

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

中嶋 敦 (慶應義塾大学理工学部 教授)

主たる共同研究者

宗像利明 (大阪大学大学院理学研究科 教授(平成16年4月～20年3月))

大西 洋 (神戸大学大学院理学研究科 教授(平成14年11月～20年3月))

石橋孝章 (広島大学大学院理学研究科 准教授(平成14年11月～20年3月))

Mark B. Knickelbein (米国アルゴンヌ国立研究所 研究員(平成14年11月～20年3月))

Steven J. Sibener (シカゴ大学 教授(平成16年5月～20年3月))

3. 研究内容及び成果

3-1. 研究実施および成果の概要

本研究は、(a)気相合成される複合ナノクラスターを機能単位核として、その電子物性や磁性といった機能性を気相中で孤立系として評価し、(b)素性を規定した固体表面上に複合ナノクラスターを固定化し、高次の光磁気応答の二次元物質系を構築すること目的としている。チームとして大きく括ると次の主要な成果を得た。

1) 機能複合ナノクラスターの気相創成 (d-p 相互作用と構造と電子状態の協同性)

本研究では、機能複合ナノクラスターとして、プロジェクト前に発見していた一次元有機金属クラスター(遷移金属または希土類金属に有機分子を配位させることによって、金属原子を孤立化させ、低次元配列させた構造体)と、このプロジェクトで新たに発見したケージ型複合クラスター超原子(原子配列の対称性ならびに総価電子数の構造と電子物性の協同性を特徴とする構造体)の2つについて、その機能性を詳しく評価した。

遷移金属の一次元有機金属クラスターでは、金属原子のd軌道を有機分子の軌道と相互作用(d-p相互作用)させることにより一次元構造が形成され、その軌道対称性に基づく整理がクラスターの電子状態の理解を与える。特に、バナジウム(V)金属原子とベンゼン分子の有機金属クラスター内に形成される強磁性的な電子スピン配列は、2種類のd軌道(d_{xy}軌道とd_{yz}軌道)の挙動によって理解が得られた。

ケイ素原子のクラスター内に遷移金属原子をドーブすると、遷移金属原子を中心としてケイ素原子16個のかご構造が形成され、ケージ型複合クラスターが生成される。この構造体の形成は、理論予測が先行してはいたものの、ケイ素ケージに遷移金属原子から4電子を供与することが重要であることを、本研究で初めて明らかにした。特に中心原子は遷移金属原子であることが必須であり、金属原子のd軌道がケイ素のp軌道と相互作用することによって、かご構造が安定化されていると考えられる。

以上のように、機能性複合ナノクラスターの創成において、遷移金属-ベンゼンと遷移金属-ケイ素16原子の機能性を見出した。これら2つの化学種では、ともにd-p相互作用が中心的な役割を果たしており、構造と電子状態の協同による機能創出であることを明らかにした。

2) 自己組織化単分子膜ソフトランディングと巨大芳香族炭化水素分子クラスター

(ソフトランディング時の自己組織化単分子膜の融解と芳香族分子集合体の秩序化)

気相反応で生成された複合クラスターを、固体表面上に非破壊かつ組成・サイズ選択的に蒸着する手法として、自己組織化単分子膜を蒸着基板に用いるソフトランディング法を確立した。この手法の特徴は、これまでのアルゴンマトリックス法に比べて、室温程度の高い温度条件下で単離蒸着ができる上に、ナノクラスタ

一の機能性を保持させることができる点である。さらに、単分子膜の末端分子に官能基を導入できる自由度によって、クラスターの固定に一層の制御性を付与できる拡張性をもつ。特筆すべきことは、これらの自己組織化現象を基礎として、バナジウム - ベンゼン 2:3 組成のクラスター磁石(V_2Bz_3)を室温以上まで単離できることを実証した点である。

3) 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

(ソフトランディングクラスターの画像観測のための可動クラスター源の開拓)

バナジウム-ベンゼン系などのさまざまなクラスターのソフトランディングと顕微鏡解析を可能にするために、基板を装置間で受け渡す手法に加えて、移送可能なクラスター源を開発して、走査プローブ顕微鏡装置内でクラスターをソフトランディングする手法を開発した。この移送可能なクラスター源は、放射光施設や自由電子レーザー装置などの大規模施設での実験に、広汎な拡張性を与える画期的な手法と位置づけられる。

4) 可視光を軸とした界面振動分光法の高度化

(界面選択的4次ラマン分光法の開拓と二重共鳴和周波分光法の革新)

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、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る。

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赤外可視和周波(SFG)分光法の検出感度を向上させる手法であるが、これまでの 235nm 以上の紫外領域に加えて、420 - 790 nm という可視のほぼ全域が波長可変範囲となり、本装置を用いて金属基板上の芳香族単分子膜の二重共鳴 SFG スペクトルの測定が可能となった。

5) 表面修飾された固体表面の電子分光の高度化

(2光子光電子分光法を用いた吸着準位の観測と界面物質の電子物性の解明)

2光子光電子分光法と顕微光電子分光法の高度化によって、有機金属錯体や金属ナノ粒子で修飾した固体基板の電子状態を明らかにした。有機金属錯体としては、銅 - 、鉛 - 、チタニル - フタロシアニン(CuPc, PbPc, TiOPc)を取り上げ、固体表面上に形成される占有電子状態を空間分布とともに評価し、エネルギー準位のシフト量を決定するとともに、錯体の配向性と不均一性を明らかにした。PbPc については、2光子光電子分光法によって非占有電子状態も併せて明らかにした。2光子光電子分光法によって、水素終端シリコン基板の電子状態を観測するとともに、金ナノ粒子のプラズモン吸収に基づく電子状態に対応すると考えられる非占有電子状態を観測することに成功した。水素終端シリコン基板は、熱または光によってアルキル鎖で表面修飾することが可能であり、ソフトランディング基板への発展性を有することが特徴である。

3 - 2. 研究グループの分担

3 - 2 - 1. クラスター創成・蒸着基板評価グループ

(慶應義塾大学・理工学部 中嶋 敦、大阪大学大学院理学研究科 宗像利明)

- a) バナジウム(V)-ベンゼン(Bz)クラスターの強磁性(慶大 - アルゴンヌ共同)
- b) 気相有機金属ナノクラスターのナノワイヤー化と電子物性・磁性ならびに大量合成
(慶大 - アルゴンヌ、慶大 - 京大化研(時任教授)共同)
- c) 機能ナノクラスターの気相生成: ケージ型複合クラスター超原子 (慶大)
- d) ソフトランディングされた有機金属クラスターの表面挙動と V_2Bz_3 の単離(慶大)
- e) 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 (慶大)
- f) 有機金属錯体蒸着基板の電子物性評価 (阪大、阪大 - 慶大共同)
- g) 水素終端シリコン基板上金ナノ粒子の2光子光電子分光 (慶大 阪大多田研共同)

- h) ニッケルナノ粒子のX線磁気円二色性測定 (慶大 - アルゴンヌ共同)
 - i) 表面増強ラマン活性基板の創成 (慶大)
 - j) 可動クラスター源の開発 (慶大 - 神戸大共同)
- 3 - 2 - 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
(神戸大学・理学部 大西 洋、広島大学・理学部 石橋孝章)
- a) 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観察 (神戸大 - 慶大)
 - b) ケルビンプローブ顕微鏡による吸着原子観察 (神戸大)
 - c) 和周波分光法の革新とデザイン基板の解析 (広島大 - 神戸大共同)
 - d) 四次ラマン分光法の開拓と埋没界面への応用 (神戸大)
 - e) 走査プローブ顕微鏡と和周波分光の併用によるデザイン表面解析 (広島大 - 神戸大共同)
- 3 - 2 - 3 . 磁性評価・表面ナノ構造創成グループ
(米国アルゴンヌ国立研究所 Mark B. Knickelbein、シカゴ大学 Steven J. Sibener)
- a) 金属クラスター骨格の磁性と電子物性 (アルゴンヌ)
 - b) 合金クラスターの磁気特性の解明 (アルゴンヌ)
 - c) 希土類化合物の磁気特性の解明 (アルゴンヌ)
 - d) ソフトランディング基板の極低温 STM 観測(シカゴ大)
 - e) 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(シカゴ大)

4. 事後評価結果

4 - 1 . 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

原著論文発表 (国内誌2件、国際誌62件)、およびその他の著作物 (総説、書籍など)15件、論文は国際的に十分高い評価のjournalに掲載されており、論文数も妥当である。学会発表、招待講演 (国内会議42件、国際会議32件)、研究成果の公表も妥当である。国内特許出願(8件)、民間企業を巻き込み、実用可能性を秘めた技術実施の許諾契約まで至っている。

研究成果の状況:

- a. 世界で類を見ない複合有機金属ネットワーク構造体や超原子クラスターの構築。
- b. 複合クラスターを部品とする機能発現の基礎とソフトランディング技術の確立。
- c. 分子を単位とするナノメートルスケールの巨大なクラスター生成に成功。
- d. クラスター物理・化学の分野で基礎的で重要な成果。
- e. 媒質に埋没した界面の電子状態と振動状態を、精密かつ高感度に計測できるマルチプレックス和周波分光法と四次ラマン分光法の開発。

光磁気材料としての展開は課題として残ったが、十分な研究成果が得られたと評価できる。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本課題で明らかにした複合クラスターの機能と多様性は、今後ナノスケールの物質系がトップダウン手法とボトムアップ手法によって、ナノメートルスケールの物質をデザインする際に、新たな階層性をもつ2次元物質系の構築法の基礎を与えた。特に、表面ナノデザイン制御の手法を用いた2次元物質系の構築は、化学、物理と物質科学の融合によって図られるものであり、ナノスケール物質中の電子の振る舞いによって物質がデザインされる基礎が示された。どんなに精密制御したとしても固体表面には原子欠陥やステップなどの不規則構造が必ず残存する。ケルビンプローブ顕微鏡を用いて、ひとつひとつのナノ構造を選別した電荷移動計測の方法論を確立したことは、多様なナノ構造に立脚した電子デバイス・光磁気デバイス・触媒などの計測評価法として大きな意義をもち、科学技術への貢献が期待できる。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

1) 和周波分光法の革新:

本プロジェクトで開発されたマルチプレックス赤外-紫外可視和周波分光装置は、世界で唯一の紫外可視ブローブの広い波長可変性を有するマルチプレックス方式の分光装置である。そのノウハウに関して特許出願を行った。最新のレーザーと和周波分光装置に関する技術を組み合わせることにより、高感度で安定動作する和周波分光器の製品化が可能となり、産業界における界面と関係する研究開発の発展に大きな貢献が期待できる。

2) 新しい化学と物理の境界領域における物質科学の展開:

超原子の20電子安定化ルール、V-benzene、Eu-COT クラスターの生成、ソフトランディング法による室温単離法の確立、Eu-COT の大量化学合成、および詳細な構造解析、物性解析など、新しい独自の領域を切り開いている。化学結合論から新磁性物質創成にいたるまで、基礎から応用にいたるまで、インパクトの大きな研究である。