)^2$ の電子配置をとり、錯体中で $+2$ 価になりやすい。そこで、 $Eu_m(COT)_{m+1}$ クラスターを生成させたところ、 $m \sim 18$ に及ぶ多層化に成功するとともに、負イオン光電子分光法によりその電子物性を解明し、逐次的な積層反応が進行していることを明らかにした。

(ii) 有機ナノ結晶中の電子輸送現象および分子ポーラロン生成の観測

自己組織化現象の理解を目指して、弱い分子間相互作用の分子集合体として π 電子系有機分子であるナフタレン、アントラセンの負イオンクラスターについて、100量体を超える広範なサイズ領域を生成させ、光電子スペクトルをサイズ毎に測定し、その余剰電子の状態について観測した。100量体のナフタレン負イオンクラスターの光電子スペクトルには、10量体程度の小さなサイズで観測されていたバンドIに加えて、バンドIに比べ0.5 eV程度低エネルギー側に新たなバンドIIが発現することを見出した。バンドIの状態は自



ら、10量体程度の小さなサイズで観測されていたバンドIに加えて、バンドIに比べ0.5 eV程度低エネルギー側に新たなバンドIIが発現することを見出した。バンドIの状態は自

己捕捉ポーラロン（分子ポーラロン）の微視的状態に対応し、バンドIIは、周期的な構造をもつ単結晶中における“分子ポーラロン”状態に対応すると考えられる。このようにバルク有機結晶における電子伝導に深く関わる2つの電子状態を分子レベルで直接観測することに初めて成功した。

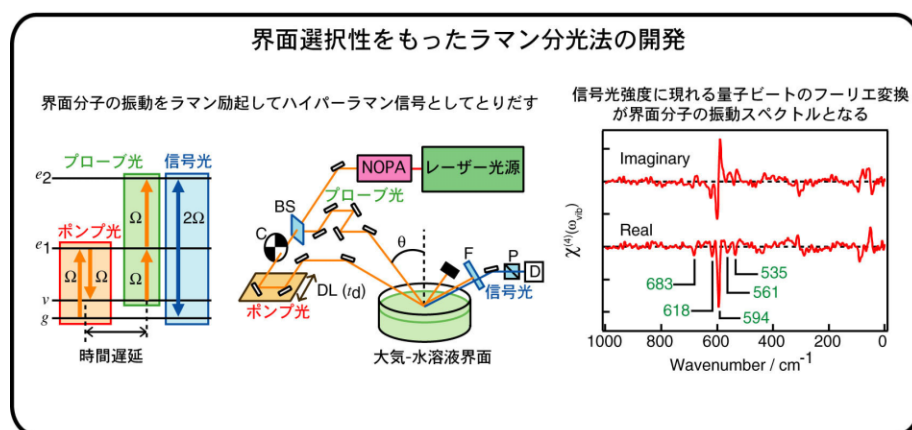
(iii) ケルビンプローブ顕微鏡による局所仕事関数のナノ～単一原子スケール計測

本研究ではケルビンプローブ顕微鏡（KFM）を使って、ソフトランディングさせたクラスターから分子修飾基板への移動電荷量をクラスターごとに計測することを目指している。本年度はその第一歩として、吸着原子から基板への大きな電子移動を期待できる試料としてルチル型酸化チタン（110）結晶面にナトリウム原子を蒸着して、KFMによる観測を行なった。その結果、清浄表面の仕事関数が単原子層ステップによって変調を受けること、および、ナトリウム原子蒸着面ではナトリウム原子上で仕事関数が減少すること、を見出した。ナトリウム原子から基板へ移動した電荷がつくる電気二重層によって局所的な仕事関数が変調を受けると解釈した。

(iv) 可視光のみを用いた新しい界面振動分光法（4次ラマン分光法）の開発

修飾表面に降着したクラスターの結合状態を評価するためには、クラスター骨格に由来する低波数（ 1000 cm^{-1} すなわち30 THz以下）の振動モードを計測することが有効である。本研究では従来から用いられてきた赤外吸収による振動励起を、可視光を用いたラマン励起に切り替えた非線形振動分光法を考案して、フェムト秒レーザー光源（Spectra Physics社製Hurricane）と非同軸OPA（Quantronix社製Topas-white）を中核とした分光器を製作した。この手法は、ラマン励起した分子振動をハイパーラマン過程を使ってプローブ光の第二高調

波強度の時間変調（量子ビート）として観測する新しい分光法（4次ラマン分光法）であり、和周波分光法と組み合わせることによって、分子振動波数域全域（ $0 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ）にわたる界面選択的な振動分光を可能にした。



3. 研究実施体制

「クラスター機能単位の創成とナノ制御クラスター蒸着基板の作成・評価」グループ

- ① 研究分担グループ長：中嶋 敦（慶應義塾大学理工学部、教授）
- ② 研究項目：クラスター機能単位の創成とナノ制御クラスター蒸着基板の作成・評価

「周期デザイン基板の創成とクラスター修飾基板の評価」グループ

① 研究分担グループ長：大西 洋（神奈川科学技術アカデミー、研究室長）

② 研究項目：周期デザイン基板の創成とクラスター修飾基板の評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

著者氏名：Ken Miyajima, Eiji Okada, Atsushi Nakajima, Koji Kaya

論文題名：The Electronic Structures of Terbium-Phthalocyanine Sandwich Clusters

書誌事項：Chemistry Letters, Vol. 32, No. 3, P. 280-281 (2003)

発表日付：20030300 整理番号：160602001

著者氏名：Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, and Hiroshi Onishi

論文題名：Chemical Identification of Carboxylate Surfactants with One-Fluorine-Atom Sensitivity Achieved by Noncontact Atomic Force Microscopy

書誌事項：Langmuir, Vol. 19, No. 18, P. 7474-7477 (2003)

発表日付：20030715 整理番号：160601008

著者氏名：Hiroshi Uetsuka, Taka-aki Ishibashi, Akira Sasahara, and Hiroshi Onishi

論文題名：Chemical recognition at an atomically flat surface of metal oxide

書誌事項：Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, No. 37, P. 9939-9942 (2003)

発表日付：20030821 整理番号：160601009

著者氏名：Masakaki Mitsui, Naoto Ando, Shinsuke Kokubo, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya

論文題名：Coexistence of Solvated Electrons and Solvent Valence Anions in Negatively Charged Acetonitrile Clusters, $(\text{CH}_3\text{CN})_n^-$ (n=10-100)

書誌事項：Physical Review Letters, Vol. 91, No. 15, 153002 1-4 (2003)

発表日付：20031010 整理番号：160602024

著者氏名：Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, Takaaki Ishibashi, and Hiroshi Onishi

論文題名：The Dependence of Scanning Tunneling Microscope Topography of Carbocylates on Theirs Terminal Groups

書誌事項：Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, No. 50, P. 13925-13928

(2003)

発表日付 : 20031118 整理番号 : 160601015

著者氏名 : Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi

論文題名 : Time-domain Raman measurement of molecular submonolayers by time-resolved reflection spectroscopy

書誌事項 : Journal of Physical Chemistry B, Vol.108, No.5, P.1525-1528 (2004)

発表日付 : 20040109Web 整理番号 : 160601017

著者氏名 : Masato Ara, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, and Hirokazu Tada

論文題名 : Non-contact atomic force microscopy using silicon cantilevers covered with organic monolayers via silicon-carbon covalent bonds

書誌事項 : Nanotechnology, Vol. 15, P. S65-S68 (2004)

発表日付 : 20040113 整理番号 : 160601018

整理番号 : 16060****

著者氏名 : Seung H. Huh, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya

論文題名 : Fabrication of Ferromagnetic Nano-cluster Rods by Magnetic Trapping

書誌事項 : Journal of Applied Physics Vol.95, No. 5, P.2732-2736 (2004).

発表日付 : 20040301

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数 : 5件 (CREST研究期間累積件数 : 6件)