

「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、多元的な化学組成の制御を通じて、電子構造をデザインした複合ナノクラスターを創成し、このクラスターを機能単位とする二次元系ナノクラスター物質を、選択的なソフトランディングによって構築することを目指している。前年度までに気相孤立系、ソフトランディング蒸着系、薄膜系について、電子物性を中心とした定量的な測定を進めるとともに、分光学的解析手法の高度化を行ってきた。今年度は、これまでの研究をさらに進めて機能クラスターの幅を広げるとともに、表面上でのクラスター種の評価法の充実を図った。機能ナノクラスターの気相生成では、金属原子内包ケイ素ナノクラスターのスーパーアトムとしての振る舞いを、電子的、構造的な視点から明らかにした。また、慶大神戸大間で複合クラスター修飾基板を移送して走査型顕微測定 (NC-AFM) を行ない、表面とクラスター種の適切な選択によってソフトランディングしたクラスターの顕微画像が得られることがわかった。さらに、表面吸着種の振動分光、電子分光を多様に展開する足がかりとして、有機金属錯体を中心に吸着分子の吸着状態について詳細な測定するとともに、分光手法の拡充と基板の多種化を進めた。今後、気相クラスターをソフトランディングした共通試料の複眼的な測定を通じて、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図る。

2. 研究実施内容

(1)機能ナノクラスターの気相生成:金属原子内包ケイ素ナノクラスターとコバルトクラスター

金属原子を内包した炭素ケージ体は、金属内包フラーレンとしてよく知られている。本研究において、気相反応からのみ生成されるナノ構造体群の一例として、金属原子内包ケイ素ケージ化合物を取り上げた。そして、ケイ素原子のケージに内包されて幾何的に安定化するとともに、電子的な安定性を併せて有する 3 種の金属原子内包ケージ体、負イオン Sc@Si_{16}^- 、中性 Ti@Si_{16} 、正イオン V@Si_{16}^+ を見出した。

気相中でケイ素:Si と遷移金属:M (スカンジウム:Sc、チタン:Ti、バナジウム:V) の試料棒を独立にレーザー蒸発 (二重レーザー蒸発法) して、ヘリウムガスで冷却して正イオンや負イオンとともに中性のケイ素-遷移金属クラスター: $\text{Si}_n\text{M}^{+/0/-}$ を生成させた。図1に Si_nM の質量スペクトルを示し

た。 Si_{16}M は $\text{M} = \text{Ti}$ では中性 (Si_{16}Ti)、Ti より 3d 電子が 1 つ少ない Sc では負イオン ($\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$)、また 1 つ 3d 電子が多い V では正イオン (Si_{16}V^+) のとき、つまり Si 骨格以外の価電子数が 4 個のとき顕著に生成することを見出した。さらに、 $\text{Si}_{16}\text{Ti}^-$ の光電子スペクトルを測定したところ、 Si_{16}Ti クラスタが中性で特異的に生成するのは、金属内包構造(図2A)であるためばかりでなく、閉殻電子配置をとることと協同しているためであることがわかった。また、中性の Si_{16}VF 種が特異的に生成し、 Si_{16}V が、アルカリ原子様の 1 電子余剰のスーパーアトムであることを明らかにした(図2B)。

遷移金属のうちコバルト金属のクラスタの磁性評価を、気相ビーム法にシュテルン-ゲルラッハ法を組み合わせで行なった。10–30 原子のコバルトクラスタの磁気モーメントは、バルクのコバルトの磁気モーメント ($1.72 \mu_B$) よりも大きな磁気モーメントを有するものの、ベンゼンなどの有機分子の配位によって、消失することがわかった。(図3) 一方、コバルト原子が 2–4 原子のクラスタでは、磁気モーメントがベンゼンの配位によっても消失せず、磁気機能単位になりうるクラスタ種であることがわかった。

(2) ナノクラスタのソフトランディングと走査プローブ顕微画像測定

ナノクラスタの種々の物性を利用して、特定のサイズ・組成のナノクラスタが有する機能を最大限に活かした材料創成を実現させるためには、ナノクラスタをサイズ選別して固体表面上に大量に集積することが必要である。一般に、質量分析するためには、ナノクラスタイオンは数 10 eV 以上の運動エネルギーをもっており、そのまま蒸着させるとナノクラスタが壊れてしまう。この解決手法として、自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM) の利用を提案している(図4)。

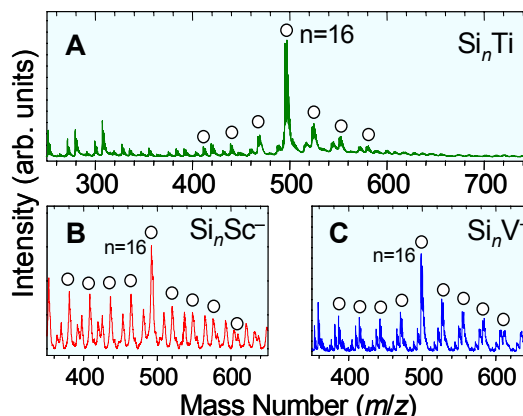


図 1. ケイ素と遷移金属 (Sc, Ti, V) の質量スペクトル [A: 中性 Si_nV , B: 負イオン Si_nSc^- , C: 正イオン Si_nV^+]

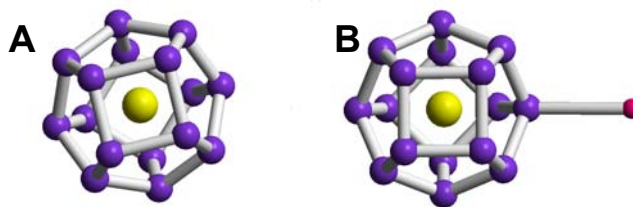


図2. スーパーアトム Si_{16}Ti およびクラスタ塩 Si_{16}VF の構造

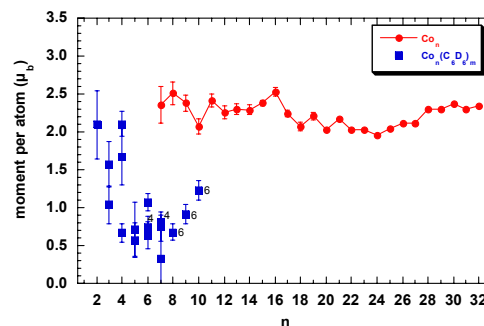


図3. コバルトクラスタとベンゼンが配位コバルトクラスタの磁気モーメント(数字はベンゼン分子数)

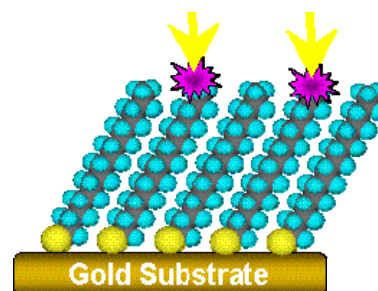


図4. 自己組織化単分子膜(SAM) へのクラスタのソフトランディング

走査プローブ顕微鏡によるソフトランディングクラスターの観察として、気相生成されたランタノイド含有クラスターをソフトランディングさせて走査トンネル顕微鏡(NC-AFM)で観察した。原子レベルで平坦な $\text{TiO}_2(110)$ 表面をトリメチル酢酸イオン単分子層で修飾して神戸大学から慶應義塾大学へ移送し、クラスターをランディングさせてから神戸大学へ返送して顕微鏡観察した。往復移送に数日を要したにもかかわらず、修飾単分子層は健在であり、いくつかのクラスター由来の顕微鏡画像を観測することができた。

(3) 固体表面上の吸着分子の振動分光と電子分光および走査型トンネル顕微測定

界面分子の振動分光法として開発をすすめているマルチプレックス和周波分光法を高感度化する技法を実現して特許出願した。和周波発生分光法(SFG 分光法)は表面吸着種の振動スペクトルを得るための二次の非線形分光法である。今年度は、従来可視だけであったプローブ光の波長を紫外領域まで拡張した SFG 分光装置を試作した。狭帯域紫外プローブ光は、再生増幅器の基本波出力を波長可変狭帯域可視光に変換したのち、その倍波を BBO 結晶によって発生させることによって、235–400 nm 領域で波長可変な紫外光を得た。プローブ光からの迷光を除去するために、分光器として低分散のプリズム分光器を主分光器と組み合わせた非対称ダブル分光器を用いた。この分光器によって、99.9%の迷光が除去され、迷光によるゆがみのない和周波スペクトルの測定が可能となった。試験測定として、金属上に p-メルカプト安息香酸を硫黄–金属結合で固定した単分子膜について測定を行なった。SFG 信号の波長が試料分子の電子吸収と一致するようにプローブ波長を選択すると(図5)、電子共鳴条件で SFG 信号強度が増大することが確認した。

表面吸着種の電子状態を、顕微光電子分光および2光子光電子分光法を用いて評価する手法の確立を進めた。銅フタロシアニン分子の吸着では、吸着の配向、分子の集合状態により、空間的に不均一になることを、真空紫外レーザー光を集光する顕微光電子分光装置で評価した。その結果、最高被占軌道(HOMO)が、基板との相互作用、隣接する分子との相互作用、膜間での相互作用によりシフトすることを区別して捉えることができた。また、フタロシアニン環の面外に酸素がつきだしているチタニルフタロシアニンについては、酸素原子を真空側につきだした単層膜と、2分子が互いに酸素原子を入れ子にした2層膜の領域が空間的に分離して生成し、さらに、拡散していく様子を捉えることができた。一方、2光子光電子分光法を用いて、ベンゼンやナフタレンが銅に吸着によりフェルミ準位近傍に生成する占有・非占有準位を捉え、非占有準位に励起された電子の緩和過程を測定した。

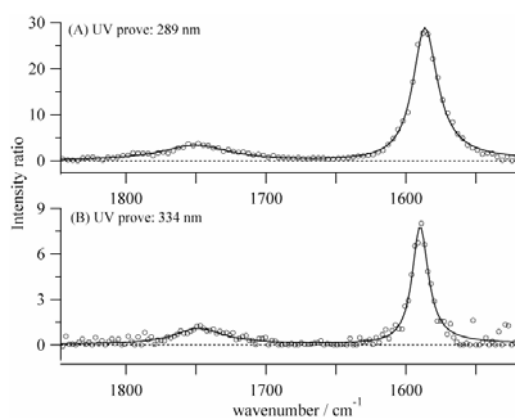


図5. p-メルカプト安息香酸膜の SFG スペクトル

(A) 289 nm プローブ、(B) 334 nm プローブ

走査プローブ顕微鏡によって有機金属錯体の表面上での挙動を画像化することを目的として、温度可変の超高真空 STM の製作を進め、この装置を用いて、テトラフェニルーニッケルポルフィリン分子を金(Au(111))上に配列させた表面を観察することができた(図6)。金表面上での有機金属錯体の配列構造を、間隔、配向を含めて明らかにした。

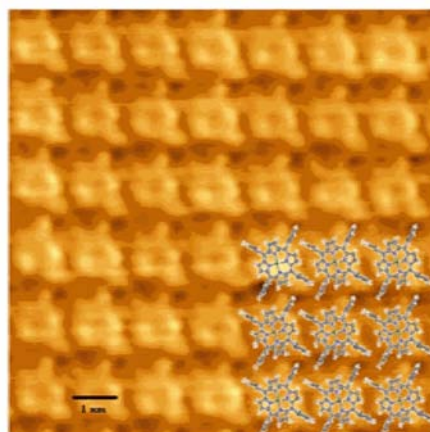


図 6. 金(Au(111))上のテトラフェニルーニッケルポルフィリン分子の STM 像

3. 研究実施体制

「クラスター創成・蒸着基板評価」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

「周期デザイン基板創成・クラスター修飾基板評価」グループ

- ①研究分担グループ長：大西 洋（神戸大学理学部、教授）
- 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

「磁性評価」グループ

- ①研究分担グループ長：Knickelbein, Mark B.（米国アルゴンヌ国立研究所、研究員）
- ②研究項目：気相クラスターおよびクララスター修飾基板の磁性評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- 著者氏名: Ken Miyajima, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima
論文題名: Magnetic properties of lanthanide organometallic sandwich complexes produced in a molecular beam
書誌事項: Polyhedron, 24(16-17), 2341-2345 (2005)
発表日付: 20051117
- 著者氏名: 許勝憲, 中嶋敦
論文題名: Laser synthesis and magnetism of amorphous iron and cobalt carbide nanoparticles with carbon onion
書誌事項: Journal of Applied Physics/American Physical Society, 99(6), 064302(5 pages)

(2006)

発表日付:20060315

- 著者氏名:Tribidasari A. Ivandini, Yasutomo Naono, Atsushi Nakajima, and Yasuaki Einaga

論文題名:Gold Nanoparticles Dispersed Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Oxidation of Oxalic Acid

書誌事項:Chemistry Letters (JCS) , Vol.34, No.8, P.1086-1087 (2005)

発表日付:20050702

- 著者氏名:Ken Miyajima, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima

論文題名:Stern-Gerlach studies of organometallic sandwich clusters

書誌事項:The European Physical Journal D, Vol. 34, No.1-3, P.177-182 (2005)

発表日付:20050713

- 著者氏名:M. Mitsui, Y. Matsumoto, N. Ando, and A. Nakajima

論文題名:Negative ion photoelectron spectroscopy of 2,2'-bithiophene cluster anions, $(2T)_n^-$ ($n = 1-100$)

書誌事項:The European Physical Journal D, Vol. 34, No.1-3, P.169-172 (2005)

発表日付:20050713

- 著者氏名:S. Nagaoka, E. Okada, S. Doi, M. Mitsui, and A. Nakajima

論文題名:Trapping of V(benzene)₂ sandwich clusters in a n-alkanethiol self-assembled monolayer matrix

書誌事項:The European Physical Journal D, Vol. 34, No.1-3, P.239-242 (2005)

発表日付:20050713

- 著者氏名:Masaaki Mitsui, Yukino Matsumoto, Naoto Ando, and Atsushi Nakajima

論文題名:Formation and Photoelectron Spectroscopy of Nanoscale Cluster Anions of Biphenyl, $(BP)_n^-$ ($n = 2-100$)

書誌事項:Chemistry Letters, Vol.34, No.9, P.1244-1245 (2005)

発表日付:20050905

- 著者氏名:堀本訓子, 石川延明, 中嶋敦

論文題名:Preparation of a SERS substrate using vacuum-synthesized silver nanoparticles

書誌事項:Chemistry Physics Letters, Vol.413, P.78-83 (2005)

発表日付:20050915

- 著者氏名:Kiichirou Koyasu, Minoru Akutsu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima

論文題名>Selective Formation of MSi₁₆ (M=Sc, Ti, and V)

書誌事項:Journal of American Chemical Society, 127(14), 4998-4999 (2005).

発表日付:20050413

- 著者氏名:R. Brause, D. Krugler, M. Schmitt, K. Kleiner, A. Nakajima, T.A. Miller

論文題名:Determination of the excited-state structure of 7-azaindole-water cluster using
a Franck-Condon analysis

書誌事項:J. Chem. Phys. 123(22): Art. No. 224311(2005).

発表日付:20051208

- 著者氏名:Masaaki Mitsui, Shuhei Nagaoka, Takeshi Matsumoto, and Atsushi Nakajima

論文題名:Soft-Landing Isolation of Vanadium-Benzene Sandwich Clusters on a
Room-Temperature Substrate Using n-Alkanethiolate Self-Assembled
Monolayer Matrices

書誌事項:J. Phys. Chem. B 110(7), 2968-2971 (2006).

発表日付:20060223

- 著者氏名:Yasutomo Naono, Sayuri Kawabata, Seung H. Huh, and Atsushi Nakajima

論文題名:Classification and characterization of gold and nickel nanoparticles with a
differential mobility analyzer

書誌事項:Science and Technology of Advanced Materials

発表日付:2006????

- 著者氏名:T. Munakata, T. Sugiyama, and Y. Sonoda

論文題名:Laser-based photoemission micro-spectroscopy for occupied and unoccupied
states of inhomogeneous surfaces.

書誌事項:Surf. Sci., 593, 38-42 (2005).

発表日付:20050718

- 著者氏名:S.Fujiyoshi, T.Ishibashi, and H.Onishi

論文題名:Fourth-Order Raman Spectroscopy of Wide-Band gap Materials

書誌事項:Journal of Physical Chemistry B, Vol.109, No.18, P.8557-8561 (2005)

発表日付:20050420

- 著者氏名:M. B. Knickelbein

論文題名:Magnetic ordering in clusters of the group 3 transition elements: Sc-n, Y-n,
and La-n

書誌事項:Physical Review B 71(18): Art.No.184442

発表日付:20050501

(2) 特許出願

H17 年度出願件数: 3 件 (CREST 研究期間累積件数: 8 件)