

「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。前年度までの気相孤立系、ソフトランディング蒸着系、薄膜系についての成果を踏まえながら、今年度は、機能クラスターの幅を広げるとともに、その機能の評価を一層進め、さらに表面上でのクラスター種の評価法の充実と薄膜の多様化を図った。とりわけ、電子物性を中心とした定量的な測定を気相孤立系、ソフトランディング蒸着系において進めるとともに、分光学的解析手法の高度化を行なった。機能ナノクラスターの気相生成では、アルミニウム金属元素を主成分とする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、表面吸着種の振動分光、電子分光を進め、4 次ラマン分光法による液体-液体界面の分子振動の観測、二重共鳴和周波分光における可視域プローブ光の利用、さらに、2 光子光電子分光と顕微光電子分光による吸着分子の電子状態、などについて分光手法の高度化と表面吸着種の選択自由度の拡充を進めた。併せて、クラスターやナノ粒子固定のためのテンプレート基板を、2 種の高分子の照射処理によって調製することにも成功しており、今後、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とその評価:アルミニウム複合クラスター $Al_{12}X$ の超原子とロジウム金属クラスター

アルミニウム原子(Al)のナノクラスターでは、Al 原子から 3 個の価電子が供出されて、13 量体ではその負イオン  $Al_{13}^-$ において 40 電子殻が満たされ、電子殻模型による安定化が起こる。同時に  $Al_{13}$ は、正 20 面体構造を有して構造上も安定化される。本研究では、この  $Al_{13}$  クラスターの中心原子を他の元素で置換して、構造的に安定化をはかると同時に、電子数を制御し、クラスター単位の構造体「超原子」を生成させることに成功した。

実験では、2 種類の元素の 2 重レーザー蒸発法を用い、その安定性を質量スペクトル測定、光イオン化分光法、負イオン光電子分光法で定量的に評価を行った。Al 原子と 13 族のホウ素(B)、14

族のケイ素、15族のリンをそれぞれ混ぜ合わせて質量スペクトルを測定すると、 $\text{Al}_{12}\text{B}$  は負イオンで、 $\text{Al}_{12}\text{Si}$  は中性で、 $\text{Al}_{12}\text{P}$  は正イオンで、それぞれが極めて強く観測された。これら3種の  $\text{Al}_{12}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}$ ) では、40電子の電子殻と正20面体構造の両方が協同して安定化しており、13原子集団のハロゲン、希ガス、アルカリ金属と見なすことができる。実際、イオン化エネルギーでは、 $\text{Al}_{12}\text{Si}$  が最も高く、 $\text{Al}_{12}\text{P}$  が最も低くなり、電子親和力では、 $\text{Al}_{12}\text{B}$  が最も高くなっていた。この実験値を指標として、密度汎関数法を用いた理論計算を行なうと、13原子集団の「超原子」が形成されていることが確かめられた。さらに、超原子のハロゲンの、アルカリ金属の特徴は、「クラスター塩」の生成として観測することができた。ハロゲン超原子の  $\text{Al}_{12}\text{B}$  では、セシウム(Cs)と効率よく  $(\text{Al}_{12}\text{B})^-\text{Cs}^+$  を形成し、アルカリ金属超原子の  $\text{Al}_{12}\text{P}$  では、フッ素(F)と  $(\text{Al}_{12}\text{P})^+\text{F}$  を形成することを見出した。

クラスターの構造の動的挙動を明らかにするために、ロジウム金属(Rh)のクラスターの電子状態の評価を、気相ビーム法に電場偏向法を組み合わせで行った。7原子および10原子のロジウムクラスターでは、他のサイズに比べて分極率が大きく、 $\text{Rh}_7$  では0.24 Dの双極子モーメントをもつことがわかった。また、 $\text{Rh}_{10}$  では分極率が顕著な温度依存性を示すことから、構造揺らぎに伴う動的な双極子モーメントが生じていることを見出した。

## **(2) 固体表面ならびに界面の分子の振動分光と電子分光の高度化**

固体表面や界面の分子、クラスターの挙動を、振動分光や電子分光によって観測する手段を確立することは、2次元内での集合構造のダイナミクスを解明する上で重要であるばかりでなく、2次元面内のナノデザイン制御の観点から必要である。これまでに、振動分光として4次ラマン分光法と二重共鳴和周波振動分光法を、さらに電子分光として2光子光電子分光法と顕微光電子分光法を、それぞれ高度化し充実を図った。

### **(2-1) 可視光の利用を軸とした界面振動分光法の高度化**

分子修飾表面にランディングさせたクラスターの結合状態を評価するためには、クラスター骨格が収縮するような低波数(30 THz以下)の振動モードを計測することが有効である。そのための計測手段として、ラマン励起したコヒーレントな分子振動を、ハイパーラマン過程を使って検出する分光装置を製作し、特に液体-液体界面の分子振動を計測することに成功した。この拡張はこれまで真空中と大気中に限られていた測定環境を液中へ拡張する成果であり、可視光のみを用いた新しい界面振動分光法と位置づけられる。

また二重共鳴和周波振動分光法は、電子共鳴を利用することで界面選択的なSFG分光法の検出感度を向上させる手法である。二重共鳴和周波分光を有効に利用するには、赤外プローブと組み合わせて和周波を発生させるもう一方のプローブの波長をなるべく自由に選択できる必要がある。特に、芳香族クラスターランディング試料へ二重共鳴を適用するために、可視光領域での拡張作業を進めた。迷光除去用フィルターとして高分散ガラスによるプリズム分光器を用いることにより、これまでの235-390, 400 nmの紫外領域に加えて、420-790 nmというほぼ可視全域が波長可変範囲とすることができた。

### **(2-2) 固体基板上的吸着種に対する電子分光法の高度化**

クラスターを表面に固定して薄膜を作成すると、薄膜の電子状態は、クラスターと基板との相互

作用、クラスター間の相互作用の影響を受けて変化する。この変化を捉えるために、有機薄膜を対象として 2 光子光電子分光法と顕微光電子分光法が有効である。Cu(111)およびグラファイトに吸着したナフタレンの非占有準位を2光子光電子分光で測定したところ、これらの基板での吸着系の非占有電子状態は大きく異なっていた。膜上の鏡像準位は、Cu(111)では仕事関数の変化とともに低エネルギーにシフトし、単層膜を形成すると負イオン準位と顕著な相互作用を示した。一方、グラファイト上では、ナフタレンの被覆率によって鏡像準位の位置は階段的变化を示した。鏡像準位の空間的広がりには違いがあることが考えられる。一方、光電子放射電子顕微鏡 (PEEM) での膜成長過程の観察を行ったところ、非平面分子である鉛フタロシアニンでは、数マイクロサイズの島状構造が観測された。今後、マイクロスポット光電子分光での高分解能光電子分光と比較から、電子状態の差異と PEEM のコントラストの相関が明らかになると考えている。

### **(3) クラスター・ナノ粒子固定のためのテンプレート基板の創成**

機能をもったクラスターならびにナノ粒子を、制御的に固体基板上に並べることは、機能性の 2 次元ナノデザイン基板を創成する上で重要な課題である。とりわけ、表面基板を予めナノ構造化して、基板をテンプレートとしてクラスターならびにナノ粒子を入れる制御することは、有効な手段であると期待されている。そこで、基板上に 2 種類の分子を敷き詰めておき、これらを光照射によって共重合化させることによって、ナノ構造をもつテンプレート基板の作成を行った。

スチレン(styrene)とメチルメタクリレート(methylmethacrylate)を混ぜて基板上に敷き詰め、これらを光照射によって共重合化させたところ、ナノ構造表面 [poly(styrene-block-methylmethacrylate):(PS-b-PMMA)] の形成を AFM 像から確認した。この表面では、直径 20 nm の柱状の突起が、35 nm 間隔で敷き詰められており、磁性や光学特性の機能をもつクラスターやナノ粒子をソフトランディングさせる基板として有望であると考えている。

## **3. 研究実施体制**

(1)「クラスター創成・蒸着基板評価」グループ (慶大理工・大阪大理)

①研究者名

中嶋 敦 (慶應義塾大学理工学部 教授)

(2)「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 (神戸大・広島大)

①研究者名

大西 洋 (神戸大学理学部 教授)

(3)「気相クラスターおよびクラスター修飾基板の磁性評価および周期デザイン基板創成」  
グループ (米国アルゴンヌ研究所・シカゴ大学)

①研究者名

Knickelbein, Mark B. (米国アルゴンヌ国立研究所 研究員)

#### 4. 研究成果の発表等

##### (1) 論文発表(原著論文)

- Mark B. Knickelbein ; MAGNETIC MOMENTS OF BARE AND BENZENE-CAPPED COBALT CLUSTERS; J. Chem. Phys. , Vol. 125, P.044308 (2006); 20060726; 160603010
- Mark B. Knickelbein; MAGNETIC MOMENTS OF SMALL BIMETALLIC CLUSTERS: ConMnm; Phys. Rev. B, Vol. 75, P.014401 (2007); 20070102; 160603013
- M.K. Beyer, and Mark B. Knickelbein ; ELECTRIC DEFLECTION STUDIES OF RHODIUM CLUSTERS; J. Chem. Phys., Vol.126, P.104301 (2007); 20070309; 160603011
- Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Fourth-Order Raman Spectroscopy at A Liquid-Liquid Interface; Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, P. 9571-9578 (2006); 20060426; 160601081
- Tsuneyuki Nakamura, Naoto Ando, Yukino Matsumoto, Shunsuke Furuse, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Adiabatic Electron Affinities of Oligophenyls: Anion Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Theory Study; Chem. Lett., 35(8), 888-889 (2006); 20060708; 160602201
- Shuhei Nagaoka, Takeshi Matsumoto, Eiji Okada, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima ; Room-Temperature Isolation of V(benzene)<sub>2</sub> Sandwich Clusters via Soft-Landing into n-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers; J. Phys. Chem. B, Vol. 110(32), 16008 - 16017 (2006); 20060721; 160602200
- Minoru Akutsu, Kiichirou Koyasu, Junko Atobe, Natsuki Hosoya, Ken Miyajima, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Experimental and theoretical characterization of aluminum-based binary superatoms of Al<sub>12</sub>X and their cluster salts; J. Phys. Chem. A, Vol.110, No..44, P.12073-12076 (2006); 20061019; 160602214
- T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno, and T. Munakata ; Intermolecular and inter-layer interactions in copper phthalocyanine films as measured with microspot photoemission spectroscopy; Appl. Phys. Lett., Vol. 89, 202116 (2006). (2006); 20061115; 160602222
- Kiichirou Koyasu, Junko Atobe, Minoru Akutsu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima ; Electronic and geometric stabilities of clusters with transition metal encapsulated by silicon; J. Phys. Chem. A, 111(1), 42-49 (2007). (2006); 20061214; 160602216
- Minoru Akutsu, Kiichirou. Koyasu, Junko Atobe, Ken Miyajima, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Electronic properties of Si- and Ge-atom doped In clusters; InnSim and InnGem; J. Phys. Chem. A, Vol.111, No.4) P.573-577 (2007); 20070106; 160602215
- Shuhei Nagaoka, Takeshi Matsumoto, Kaori Ikemoto, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Soft-Landing Isolation of Multidecker V<sub>2</sub>(benzene)<sub>3</sub> Complexes in an Organic Monolayer Matrix: an Infrared Spectroscopy and Thermal Desorption Study; J. Am. Chem. Soc., 129(6), 1528 - 1529 (2007); 20070118; 160602213

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願:0 件(CREST 研究期間累積件数:8 件)