

戦略的創造研究推進事業  
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「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」

研究課題「次世代光磁気材料を指向した  
ナノデザイン制御」

研究終了報告書

研究期間 平成 14 年 11 月～平成 20 年 3 月

研究代表者：中嶋 敦  
(慶應義塾大学工学部 教授)

## 1 研究実施の概要

<研究構想> 原子・分子レベルで物質の組織・構造の制御などを行ない、光や磁気を用いて電子状態と電子スピンの応答を利用する機能材料は、次世代の情報通信技術やエネルギー高度利用の上で極めて重要である。発光特性、磁気特性、エネルギー変換特性などの機能を発現する基本単位は、1~10 ナノメートル内外の物質である。この大きさの機能単位物質は、原子が数個から数百個程度凝集してできたナノクラスターによる構造体である。

我々は、研究計画を立案するまでに、ナノクラスターを基本骨格とする材料創成技術の確立を進め、金属原子と有機分子とをハイブリッド化した有機金属ナノクラスターでは、低次元ネットワーク構造化が可能であり、一次元サンドイッチ構造のナノクラスターを気相中で特異的に生成できることを見出していた。さらに、これらのナノクラスターを組成選択的に蒸着する技術を、アルゴン薄膜やアルカンチオール自己組織化膜による新しいソフトランドイング技術として世界に先駆けて提案していた。

また、本申請の共同研究者である大西は、表面科学分野における先導的役割を果たしてきており、吸着分子-気相分子間の相互作用を用いて配列制御された有機分子層を二酸化チタンなどの固体基板上に創製するとともに、これら混合吸着層において末端官能基を非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) によって識別できることを世界で初めて実証していた。

これらの知見と方法論を基礎として、気相ナノクラスターの創製と表面修飾された固体表面の電子物性・磁性機能の評価を行なうとともに、蒸着基板のナノスケールの配列制御を組み合わせ、ナノ周期デザイン制御による新しい電子物性・磁気物性の研究推進が急務であると考えた。

<研究実施> 本研究では、(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、高次の光磁気応答系の二次元物質系を構築すること目的とした。この目的のために、複合ナノクラスターを機能デザインの基本単位であると位置付け、遷移金属、希土類金属を原子状に孤立させた低次元ネットワーク構造を有するナノクラスターを生成させ、これらの電子物性、磁性を解明するとともに、ナノクラスターを周期制御された固体表面上に組成・サイズ選択的に非破壊で蒸着した。とりわけ、ナノクラスター内の階層構造、ならびに表面の周期性を利用した集合形式の周期階層化による構造制御を行ない、新しい電子物性、光磁気物性の発現させることを目指した。また、この表面・界面上の物質系の振動状態ならびに電子状態を選択的に高感度に観測する分光法の開拓を強力に推進した。本研究チームは、(1)クラスター創成・蒸着基板評価、(2)周期デザイン基板創成・クラスター修飾基板評価、(3)磁性評価・表面ナノ構造創成、の3つのグループから構成され、国際共同研究として実施した。

<研究成果> 研究成果の詳細は、次章の「3 研究実施内容及び成果」において各グループ別に詳述するので、ここではプロジェクトの研究全体を俯瞰する視点から成果を述べる。

### 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の2つについて、その機能性を詳しく評価した。前者の一次元有機金属クラスターでは、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である。後者は、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である。

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<sub>δ</sub>軌道と d<sub>σ</sub>軌道) の挙動によって理解が得られる。

一方、希土類金属の一次元有機金属クラスターでは、構成単位は電荷移動によってイオ

ン種となっており、クーロン相互作用によってクラスターの電子状態が形成される。有機配位子  $C_6H_8$  分子は-2 価の負イオン状態で 8 員環で平面状であるため、環の上下だけに希土類金属原子が配位して、一次元構造が形成される。クラスター内の電子状態は、各イオンの電子状態を一次元配列させた形式で記述でき、中央部から両末端に向かってイオンの軌道エネルギーは不安定化する。希土類金属では磁性の担い手が主に f 軌道内の電子であり、配位子との軌道の重なりが小さいために、電子スピン配列は測定範囲内 (100 - 350 K) で常磁性的な特徴をもつ。希土類金属の中では、ユウロピウム (Eu) 原子は + 2 価の酸化数を比較的容易にとりうるために、層数を伸張しても同じ電荷分布をとり続けられる。このため Eu 原子は、他の希土類原子の場合と比べて、効率的な伸張を示すとともに、その磁気モーメント、分極率は層数に対して加性的な挙動を示す。これらの知見を踏まえて、京大化研の時任教授らのグループと共同で、希土類有機金属錯体の大量合成を達成し、種々の物性を評価できたことは、特筆すべき成果の 1 つである。

さらに、ケイ素原子のクラスター内に遷移金属原子をドーピングすると、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、我々が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。このときの d-p 相互作用は、軌道対称性の観点よりもケイ素の p 軌道の非局在化の観点で重要であると考えている。

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。

### 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、ナノクラスター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。

弱い分子間相互作用で、室温以上まで固体基板上に固定される原理は、アルキル分子鎖の自己組織化に基づく秩序化によっていることを本研究では明らかにした。すなわち、ナノクラスターの固定化の原理は、選別されたイオンが、10 - 20 eV の並進エネルギーで表面に衝突する際、アルキル分子鎖の秩序構造を局所的に融解状態にしなから自己組織化単分子膜内部に侵入し、再び秩序化によってアルキル分子鎖内に捕捉される。実際、捕捉したナノクラスターを表面から脱離させるためのエネルギーは、アルキル鎖長が長いほど大きく、また、アルキルチオール分子の融解熱の鎖長依存性と符合する。

金表面上のチオール分子の自己組織化現象は、金原子と硫黄原子の結合を末端として、アルキル鎖が稠密に秩序化する現象として理解できる。さらに自由空間に置かれた分子の集合体が、どのように秩序化構造が形成されるのかについて、本研究では芳香族分子集合体の相互作用の電子構造の観点から解明した。100 分子以上の巨大クラスターを生成させる独自の手法に、負イオン光電子分光法を組み合わせる方法論を基礎として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセンの各分子集合体の電子状態を観測した。芳香族環を 1 個から 4 個に逐次増加させるにしたがって、集合体の秩序化構造が発現するしきいサイズが小さくなり、テトラセンではわずか 10 分子程度で、秩序化した構造体を形成されることを明らかにした。この成果は、分子クラスター内の固体 - 液体に対応する相転移を観測したという画期的な意義をもつ。

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。

### **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)**

気相合成されたクラスターをソフトランディングによって固体表面上に固定化し、その担持状態を走査プローブ顕微鏡で観測することは、ナノ構造化した機能性表面を創成する上で極めて重要な構造情報を与える。走査プローブ顕微鏡測定に適している原子レベルで平坦な表面として、トリメチル酢酸アニオン(TMA)単分子膜で被覆した二酸化チタン表面を取り上げ、大気に曝すことなく神戸大学から慶應義塾大学へ移送し、慶應義塾大学で希土類金属原子(Ln)とシクロオクタテトラエン分子(COT)からなる多層サンドイッチ構造クラスターをソフトランディングさせた。蒸着後に基板を神戸大学に移送して走査トンネル顕微鏡(STM)に装着して凹凸画像を計測した。2ないし3層のCOT-Ln-COTサンドイッチ構造と思われる画像を得ることに成功した。さらに、パナジウム-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。

### **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(4次ラマン分光法)と位置づけることができる。

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。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235nm以上の紫外領域に加えて、420-790nm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り、配向情報を含めた分子構造の情報を得た。

### **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)**

固体表面上に蒸着された化学種ならびに表面の機能性は、基板と化学種の界面の電子状態を介した電荷伝達によって発現する。このため、界面での電子状態を解明することは機能発現機構の理解に重要である。特に、フェルミ準位(EF)の近傍に生成する占有・非占有準位は界面での電荷伝達に重要であるが、特に非占有準位については電子緩和を凌駕する実時間で捉えるフェムト秒時間分解能が求められる。本研究では、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ことに加えて、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。

また、金属ナノ粒子を表面に蒸着してその電子状態を観測する上では、固体表面と金属ナノ粒子間の相互作用を抑制することが重要であるとの考え方に基づいて、金属ナノ粒子の固定に適した基板として水素終端シリコン基板を選択し、配位子保護されていない金ナノ粒子を蒸着して電子状態を観測した。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。

以上のように、表面修飾された固体表面の電子分光は、有機金属錯体などの薄膜に限らず、金属ナノ粒子などで構造化した機能性表面の電子状態を解明する上で、極めて有力かつ不可欠な測定法となることを実証した。

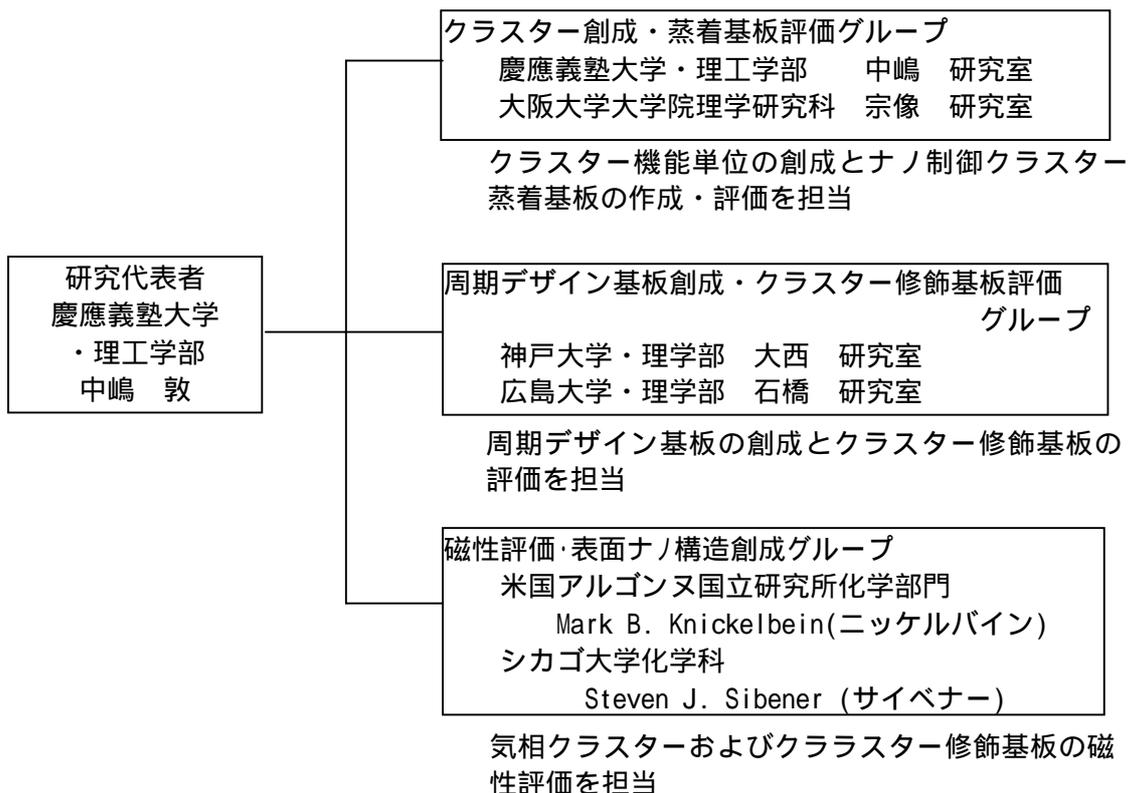
## 2 研究構想及び実施体制

### (1)研究構想

原子・分子レベルで物質の組織・構造の制御などを行ない、光や磁気を用いて電子状態と電子スピンの応答を利用する機能材料は、次世代の情報通信技術やエネルギー高度利用の上で極めて重要である。発光特性、磁気特性、エネルギー変換特性といった機能を発現する基本単位は、1～10 ナノメートル内外の物質である。この大きさの機能単位物質は、原子が数個から数百個程度凝集してできたナノメートルオーダーの大きさの構造体であり、これまでの我々の研究で多層一次元サンドイッチ有機金属ナノクラスターといった、数ナノメートル内外の特徴ある複合ナノクラスターを気相中で自在に創製できることを実証してきた。

本研究では、この複合ナノクラスターを単位核として固体表面上でナノスケールの周期的なデザイン制御により、新しい電子物性の発現と高次の光磁気応答系の構築を目的とする。この目的のために、複合ナノクラスターを機能デザインの基本単位であると位置付け、遷移金属、希土類金属を原子状に孤立させた低次元ネットワーク構造を有するナノクラスターを生成させ、これらの電子物性、磁性を解明するとともに、ナノクラスターを周期制御された固体表面上に組成・サイズ選択的に蒸着する。とりわけ、ナノクラスター内の階層構造、ならびに表面の周期性を利用した集合形式の周期階層化による構造制御を行ない、新しい電子物性、光磁気物性の発現させる。そして、フラレン、ナノチューブといった有限均一物質群とは全く異なる新たなナノ集合体による修飾基板の創成を通じて、次世代光磁気技術の提案を行なう。

### (2)実施体制



### 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 クラスタ創成・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)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### 3.1.1 バナジウム(V)- ベンゼン(Bz)クラスタの強磁性

(慶大 - アルゴンヌ共同)

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の電子状態の理解を与える。特に、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 $\delta$ 軌道とd $\sigma$ 軌道)の挙動によって理解が得られる。気相生成させたV-Bz ナノクラスターでは、分子軸に沿って非局在化するd $\delta$ 電子とは別に、各V原子上に孤立したd $\sigma$ 電子が1個ずつ存在する。このd $\sigma$ 電子のスピン配列について調べるために、V<sub>n</sub>(Bz)<sub>n+1</sub>のn=1からn=4の多層構造体に対して、シュテルン-ゲルラッハ磁場偏向の実験を行なった。この実験は、不均一磁場中にナノクラスタービームを通過させて、磁場中でビームが偏向させられる様子を観測するもので、質量数が大きくなるにつれて拡がりの様子は観測しにくくなるが、図1に示したように強磁場側に引きつけられる側と反発される側の両方にビーム形状が拡がることを見出した。これは、V<sub>n</sub>(Bz)<sub>n+1</sub> ナノクラスターの各バナジウム原子上には、不対電子が1個ずつ存在して、それらが一次元構造内で強磁性的な電子スピン配列をしていることを発見したものである(図2)。発現原理は簡単には図3に示したように、各V原子の5電子が、結合性軌道のd $\delta$ 軌道の4電子と非結合性軌道のd $\sigma$ 軌道の1電子として収容され、V原子d $\delta$ 軌道とベンゼン $\delta$ 軌道との混成によって形成される軌道のスピン状態が、V原子内の原子内交換相互作用を通じて、V原子d $\sigma$ 軌道の1電子のスピン状態を隣接V原子間で同一スピン配列に導くからである。(J. Am. Chem. Soc. (2004), J. Am. Chem. Soc. (2007)ほか)

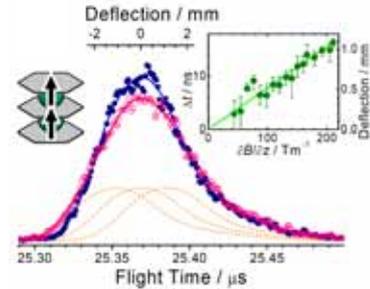


図1. シュテルン・ゲルラッハ実験でのV<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub>のビーム形状の拡がり(赤:磁場印加時)

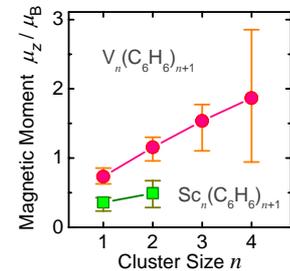


図2. V<sub>n</sub>(Bz)<sub>n+1</sub> および Sc<sub>n</sub>(Bz)<sub>n+1</sub>の磁気モーメントのサイズ依存性

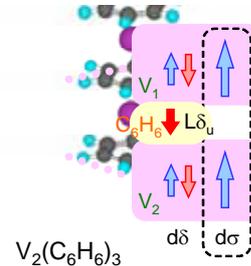


図3. V<sub>2</sub>Bz<sub>3</sub>の強磁性原理

##### 3.1.2 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)

希土類金属の一次元有機金属クラスターでは、構成単位は電荷移動によってイオン種となっており、クーロン相互作用によってクラスタの電子状態が形成される。有機配位子シクロオクタテトラエン(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>; COT)分子は-2価の負イオン状態で8員環で平面状であるため、環の上下だけに希土類金属原子が配位して、一次元構造が形成される。気相反応を用いると、ユウロピウム(Eu)とCOT分子を組み合わせたサンドイッチ錯体は、多層化が30層にまで及ぶナノワイヤー化が起こることを見出した(図4)。この質量スペクトルから(n,

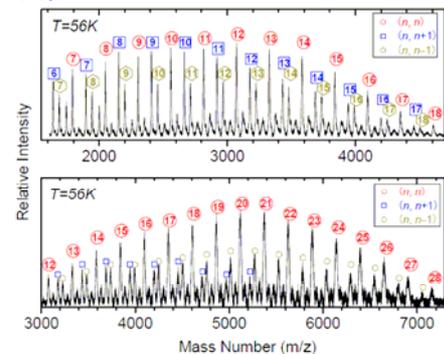


図4. Eu-COTの質量スペクトル

$n+1$ ),  $(n, n)$ ,  $(n, n-1)$ といった特定の三種の組成をもつクラスターの選択的生成が確認され、これらの組成は  $\text{Eu}_n(\text{COT})_m$  クラスターが一次元多層サンドイッチ構造であることを示しており、Eu 原子、COT 分子が交互に積層して逐次プロセスによって反応が進行していると考えられる。また、このクラスターでは極めてイオン結合性が高いことが知られているので、生成反応では Eu から COT へ電荷移動が起こっていると考えられる。その電荷移動の起こりやすさを電子供与体のイオン化エネルギー (IE) および電子受容体の電子親和力 (EA) によって定量的に議論するために、光イオン化分光法、光電子分光法により、各クラスターの IE、EA を求めたところ、いずれの反応においても比較的長距離で電子移動が起こり、多層化反応はポテンシャル障壁無しに際限なく進行することを明らかにした。

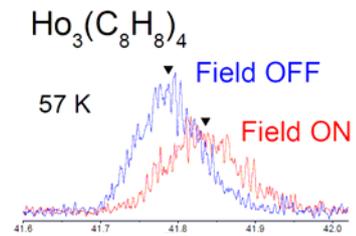


図5. 磁場印加によるピーク形状の変化

希土類有機金属クラスターの物性評価として、磁性および分極率の測定をアルゴン国立研と共同で行なった。希土類金属では磁性の担い手が主に f 軌道内の電子であり、配位子との軌道の重なりが小さいために、電子スピン配列は測定範囲内 (100 - 350 K) で常磁性的な特徴をもつ。希土類 COT クラスターでは、磁場を印加すると磁場方向に磁気モーメントが配向するので、ピームは図5に示したように高磁場側にシフトする。この変化は図1に示した  $V_2Bz_3$  の対称な拡がりとは異なっており、希土類金属原子内の電子スピンが磁場印加によって整列することを示している。希土類金属の中では、ユウロピウム (Eu) 原子は +2 価の酸化数を比較的容易にとりうるために、層数を伸張しても同じ電荷分布をとり続けられる。このため Eu 原子は、他の希土類原子の場合と比べて、効率的な伸張を示すとともに、その磁気モーメントは層数に対して加性的な挙動を示す (図6)。

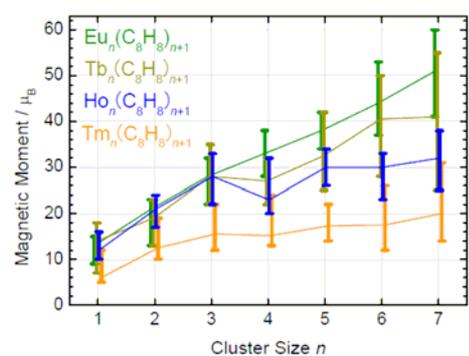


図6. Ln - COT (Ln=Eu, Tb, Ho, Tm) の磁気モーメントのサイズ依存性

ユウロピウム (Eu) 原子は +2 価の酸化数を比較的容易にとりうるために、層数を伸張しても同じ電荷分布をとり続けられる。このため Eu 原子は、他の希土類原子の場合と比べて、効率的な伸張を示すとともに、その磁気モーメントは層数に対して加性的な挙動を示す (図6)。

これらの知見を踏まえて、領域アドバイザー玉尾先生のご指摘をきっかけとして、京都大学化学研究所の時任教授らのグループと共同で、希土類有機金属錯体の大量合成を行なった。Eu 金属と COT 分子の直接反応させたところ、鮮やかなオレンジ色の結晶を得ることに成功した。組成分析から Eu と COT とが 1 : 1 の物質であり、Eu 原子が +2 価となっていることがわかった。

以上のように、ナノクラスターの基礎的な知見から、g 単位の量産可能な新しい物質の創成へと展開でき、種々の物性を評価できたことは、特筆すべき成果の1つであると考えている。(J. Phys. Chem. A [Letter] (2005) J. Phys. Chem. A (2007)ほか)

### 3.1.3 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 (慶大内)

気相反応からのみ生成されるナノ構造体群として、金属原子内包ケイ素ケージ化合物を取り上げ、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  $\text{ScSi}_{16}^-$ 、中性  $\text{TiSi}_{16}$ 、正イオン  $\text{VSi}_{16}^+$  を見出した。さらに、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、極めて強く観測された。これら3種の  $\text{MSi}_{16}$  ( $M=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ ) ならびに  $\text{Al}_{12}\text{X}$  ( $X=\text{B}, \text{Si}, \text{P}$ ) は、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、超原子として振舞う新たな化合物群を複合クラスターから見出した。

#### 遷移金属原子内包ケイ素ナノクラスター

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  $\text{Sc@Si}_{16}^-$ 、中性  $\text{Ti@Si}_{16}$ 、正イオン  $\text{V@Si}_{16}^+$  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

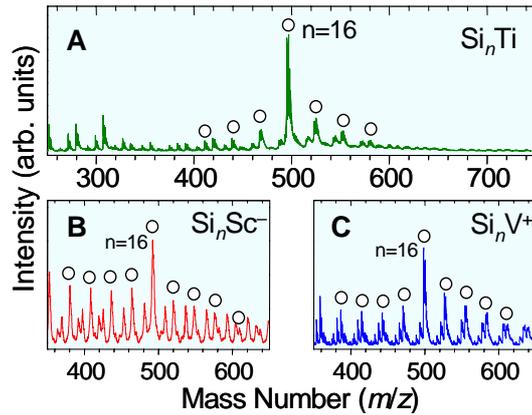


図7. ケイ素と遷移金属 (Sc, Ti, V) の質量スペクトル [A: 中性 Si-V, B: 負イオン Si-Sc, C: 正イオン Si-V]

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7に  $\text{Si}_n\text{M}$  の質量スペクトルを示した。 $\text{Si}_{16}\text{M}$  は  $\text{M} = \text{Ti}$  では中性 ( $\text{Si}_{16}\text{Ti}$ ) 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 ( $\text{Si}_{16}\text{V}^+$ ) のとき、つまり Si 骨格以外の価

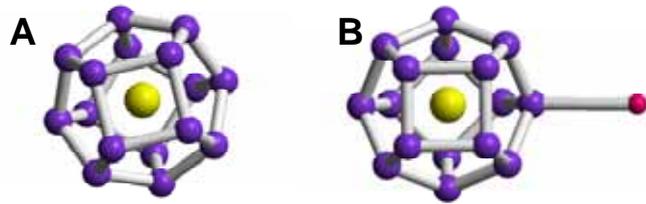


図8. 超原子  $\text{Si}_{16}\text{Ti}$  およびクラスター塩  $\text{Si}_{16}\text{VF}$  の構造

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、 $\text{Si}_{16}\text{Ti}$  クラスターが中性で特異的に生成するのは、金属内包構造(図8A)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  $\text{Si}_{16}\text{VF}$  種が特異的に生成し、 $\text{Si}_{16}\text{V}$  が、アルカリ原子様の 1 電子余剰の超原子(スーパーアトム)であることを明らかにした(図8B)。(J. Am. Chem. Soc. (2005), J. Phys. Chem. A (2007)ほか)

### アルミニウム複合クラスター $\text{Al}_{12}\text{X}$ の超原子

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  $\text{Al}_{13}^-$  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  $\text{Al}_{13}^-$  は、正 20 面体構造を有して構造上も安定化される。この  $\text{Al}_{13}$  クラスターの中心原子を他の元素で置換して、構造的に安定化すると同時に、電子数を制御することに成功した。

実験では、2 種類の元素を 2 台のレーザー蒸発させる 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で検証した後、光イオン分光法、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

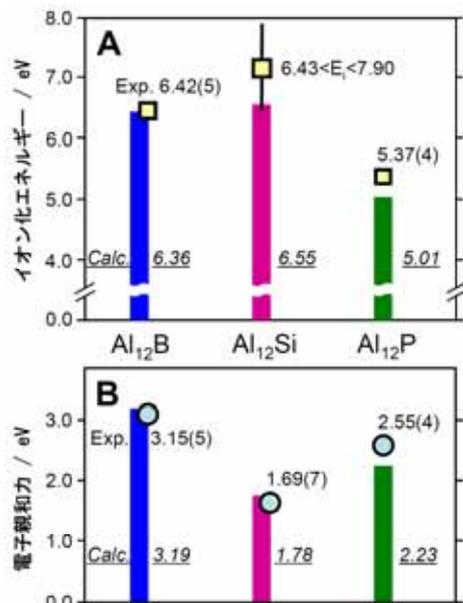


図9. 超原子  $\text{Al}_{12}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{P}$ ) のイオン化エネルギーと電子親和力 実験値: , , 計算値: バーグラフ

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、極めて強く観測された。この安定化は他の電荷状態では観測されない。また、 $\text{Al}_{11}\text{B}_2$  の負イオンでは、総価電子数は40個を満たすはずであるが、その安定性が失われる。これは、2個目のB原子が表面原子となって正20面体構造を大きく歪むためであると考えられる。以上から、これら3種の $\text{Al}_{12}\text{X}$  (X=B, Si, P)は、40電子の電子殻と正20面体構造の両方が協同して、安定化学種として振舞っていると理解される。

これら3種の $\text{Al}_{12}\text{X}$  (X=B, Si, P)は、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、それぞれのイオン化エネルギー、電子親和力を測定すると図9のようになった。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る。この定量的な実験値を指標として、密度汎関数法を用いた第一原理計算を行なうと、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(図10)。さらに、超原子のハロゲンの、アルカリ

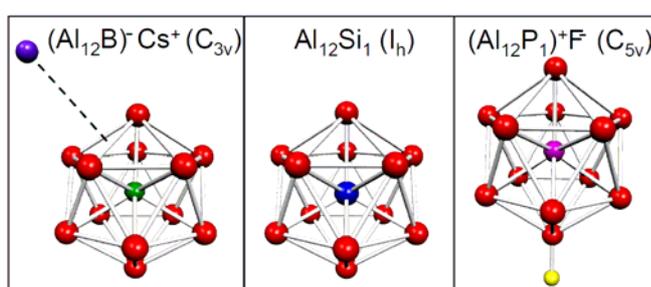


図10. 超原子 $\text{Al}_{12}\text{X}$ (X=B, Si, P)および $\text{Al}_{12}\text{X}$ のクラスター塩

金属的特徴は、「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 $(\text{Al}_{12}\text{B})\cdot\text{Cs}^+$ 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(図10)。(J. Phys. Chem. A [Letter] (2006)ほか)

### 3.1.4 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 $\text{V}_2\text{Bz}_3$ の単離(慶大内)

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、ナノクラスター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。

鎖長の異なる様々なアルカンチオール SAM 基板表面上に $\text{V}_n(\text{Bz})_{n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) をソフトランディングし、熱力学的安定性や脱離過程について明らかにするために、 $\text{V}(\text{Bz})_2$  (蒸着量:  $4.0 \times 10^{13}$  個) の昇温脱離(TPD)スペクトルを測定した。SAM の鎖長が長くなるにつれ、脱離しきい温度が高温側にシフトした(図11)。 $\text{V}(\text{Bz})_2$  脱離の活性化エネルギーを求めると、 $\text{C}_4$ ・ $\text{C}_8$ -SAM では約60.0 kJ/mol で、Au(111)での57.6 kJ/mol と同程度であったが、 $\text{C}_{22}$ -SAM では活性化エネルギーが140 kJ/mol と顕著に増大していた。さらに、TPD スペクトルの形状から、SAM 基板では $\text{C}_4$  から $\text{C}_{22}$ へと鎖長が長くなるにつれて非対称なピーク形状へと変化し、一次脱離(直接解離)を示すことがわかった。また、 $\text{C}_{22}$ -SAM のように鎖長が長い場合には、クラスターは蒸着時にSAM内に入ることによって強く捕捉され、配向が規定されることが反射型赤外吸収スペクトル測定の結果からわかった。

弱い分子間相互作用で、室温以上まで固体基板上に固定される原理は、アルキル分子鎖の自己組織化

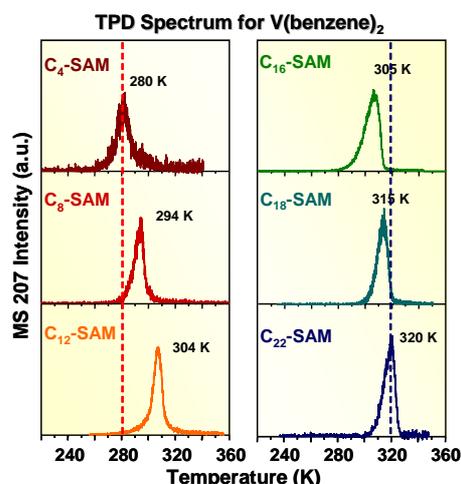


図11.  $\text{VBz}_2$ の昇温脱離スペクトルのアルキル鎖長依存性

に基づく秩序化によっている。すなわち、ナノクラスターの固定化の原理は、選別されたイオンが、10 - 20 eV の並進エネルギーで表面に衝突する際、アルキル分子鎖の秩序構造を局所的に融解状態にしながらか自己組織化単分子膜内部に侵入し、再び秩序化によって捕捉される(図 12)。実際、捕捉したナノクラスターを脱離させるためのエネルギーは、アルキル鎖長が長いほど大きく、また、アルキルチオール分子の融解熱の鎖長依存性とも符合

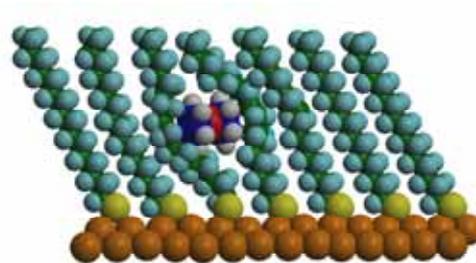


図 12 . 自己組織化単分子膜の内部での捕捉イメージ

する。また、自己組織化単分子膜の末端をカルボキシル基に置換すると、カルボキシル基間の水素結合ネットワークが形成されるので、ソフトランディングしてもクラスターは単分子膜内部に侵入せず、膜表面に物理吸着していることがわかった。以上の結果は、自己組織化単分子膜の利用によって、一次元構造をもつクラスター種を室温単離でき、さらにその配向を制御できることを示している。

さらに、世界最小のクラスター磁石であるバナジウム金属 - ベンゼン 2 : 3 組成のクラスターを選択的に単離し、分光測定によって構造を決定することに成功した。( J. Phys. Chem. B [Letter] (2006), J. Phys. Chem. B (2006), J. Am. Chem. Soc. (2007)ほか)

### 3.1.5 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 (慶大内)

金表面上のチオール分子の自己組織化現象は、金原子と硫黄原子の結合を末端として、アルキル鎖が稠密に秩序化する現象として理解できる。さらに自由空間に置かれた分子の集合体が、どのように秩序化構造が形成されるのかについて、本研究では芳香族分子集合体の - 相互作用の電子構造の観点から解明した。100 分子以上の巨大クラスターを生成させる手法に、負イオン光電子分光法を組み合わせる方法論を基礎として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン分子の負イオンについて、100 量体を超える広範なサイズ領域で生成させ、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。分子内の芳香族環を 1 個から 4 個に逐次増加させるにしたがって、秩序化構造の発現しきい値が小さくなり、テトラセンではわずか 10 分子程度で、秩序化した構造体を形成することが明らかになった。さらに、100 量体の電子系有機分子負イオンクラスターの光電子スペクトルには、自己捕捉ポーラロンの微視的状态に対応するバンド I と、周期的な構造をもつ単結晶中における“分子ポーラロン”状態に対応するバンド II とが観測されることを見出した(図 13)。これらは、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した成果であると位置づけられる。

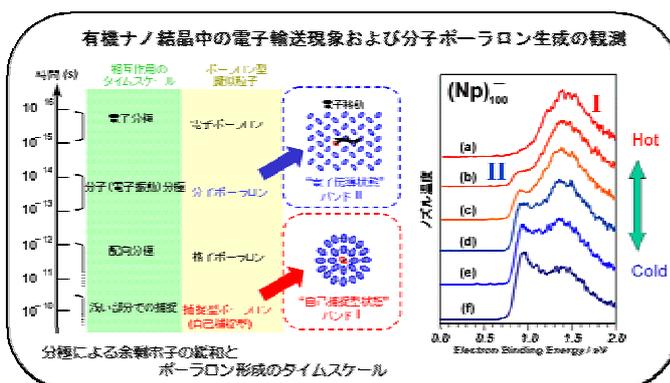


図 13 . 芳香族分子の巨大クラスターの光電子分光

さらに、電子系極性分子の弱い分子間相互作用の分子集合体として、アセトニトリルの負イオンクラスターについても、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。溶媒和にかかわる 2 つの電子状態を分子レベルで直接観測し、バルクで観測されていた 2 つの吸収スペクトルに決定的な説明を与えた。測定解析を担当した三井正明(慶大)は 2005 年

分子構造総合討論会奨励賞を受けた。(Phys. Rev. Lett.(2003), J. Chem. Phys. [Communication] (2004), J. Phys. Chem. A [Letter](2007), J. Chem. Phys. ほか)

### 3.1.6 有機金属錯体蒸着基板の電子物性評価 (阪大内、阪大 - 慶大共同)

分子やクラスターで修飾された表面の機能性は、基板と分子の界面での電荷伝達を通して発揮される。このため界面での電子状態を解明することは機能発現機構の理解に不可欠である。表面に吸着した分子やクラスターの電子状態は、基板との相互作用を受けて孤立状態とは大きく異なっており、さらに、分子間の相互作用の影響により分子の集合状態によっても変化する。分子は空間的に不均一に吸着するので、電子状態は空間的に不均一となり、同時に電荷の動的過程も空間的に不均一となる。表面電子状態の測定法として広く利用されている光電子分光法に空間分解能がないことは、大きな難点である。また、吸着結合を作ることによってフェルミ準位( $E_F$ )の近傍に生成する占有・非占有準位は界面での電荷伝達に重要であるが、特に非占有準位については測定法の問題から十分な情報が得られていないのが現状である。

これらの問題点を解決するために、本研究ではレーザーを光源とした顕微光電子分光法を開発した。光電子分光法で上記の問題点を解決するには、相互作用を分離できるだけの高エネルギー分解能、微小な結晶領域を観測する顕微能力、非占有準位の測定、電荷伝達を実時間で捉えるフェムト秒時間分解能、が求められる。光電子エネルギー分解能の高い「マイクロスポット光電子分光」と空間分解能の高い光電子放射電子顕微鏡(PEEM)において、1光子光電子分光による占有準位の測定と2光子光電子分光による非占有準位の測定を行い、上記 ~ が実現できることを実証した。

#### 有機金属錯体薄膜占有準位の顕微測定

これまでの研究では、有機分子薄膜の電子物性が膜作成条件によって変化し、また、光電子分光の結果はしばしば再現性が低く、スペクトル構造の幅が広い。電子状態の空間的不均一性がこれらの原因と考えられるが、実験的に明確な結果は得られていなかった。一方で、非常に均一性の高い膜を作成することができた場合には、分子の最高占有軌道(HOMO)由来のスペクトル構造が気相分子の場合に近い程度に狭く観測されることも知られている。有機分子薄膜の電子状態を系統的に理解するには、空間分解した上で高分解能光電子分光を行なうことが必要である。有機分子薄膜では、しばしばマイクロメートル程度の微結晶粒塊が生成することが多いので、ここでは、 $0.3 \mu\text{m}$  空間分解能で  $30 \text{ meV}$  エネルギー分解能の光電子分光を行なった。

測定装置を図 14 に示した。フェムト秒レーザーの第 2 高調波 (パルス幅 100 fs, 繰り返し 250 kHz, 波長 420 nm,  $\sim 1 \mu\text{J}/\text{pulse}$ ) を Xe 気体中に集光すると、入射光(420 nm)の 3 倍波 (140 nm, 8.86 eV) が発生する。フィルターで入射光を除き、真空紫外光だけを超高真空装置に導き、反射型対物鏡で試料面上に集光した。表面垂直方向の光電子を半球型エネルギー分析器で検出し、試料は  $0.1 \mu\text{m}$  の精度で走査した。パターン試料を用いた測定が

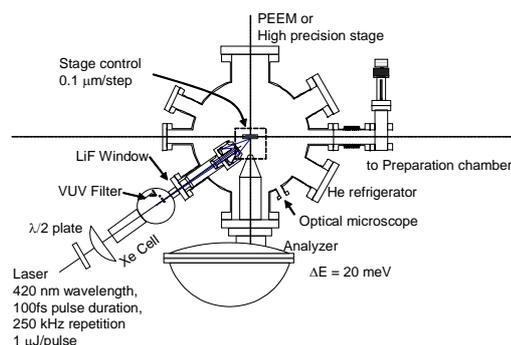


図 14. レーザー顕微光電子分光装置

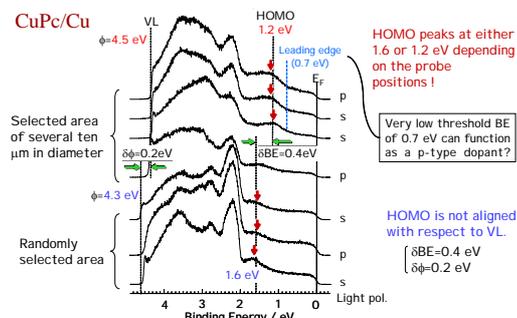


図 15. 多結晶銅上の CuPc 単層膜の光電子スペクトル

ら光のスポット径は  $0.3 \mu\text{m}$  であった。この値は、集光系の回折限界に達している。また、エネルギー分解能は、光パルスの幅(100 fs)で制限される値に近い 30 meV が実現した。光源がコヒーレント光であるので、強度の損失無しに回折限界まで集光でき、30 meV のエネルギー分解能は、顕微光電子分光としては最高の値である。

界面での電子状態を理解するには、基板との相互作用と分子間相互作用を区別して観測することが重要である。有機金属クラスターの基板との相互作用を解明するために、多結晶銅基板上に有機金属錯体の銅フタロシアニン(CuPc)の単層膜を作成し、場所毎の光電子分光を行なった結果を図 15 に示した。大部分の測定点((111)面以外の場所)では、CuPc の最高占有軌道(HOMO)は 1.6 eV に弱く現れるが、特定の測定点((111)面上)では、0.4 eV シフトした 1.2 eV に比較的強く現れる。このとき、左端のカットオフから求められる仕事関数の差異は、0.2 eV であった。HOMO の位置や仕事関数の差異は、錯体と基板の相互作用の差異を反映している。HOMO と仕事関数のシフト量が異なることは、HOMO のイオン化ポテンシャルが基板の構造で異なることを示し、表面での電子状態が錯体の個性だけでは決まらないことを示している。また、HOMO ピークの強度は、(111)面とそれ以外の場所での配向の差異を反映していると考えられる。

次に、電子状態に与える分子間相互作用の影響を見るために、高配向性グラファイト(HOPG)上に作成した CuPc 薄膜のマイクロスポット UPS の結果を図 16 に示した。光のスポット径は  $0.3 \times 0.5 \mu\text{m}$  である。平均膜厚が 0.1 ML のとき、HOMO バンドはエネルギー差 0.1 eV で、 $\alpha$ と $\beta$ の二つに分裂した。膜厚の増加に伴い $\beta$ ピークは $\alpha$ に近づき 1 ML では $\alpha$ ピークに収斂した。 $\alpha$ は膜に近い分子集合体、 $\beta$ は孤立あるいは少数分子のクラスターの HOMO に由来すると考えられる。

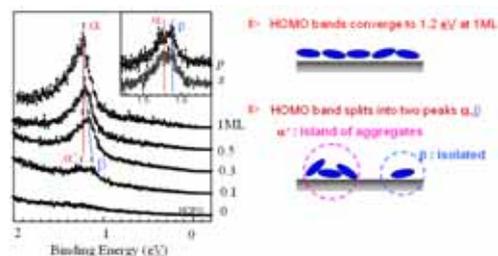


図 16. CuPc (< 1ML) の顕微光電子分光

膜厚を増加させた場合の光電子スペクトルを図 17 に示した。1.5 ML では 1 層目の HOMO ピーク $\alpha$ に加え、 $\gamma$ ピークが現れた。これは、2 層目の HOMO に由来している。層間の相互作用が HOMO のピーク位置の差異に反映されている。さらに厚くなると各層毎の成分は分離できなくなり、HOMO バンドは幅の広い単一ピークとなる。 $\alpha, \beta, \gamma$  のピークを分離して観測できたことがマイクロビームの特徴である。サブミクロンの比較的均一性の高い領域だけを観測したのでピークの分裂が観測された。特に、2 層膜の生成は、3 層膜の生成と競争することが多く、2 層膜の HOMO を分離して観測することは容易ではない。

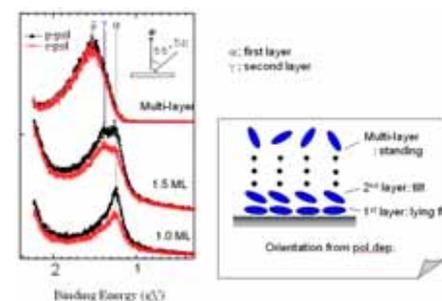


図 17. CuPc (> 1ML) の顕微光電子分光

図 17 には入射光の偏光依存性を併せて示した。1 層目の $\alpha$ ピークは s 偏光では p 偏光より強度が減少する。2 層目の $\gamma$ ピークも s 偏光で強度が減少するが、減少の程度は 1 層目の方が顕著である。多層膜では、偏光依存性は見られない。これは分子配向を反映している。1 層目では分子面を基板に平行にして吸着するので光電子放出の遷移双極子の方向が揃い、顕著な偏光依存性が現れる。一方、2 層目では分子面がわずかに傾くために遷移双極子の配向が乱れ、偏光依存性が弱くなり、多層膜では分子は斜めに立つために偏光依存性が消える。図 16 の挿入図に 0.1 ML 膜の HOMO 領域を拡大して示した。偏光依存性を黒丸と白丸で示すが、顕著な偏光依存性は観測されない。これは、いずれの成分でも分子が基板に平行に配向しているのではないことに対応する。すなわち良くアニールされた 1 ML 膜とは異なる集合状態の分子集団が形成されていることを示している。

表面での薄膜の空間構造を顕微画像として測定することにも成功した。類似の有機金

属錯体であるチタニルフタロシアニン(TiOPc)や鉛フタロシアニン(PbPc)では、O原子、Pb原子がフタロシアニン環の面外に突き出ている分子面に垂直方向の電気双極子をもつ。これらの錯体分子がグラファイト上に薄膜を作る際には、単層膜ではO原子やPb原子を基板から真空側に突き出した配向を取り、2層膜でのO,Pb原子の配向で、仕事関数やHOMOの構造が変化する。そして、マイクロスポット光電子分光によって、蒸着直後に20 μm程度の大きさの2層膜の島が形成され、時間とともに島が崩壊していく様子を捉えた。また、高分解能スペクトルからは島を作っている2層膜が、熱的に安定な2層膜とは異なる構造を有することが明らかになった。このような準安定な分子集合体は、空間積分した光電子分光では捉えられなかったもので、さらに、PEEMとマイクロスポットを組み合わせてPbPc膜の数μmの準安定な島状構造を捉えることに成功した。この準安定集合体の形成は、膜成長過程の理解に重要である。(Appl. Phys. Lett. (2006)ほか)

### 有機薄膜の非占有準位の測定

吸着分子・クラスターの非占有準位は、電子の伝達経路として重要である。2光子光電子分光では、レーザーで非占有準位に電子を励起し、もう一つの検出光で光電子放出を誘起する。この手法ではエネルギー分解能が高く、非破壊的であり、占有・非占有準位を同時に測定できる。さらに、光源にフェムト秒レーザー光を用いて、励起光と検出光に時間差をつけると、超高速な電子・空孔ダイナミクスを追跡できる。金属の鏡像準位の測定などでは、2光子光電子分光法の有効性が実証されている。しかし、吸着化学種に対しては、しばしば再現性に乏しく、スペクトル構造も不明確な場合が多く、有機薄膜への展開は最先端の課題である。ここでは、ベンゼンおよびPbPc薄膜の2光子光電子分光を行なった。

2光子光電子分光には、パルス幅100 fsのチタンサファイアレーザーの第3高調波を光源として用いた。ベンゼン吸着Cu(110)面の2光子光電子分光の結果を図18に示す。励起波長依存性を中間状態のエネルギーに対してプロットすると、占有dバンドからのピークはシフトするが、フェルミ準位の上0.5 eVにシフトしないピークBが現れる。これは、吸着誘起の非占有準位によるピークである。このピークの強度が4.0 eVより大きな光子エネルギーで強くなるのは、共鳴励起のためと思われる。非占有準位に励起された電子の寿命は120 fsであった。吸着第1層の非占有準位での寿命は20-30 fs以下と考えられることが多いことに比べると、例外的に長い。得られた寿命は、Cu(110)面の伝導帯での電子寿命の値に近い。この非占有準位以外に、-2.2 eVに吸着誘起の占有準位が観測された。また、Cu(111)面で-0.3 eVに観測された占有準位はCu(110)面では観測されなかった。理論計算を参考にすると、-2.2 eVの占有準位と+0.5 eVの非占有準位は、銅のバンドとベンゼンのπ軌道の混成により生じたと考えられる。混成軌道への銅の寄与が大きいため、非占有準位での電子寿命が銅単体の寿命に近い値となった。Cu(111)面で+1.0 eVに観測された非占有準位も同様の起源と思われる。また、Cu(111)で-0.3 eVに観測された占有準位は、ショックレー表面準位が吸着でシフトしたものと考えるとCu(110)面で同様な準位が観測されなかったことが理解できる。

以上のように吸着誘起の非占有準位を捉えることができたが、実験の再現性を確保することが難しく、表面電子状態が空間的に不均一であることが示唆される。そこで、マイクロスポット光電子分光の光源をチタンサファイアレーザーの3倍波に変えてサブミクロンでの測定を可能にした。銅多結晶を試料とした予備測定から、空間分解能0.4 μm

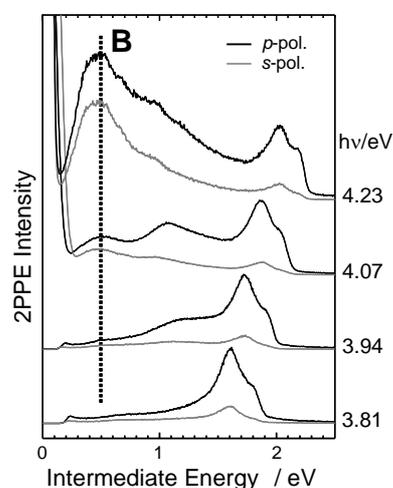


図18.ベンゼンが0.9 ML吸着したCu(110)面の2光子光電子分光

が得られた。波長が 300 nm 程度であるから、回折限界のスポット径は 0.6  $\mu\text{m}$  であるが、2 光子過程であるのでスポット径の 1/2 の空間分解能となる。グラファイト上の PbPc 薄膜の 2 光子光電子分光では、顕著な場所依存性が観測された。特定の場所を選んだ結果、再現性の高いスペクトルが得られ、占有準位である HOMO-1, HOMO と非占有準位である LUMO, LUMO+1, LUMO+2, および鏡像準位を同定できた。さらに、HOMO から LUMO+2 への共鳴、HOMO から鏡像準位への共鳴を捉えた。吸着表面で再現性の高い結果が得られたのは、サブミクロン領域を観測できたためである。また、非占有準位での表面顕微画像の測定も可能になった。非占有電子状態での顕微画像測定は、他にはない著しい特徴である。

### 3.1.7 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)

分子、クラスター、ナノ粒子などが固体基板に吸着すると、表面近傍に吸着誘起の電子状態が新たに形成される。特に、触媒や光物性の観点から注目されるナノ粒子に対しては、基板に担持されたナノ粒子の電子状態が、ナノ粒子修飾した表面で起こる反応素過程や電荷移動に関して、その重要な基礎を与えると期待される。本研究では、金ナノ粒子を蒸着させた水素終端シリコン基板に注目し、金属ナノ粒子 - 基板表面に形成される占有・非占有電子状態を、2 光子光電子分光法で測定した。

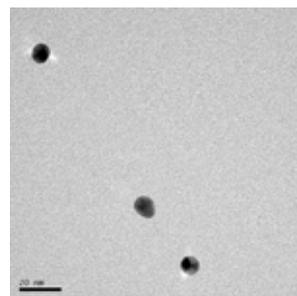


図 19. 粒径選別された金ナノ粒子の TEM 像

実験では Si(111) 基板をピラニア溶液に浸漬させ、基板表面の有機物を除去するとともに、酸化膜を形成させた。次に、この基板をフッ化水素酸、フッ化アンモニウム液に順次浸漬させてエッチングを行ない、水素終端されたシリコン基板を得た。金試料のレーザー蒸発によって得られる金ナノ粒子を、微分型電気移動度粒径選別器(DMA)により粒径選別して水素終端シリコン基板上に蒸着した。

図 19 には、DMA で粒径選別した直径 9 nm の金ナノ粒子の電子顕微鏡(TEM)像を示した。粒径分布は 5% 以内に収まっていた。この金ナノ粒子を水素終端シリコン基板上に 0.1-1.0 ML 程度蒸着させ、2 光子光電子分光を行なったところ、金ナノ粒子 0.5 ML 程度の蒸着基板に対して、2 光子光電子分光スペクトルが得られた。励起波長依存性を中間状態のエネルギーに対してプロットすると、水素終端シリコン基板のピークに代わって、金ナノ粒子の Au  $L_1$  バンド端に由来する非占有準位によるピークが観測された。さらに、このピークに加えて、共鳴励起によるピークを見出した。

以上のように、有機金属錯体に加えて金ナノ粒子によって修飾された基板の電子状態変化を 2 光子光電子分光によって観察する方法論が確立できた。

### 3.1.8 ニッケルナノ粒子の X 線磁気円二色性測定 (慶大 - アルゴン又共同)

金属ナノ粒子の磁性は、粒径依存性を示すことが知られているものの、強磁性から超常磁性への転移温度については、測定のばらつきが大きいことが問題である。XMCD 測定の感度の見積もりとニッケルナノ粒子の磁性の解明を目的として、ニッケルナノ粒子の磁性の粒径依存性をアルゴン又国立研の放射光施設(APS)において、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行なった。

ニッケルナノ粒子は、熱分解法を用いて合成し、反応温度を変えることによって、平均粒径の異なる単分散ニッケルナノ粒子を合成した。ニッケルアセチルアセトナト錯体 (2 mmol) をオレイルアミン(40 ml)に溶解させ、窒素雰囲気下で特定の温度(459 - 497 K)まで加熱した後、

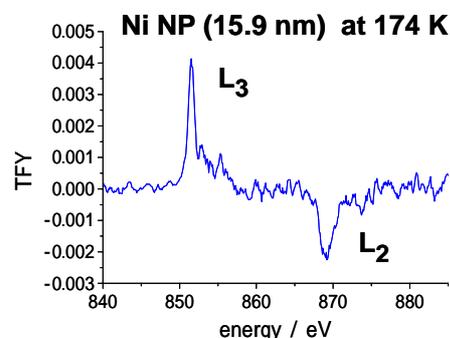


図 21. 平均粒径 15.9 nm の Ni ナノ粒子の XMCD スペクトル

その温度を 20 分間維持した。その後室温まで冷却し、エタノール (40 ml) を加えて遠心分離することで溶液からニッケルナノ粒子を抽出した後、ヘキサン中にて再分散させた。シリコン基板上にニッケルナノ粒子を塗布した後、その磁気特性を、XMCD 測定によって評価した。

図 21 には、平均粒径 15.9 nm のニッケルナノ粒子の XMCD スペクトルを示した。0.2 T の磁場印加の下で、Ni 原子の 2p 3d 遷移に由来する L 吸収端が 2 本現れる。このうち、852 eV に現れる  $L_3$  吸収端の吸収極大に X 線波長を固定して、磁場を変化させてニッケルナノ粒子の磁化を測定したところ、図 22 に示したように 174 K で強磁性の振る舞いを示した。これに対して平均粒径 10.4 nm のニッケルナノ粒子では、ほとんどヒステリシスを示さず、超常磁性としての挙動が得られた。このことは、ナノ粒子の平均粒径の減少に伴ってブロッキング温度が減少することとよく対応しており、室温での強磁性から超常磁性への磁性変化が 15.9 - 19.1 nm の粒径で生じることを明らかにした。

一方、金基板上に V-Bz クラスタを 0.05 ML 蒸着した基板では、V 原子由来の L 吸収端は全く観測されず、Ni ナノ粒子の蒸着量とスペクトルの吸収強度との対比から、V-Bz クラスタの XMCD 測定には、1.0 ML 程度の蒸着量が必要であるとの見積もりを得た。

### 3.1.9 表面増強ラマン活性基板の創成 (慶大内)

近年、金属ナノ粒子の特性を利用したナノ構造体材料の創成が盛んに行われており、金属ナノ粒子の精密な粒径制御と基板上での粒子の形態制御が重要な課題となっている。本研究では、ソフトランディングされた化学種の分子構造、吸着構造を振動分光の点から評価するために、表面増強ラマン分光法 (SERS) の利用を進めた。銀ナノ粒子をアミノシランコートしたガラス基板上に蒸着する手法を確立し、簡便かつ高感度に表面吸着種のラマンスペクトル測定することに成功した。さらに、レーザー蒸発法によって気相中に生成させた銀ナノ粒子を、微分型電気移動度粒径選別器 (DMA) に導入して粒径選別し、基板上に蒸着することによって、粒径選別銀ナノ粒子により構成されるグラニューラ

膜によっても SERS 活性が観測された。ローダミン 6G (R6G) 分子やイソニコチン酸分子を吸着させ、ラマンスペクトルを測定したところ、図 23 のように、従来の銀コロイド法よりも簡便に感度良く、測定できることがわかった。この手法は、現在 (株) 堀場製作所との間で技術実施許諾契約書 (平成 17 年 3 月 22 日締結) 5 年間を取り交わし、発明の実施許諾を実施している。

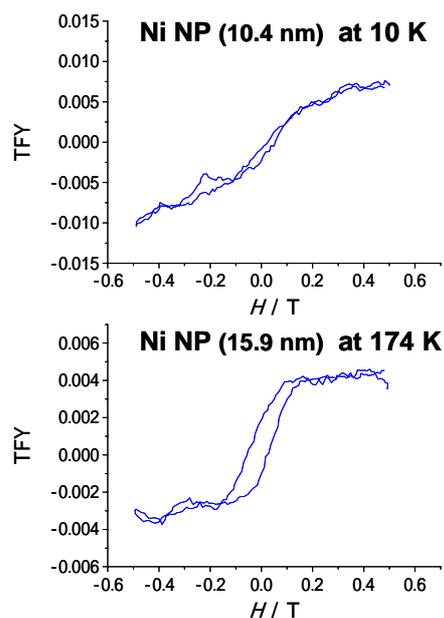


図 22 . 平均粒径 10.4 nm (10 K), および 15.9 nm (174 K) の磁化曲線

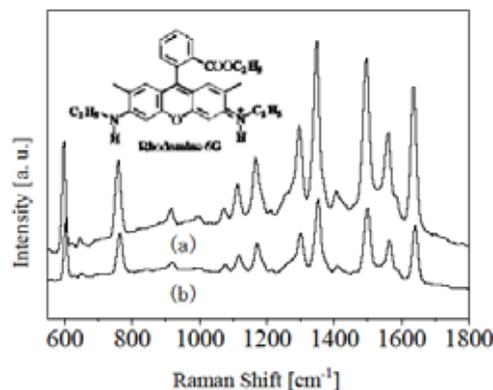


図 23 .R6G 分子の SERS スペクトル (a) グラニューラ膜上、(b) 銀コロイド上

### 3.1.10 可動クラスター源の開発 (慶大 - 神戸大共同)

バナジウム-ベンゼン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、移送可能な可動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。気体の噴出には、パルス幅 20  $\mu\text{s}$  の超短パルスバルブを用い、気体流量を大幅に抑制し、排気ポンプの小型化を実現した(図 24)。この可動クラスター源は、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。

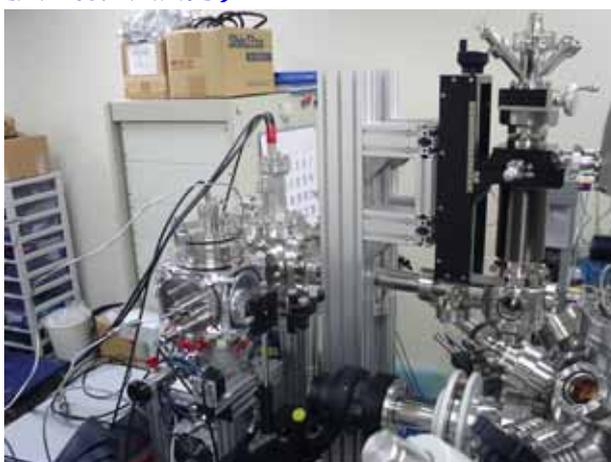


図 24 . 神戸大の走査プローブ顕微鏡装置(右)とドッキングした可動クラスター源(左)

#### (2)研究成果の今後期待される効果

気相反応を利用した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、磁性、光吸収の点で見出した。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の例である。これらの新しい化学種の創成は、溶媒のない高温プラズマ状態を経た物質生成が特異な化合物を生む宝庫であることを端的に示している。そして、希土類有機金属クラスターでは、ナノクラスターの基礎的な知見から、g 単位の量産可能な新しい物質の創成へと展開できたことは、今後のクラスター科学とナノ材料科学との新しい方向性を提示している。

本課題で明らかにしたナノ物質科学の重要性は、新たに開発した搬送可能な超小型クラスター生成源を、放射光施設、赤外自由電子レーザー、X 線自由電子レーザー、STM/AFM 装置などと広く組み合わせることによって、一層多様な測定を通じて明らかにされると期待される。例えば、Spring-8 や、オランダ FOM 研究所やハーバード大学との共同測定に発展している。

また、気相クラスターの蒸着基板として自己組織化単分子膜を用いる手法は、基板上の有機分子を自在に変化できる特徴から、今後、機能単位の固定化法として、ますます汎用性を増すものと期待される。この点において、自己組織化単分子膜の有効性とその挙動を微視的に解明した本研究の成果は、今後の発展の基礎を与える意義をもつ。

さらに、有機分子を単位とする巨大ナノクラスターの電子物性の測定から、20 年来進んでいなかった気相と凝縮相を真に橋渡しする研究成果が得られており、弱い分子間力の分子集合体の科学が進むことが期待される。特に、近年盛んに実用化が計られている有機デバイスの開発に関連して、有機薄膜の界面での電子状態は、その作成法と評価法の確立は極めて重要な研究になると考えられる。その理由は、有機薄膜の界面や電極上の電子状態は不明な点が多く、有機デバイス開発のネックのひとつとなっているからである。本プロジェクトの有機ナノ結晶の生成法や顕微光電子分光ならびに 2 光子光電子分光は、界面電子状態を解明する新しい手法であり、分子の集合状態と電子状態との関連を解明し、実際の膜を理解する鍵を与えると期待できる。また、非占有準位の顕微測定も可能となり、表面科学としてもデバイス開発の基盤としても大きな発展が期待される。

電子状態を反映した顕微測定は、有機薄膜に限らず、機能性表面の開発に不可欠な測定法である。ドイツでの国策プロジェクトとしての高性能光電子顕微鏡開発など、世界

的にも顕微での電子状態測定が急務の課題として精力的開発研究が進展している。今回、独自の手法で有機薄膜のサブミクロン領域での高分解能光電子分光を可能にしたのは、特徴的成果である。これまで「良い膜」「悪い膜」は現象的に知られていても、何が要件となって善し悪しが出るのか必ずしも明らかではなかった。微少域の電子状態の差異を捉えることができたことは、今後、薄膜研究の分野に広く展開可能と思われる。さらに、分子と基板、分子間の相互作用を分離して観測したことは、電子状態の理解を深める基礎であり、純粋な科学としても意義深い。さらに、PEEMとマイクロスポットの組み合わせで50 nm空間分解能での電子状態の議論の足がかりが得られた。ナノ領域の電子状態研究に発展が期待される。また、2光子光電子分光での非占有準位測定を顕微化できたことも多くの発展が期待される。非占有準位は吸着結合を敏感に反映し、界面での電荷伝達の鍵であるので、表面科学としても、機能性表面の研究としても興味深い。界面での電荷伝達の機構を明らかにすることは、「役に立つ表面」の開発の促進につながり、社会への波及効果が期待される。

これらの研究の中から、以下に挙げる2点は、実用研究への波及が期待される成果である。

- ・ **SERS 活性基板を用いた振動分光**

SERS 活性基板を用いた吸着分子種の振動分光に関する出願特許（特許登録番号：特許第3714671号）では、中嶋（慶大）らと（株）堀場製作所との間で技術実施許諾契約書（平成17年3月22日締結）5年間を取り交わし、発明の実施許諾を実施している。

- ・ **顕微光電子分光のための高精度ステージ**

レーザーを用いた顕微光電子分光ならびに2光子光電子分光法は、新しい基板評価測定法として今後利用されることが期待される。特に、宗像（阪大）研究過程で開発した高精度ステージ（mm駆動後の位置復帰精度<50 nm）も広い利用範囲が考えられる。

3.2 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)  
 (1) 研究実施内容及び成果

3.2.1 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)

原子レベルで平坦な二酸化チタン表面をトリメチル酢酸アニオン (TMA) 単分子膜で被覆して、大気に曝すことなく神戸大学から慶應義塾大学へ移送し、ランタン原子 (Ln) とシクロオクタテトラエン分子 (COT) からなる多層サンドイッチ構造クラスターをソフトランディングさせた。神戸大学へ持ち帰って走査トンネル顕微鏡 (STM) に装着して凹凸画像を計測した。2 ないし 3 層の COT-Ln-COT サンドイッチ構造と思われる画像をえた (図 27)。ソフトランディングの実験条件をさらに精密に制御するための工夫によって、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が進行中である。

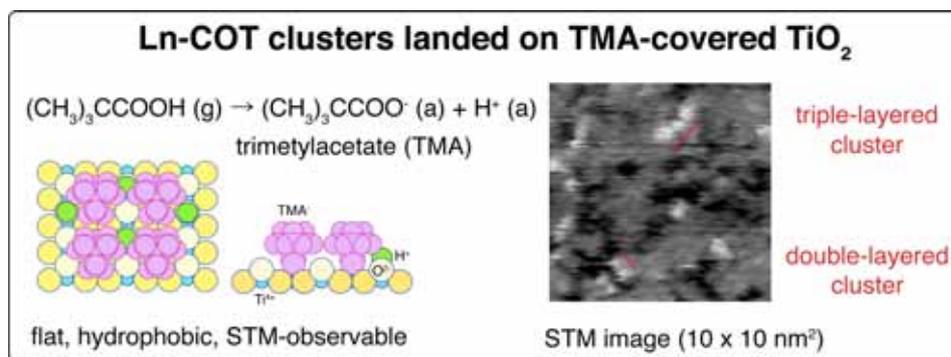


図 27. ランタン-シクロオクタテトラエン多層クラスターをソフトランディングさせた二酸化チタン表面の走査トンネル顕微鏡画像。二酸化チタン基板をトリメチル酢酸アニオン (TMA) 単分子層で被覆した後にクラスターをランディングさせた。

3.2.2 ケルビンプローブ顕微鏡による吸着原子観察 (神戸大内)

ケルビンプローブ顕微鏡は、固体表面の凹凸と局所仕事関数 (局所接触電位差) を同時に計測する顕微計測法である。半導体デバイスなどを 1 - 0.1 μm の位置分解能で計測する手段として広く利用されている。非接触原子間力顕微鏡 (非接触 AFM) 技術が近年著しく発達したことによって、位置分解能が単一原子サイズにまで向上しつつある。この手法を用いてナトリウム原子と白金原子を蒸着した二酸化チタン表面の高分解能計測に成功した。固体表面に吸着した金属-有機分子クラスターの実空間画像と局所仕事関数を単一クラスターごとに計測する手法として広い応用が期待できる。

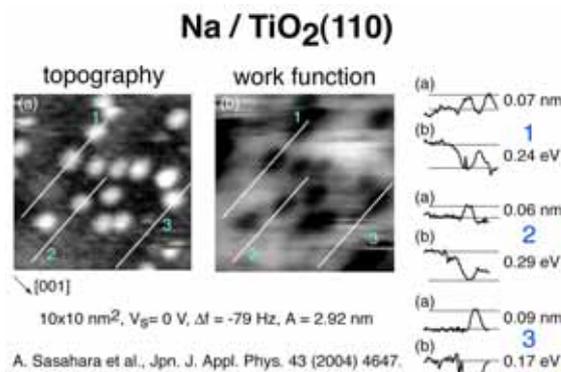


図 28. ナトリウム原子を蒸着した二酸化チタン表面のケルビンプローブ顕微鏡画像。(a) に凹凸像を示し、同一画面の局所仕事関数像を (b) に示す。3 個のナトリウム原子について凹凸像と仕事関数像の断面図を示す。

電気陰性度が低い元素の例としてナトリウム原子を蒸着した二酸化チタン表面の顕微鏡画像を図 28 に示す。原子状に分散して吸着したナトリウムを凹凸像と局所仕事関数像において明確に識別できた。巨視的なサイズの結晶にナトリウムを蒸着することによって、巨視的な仕事関数は最大 3.4 eV 減少することが知られている。ナトリウム原子上で計測した局所仕事関数は周囲に比べて 0.2 eV 程度低下しており、ナトリウム単一原子から二酸化チタン表面への電子授与によって形成された局所的電気二重層を検出したものと帰属できる。

代表的な遷移金属元素である白金を蒸着した二酸化チタン表面の顕微鏡観察にも成功した。表面の凹凸を単純に計測する非接触原子間力顕微鏡（非接触 AFM）モードの画像を図 29（左）に示す。白金単一原子（白い粒子）を明瞭に識別できる。基板表面を構成する酸素原子列が 0.6 nm 間隔の平行線として背景に検出されている。白金原子と酸素原子列の相対位置から白金原子の吸着位置がチタン原子列上と酸素原子欠陥上の二種類あることがわかった。この表面のケルビンプローブ顕微鏡画像を図 29（右）に示す。白金原子上で仕事関数が 0.2 eV 程度減少していた。ナトリウム原子の場合と同様に、白金原子から二酸化チタン表面へ電子が授与されて局所的な電気二重層が形成したと解釈する。これらの顕微鏡計測によって、ケルビンプローブ顕微鏡が予想以上の位置分解能を有することが判明した。本チームの目標である周期デザイン基板、およびソフトランディンググクラスターなどの人為的吸着構造の物性計測に有効な手段となる。

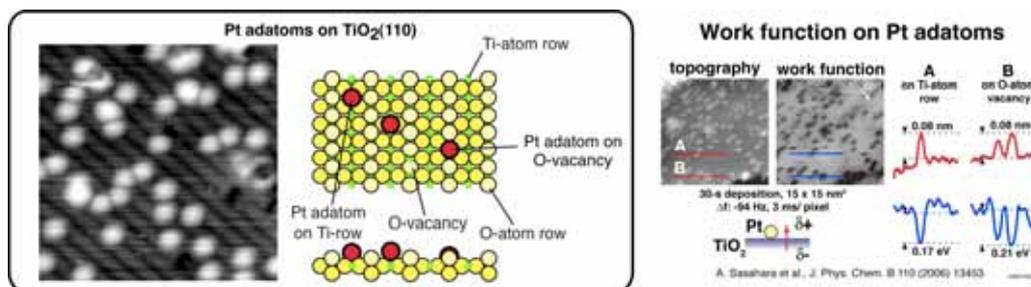


図 29．白金原子を蒸着した二酸化チタン表面のプローブ顕微鏡画像

（左図）非接触 AFM による凹凸像。画像サイズ 10×10 nm で左上から右下に等間隔で走る白線は二酸化チタン表面の酸素原子列である。白い点像で表された白金原子と酸素原子列の相対位置から白金原子の吸着位置がチタン原子列上と酸素原子欠陥上の二種類あることがわかった。表面構造のモデルをあわせて示す。（右図）ケルビンプローブ顕微鏡画像。凹凸像と局所仕事関数像から計測した断面図をあわせて示す。

### 3.2.3 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）

赤外光を用いる和周波分光法は、材料表面に存在する極微量物質の分子振動を、周囲の媒質の影響をうけることなく観測して、最表面の化学組成と分子構造を分析する唯一の分光分析法である。強い紫外可視プローブ光（振動数  $\nu_{\text{VIS}}$ ）と赤外プローブ光（振動数  $\nu_{\text{IR}}$ ）を試料に入射すると、和の周波数（ $\nu_{\text{SF}} = \nu_{\text{VIS}} + \nu_{\text{IR}}$ ）をもった光が表面から放出される。和周波光は反転対称性の破れた場（たとえば界面）でしか発生しない。光路中にある媒質（空気・水・材料自身など）は和周波光を生成しないので界面だけの情報を計測できる。

赤外光の振動数  $\nu_{\text{IR}}$  が表面に存在する分子の振動数と一致すると、共鳴効果によって和周波光の発生効率が增大する。 $\nu_{\text{IR}}$  を掃引しながら和周波光強度を記録すると、共鳴増大の強弱というかたちで界面分子の振動スペクトルが得られる（図 30 左）。この手法は米国の Y. R. Shen らによって発明され、日本では広瀬千秋らによって先導的な研究がなされた。現在では国内外の大学などにおいて広く利用されており、企業における R&D のツールとしても強いニーズがある。しかし、非線形光学過程を利用するために信号光の強

度が十分でない困難があった。我々は、マルチチャンネル化と電子共鳴の利用による信号増大（電子振動二重共鳴、図 30 右）を同時に採用した分光装置を世界で初めて開発して、信号強度を大幅に向上させることに成功した。さらに、可視プローブ波長を紫外域まで拡張することによって、二重共鳴測定の対象を芳香族性分子全般まで拡大した。

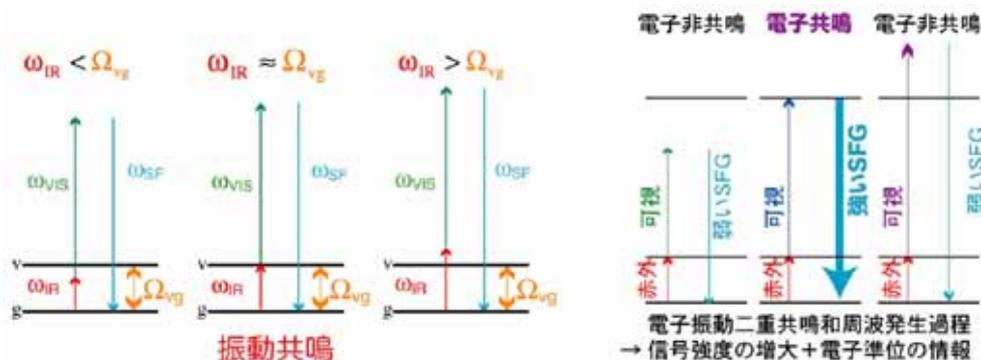


図 30 . 和周波発生による振動スペクトルの測定（左）と電子共鳴を利用した信号増強(右)の原理

研究を発足した時点において、和周波スペクトルの測定はシングルチャンネル方式で行われていた。この方式では、単色の可視と赤外のプローブ光を用い赤外プローブ波数を掃引して信号光の強度を記録する。我々は、広帯域化した赤外プローブと単色の可視プローブから広帯域和周波信号を発生させ、信号を分光器で空間上に分散しマルチチャンネル検出器で一度に測定するマルチチャンネル方式を導入した。この方式は、プローブ光の掃引なしにスペクトルが得られ、プローブレーザーのエネルギー変動がスペクトルの信号/雑音比を悪化させないという利点を有している。さらに、紫外可視プローブの波長可変範囲を 235-390、400、420-790 nm まで拡張して、紫外から可視のほぼ全領域をカバーし、ほとんどすべての有機化合物において電子状態共鳴を利用できる技術的基盤を確立した。

#### 製作した分光装置の概要

広帯域赤外プローブ光は、フェムト秒光パラメトリック増幅器のシグナル出力とアイドラー出力の差周波として得た（図 31）。1000 ~ 3800  $\text{cm}^{-1}$  の領域で波長可変であり、スペクトル幅は 200  $\text{cm}^{-1}$  である。波長可変狭帯域可視プローブ光は、再生増幅器のフェムト秒の基本波を、位相共役波間の倍波発生過程により、ピコ秒の狭帯域可視光に変換し、さらにピコ秒光パラメトリック増幅器で波長変換して、シグナル出力(470 ~ 800 nm)あるいはアイドラー出力の倍波(400 ~ 470 nm)として発生させた。シグナル出力の倍波を発生させることで波長 235 ~ 400 nm の波長可変紫外プローブ光を得た。こうして発生した波長可変紫外可視プローブのスペクトル幅は約 10  $\text{cm}^{-1}$  である。二種類のプローブ光を試料表面に集光して発生する広帯域和周波光は、低分散なプリズム分光器と高分散な回折格子を用いた主分光器を組み合わせた非対称ダブル分光器により分散し、マルチチャンネル検出器で一度に検出する。

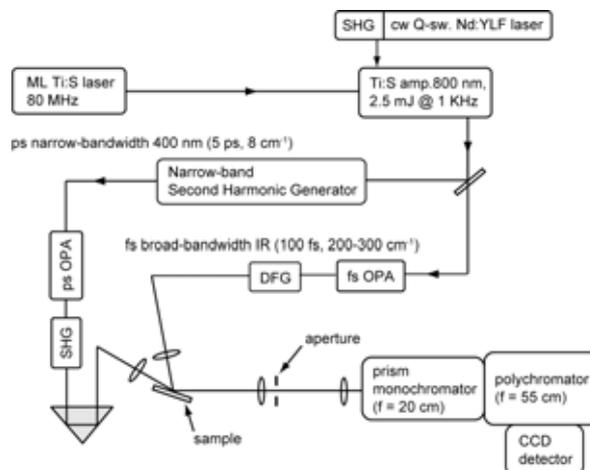


図 31 . マルチプレックス赤外-紫外可視和周波分光装置のブロック図

## 電子共鳴を利用した振動 SFG 信号の増大

末端にシアノターフェニル基のついたアルキルチオール分子（図 32 左）を金基板に固定した単分子膜を用いて、電子共鳴を利用することで和周波信号がどこまで増強されるのかを検討した。波長 334 nm の紫外プローブを用いて測定した和周波スペクトルを図 6 中に示す。シアノ基の伸縮振動バンド（ $2234\text{ cm}^{-1}$ ）に加えてターフェニル環の分子軸に平行な芳香族性 C=C 振動バンド（ $1609$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$ ）を検出した。 $1609\text{ cm}^{-1}$  バンドの強度を異なる波長の紫外可視プローブを用いて計測し、増強度を見積もった。バンド強度の平方根を信号光の波長に対してプロットした図 32 右から、SFG 信号波長が短波長になるに従って信号強度が増大していることがわかる。これは、ターフェニル環の電子吸収と和周波信号光の共鳴による増強（電子振動二重共鳴効果）である。電子共鳴によって  $(458)^2 \approx 20$  万倍の増強効果が明らかとなった。

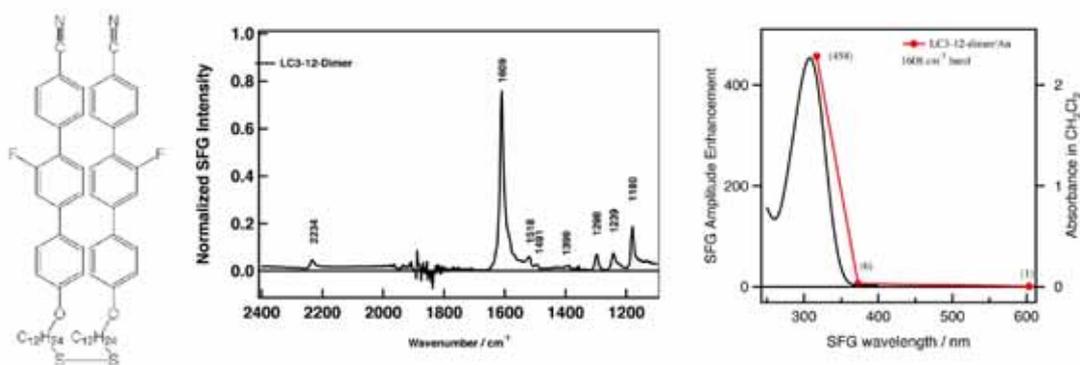


図 32. シアノターフェニルチオール単分子膜の和周波スペクトル

（左）分子構造、（中）単分子膜の和周波スペクトル、（右）単分子膜から放出される和周波光の紫外-可視プローブ波長依存性。 $1609\text{ cm}^{-1}$  バンドの強度を和周波光波長に対して赤でプロットした。シアノターフェニルチオールのジクロロメタン溶液の透過吸収スペクトルを黒線で示す。

## 電子振動二重共鳴和周波発生を利用した界面電子スペクトルの計測

二重共鳴効果を利用すれば、信号増強による測定感度向上ばかりでなく、和周波振動バンド強度の可視プローブ波長依存性を計測することによって界面の電子スペクトルを得られるはずである。これが実現すれば、振動バンドを選択することで特定の化合物を指定したうえで、界面の電子スペクトルを測定できる。透過吸収法による電子スペクトルが測定できない系に対して特に有効であると考えられる。たとえば、不透明基板上の単分子膜や金属電極と接合した分子薄膜などである。

この可能性を探るために、白金基板に FITC 色素 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ , 図 33 左) を吸着させて二重共鳴和周波スペクトルを測定した。FITC 分子は  $460\text{--}500\text{ nm}$  付近に電子吸収帯を持つ。6 種類の可視プローブの波長（ $430$ ,  $453$ ,  $480$ ,  $536$ ,  $557$ ,  $580\text{ nm}$ ）を選んで和周波スペクトルを測定した。図 33 中のスペクトルには  $1610\text{ cm}^{-1}$  および  $1640\text{ cm}^{-1}$  に振動バンドが確認できる。バンド強度およびバンド形がプローブ波長に依存して変化していることから、得られた信号が電子吸収による二重共鳴効果の影響を受けていることがわかる。スペクトルの定量解析から求めたバンド強度を信号光波長に対してプロットした図 33 右において、両バンドは異なる励起スペクトルを示した。

試料を塩基性溶液で洗浄すると  $1610\text{ cm}^{-1}$  バンドが消失し  $1640\text{ cm}^{-1}$  バンドの強度が増大したので、 $1610\text{ cm}^{-1}$  バンドを母体の FITC に、 $1640\text{ cm}^{-1}$  バンドを FITC の脱プロトン体に帰属した。図 33 において異なる波長依存性が認められた原因は、FITC と FITC 脱プロトン体の電子スペクトルが異なることにある。以上の結果から、電子振動二重共鳴和周波発生を利用することによって、界面選択的な電子分光が可能なことを実証できた。

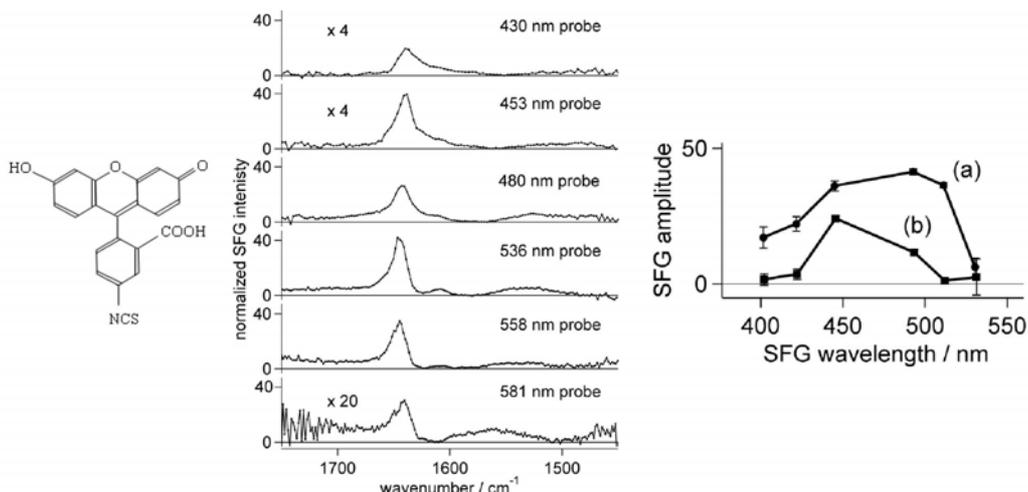


図 33. 白金表面に吸着した FITC 単分子膜の二重共鳴和周波スペクトル (左) FITC の分子構造、(中) 430-581 nm の紫外可視プローブ光を使って計測した和周波スペクトル、(右) 1610  $\text{cm}^{-1}$  バンド (a) と 1640  $\text{cm}^{-1}$  バンド (b) の強度を和周波光波長に対してプロットした図。

### シリコン基板上的アルキル鎖の構造解析(広島大 - 神戸大 - 阪大多田研 共同)

シリコン表面上に安定な共有結合によって固定された有機分子膜は、熱的にも化学的にもきわめて安定な単分子膜が、よく規定された平坦なシリコン基板の上に形成できることから注目されている。アルケン分子と水素終端した Si(111)面との熱反応による手法で作製したアルキル単分子膜 ( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n=10, 11, 12, 13, 18$ 、炭素数  $n$  の膜を  $C_n$  と表記する) を和周波分光法を用いて評価した。

$C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{18}$  のスペクトルを図 34 左に示す。どの分子膜のスペクトルにも強度が強い  $\text{CH}_3$  基の 3 本のバンド (2965、2938、2877  $\text{cm}^{-1}$ ) にくわえ強度の弱い  $\text{CH}_2$  基による 2 本のバンド (2914、2850  $\text{cm}^{-1}$ ) が観測された。 $\text{CH}_3$  基のバンド強度が炭素数の偶奇性によって著しく変化することが特徴的である。

$\text{CH}_2$  基による振動バンドが観測されたことは、膜中にゴーシュ部分をもつアルキル鎖が含まれることを示唆している。また  $\text{CH}_3$  基のバンド強度に偶奇性が観測されることは、 $\text{CH}_3$  基が炭素数の増加に伴い規則的に二種類の配向方向をとっていることを示している。このような偶奇性を発現できる構造として最も自然なものは、全トランス形である。

以上の考察からアルキル鎖は分子全体としては全トランス形をとるが、同時に局所的なゴーシュ構造を有することを実験的に明らかにした。Sieval らと Zhang らが同時期に発表した理論シミュレーション結果 (アルキル鎖は根元がねじれるがそれよりも先の部分は全トランス形、図 34 右) と一致した。本研究項目は当領域田中一義チーム多田博グループとの共同研究であり、当該単分子膜上へ遷移金属クラスターをソフトランディングさせる研究協力へ発展した。

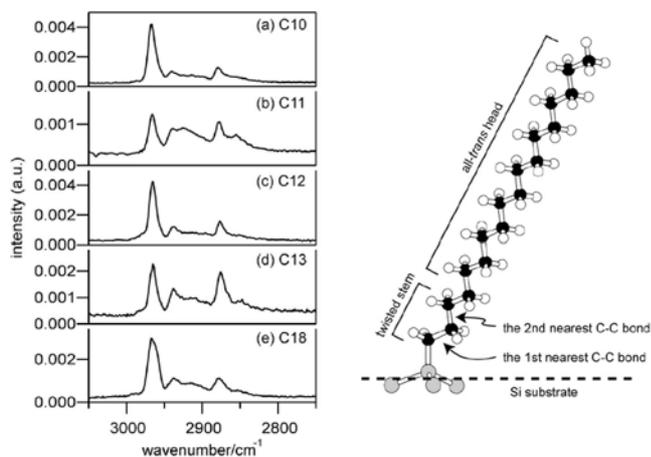


図 34. Si(111) 上のアルキル ( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n=10, 11, 12, 13, 18$ ) 単分子膜の和周波スペクトル (左) と分子構造 (右)。

### 3.2.4 四次ラマン分光法の開拓と埋没界面への応用 (神戸大内)

デザイン基板の分子構造やエネルギー緩和過程を計測する新手法として界面選択性をもつ非線形ラマン分光法(四次ラマン分光法)の開拓を進めた。前節にのべた和周波発生によって振動スペクトルを観測するには十分な強度の赤外光を界面に照射しなければならない。赤外光を吸収する媒質に埋没した界面を計測するにはプリズムによる背面入射などの工夫が必要である。しかも、金属-有機分子クラスターの呼吸振動(クラスター全体が拡張収縮する振動モード)のような低波数大振幅振動を観測するには自由電子レーザー施設による大強度遠赤外光を要する。

振動状態を励起する光学過程を赤外共鳴からラマン共鳴に切り替え、しかも光学次数を偶数に設定することができれば、赤外光を用いない界面振動分光が可能になり、種々の制約から自由になる。GaAs 結晶の格子振動(コヒーレントフォノン)をこのような方法で計測できることはChangらが1997年に示した。我々は、有機分子で修飾した周期デザイン基板などを観測するために、励起光の波長可変性を賦与した分光装置を開発した。これまでに気体-液体界面【世界初】、気体-固体界面、液体-液体界面【世界初】、固体-液体界面【世界初】の計測に成功した。これらの成果によって、四次ラマン分光法は媒質に埋没した界面の分析に有効な手法として認知され注目を集めている。欧州を代表する物理化学誌である Phys. Chem. Chem. Phys. から依頼を受けて本研究の成果をまとめた総説論文を執筆した。

#### 励起波長可変な分光装置の製作

四次ラマン分光法は(1)数十フェムト秒の時間幅をもつ超短光パルスを用いてラマン励起した振動コヒーレンスを(2)プローブ光の第二高調波に現れる量子ビートとして検出する分光法である。ポンプ-プローブ過程全体の次数が偶数となる光学遷移を選んだことによって反転対称が破れた界面近傍だけを観測できる。本手法で使用するポンプ光・プローブ光・信号光は近赤外-可視-紫外光であり赤外光を必要としない(図35)。

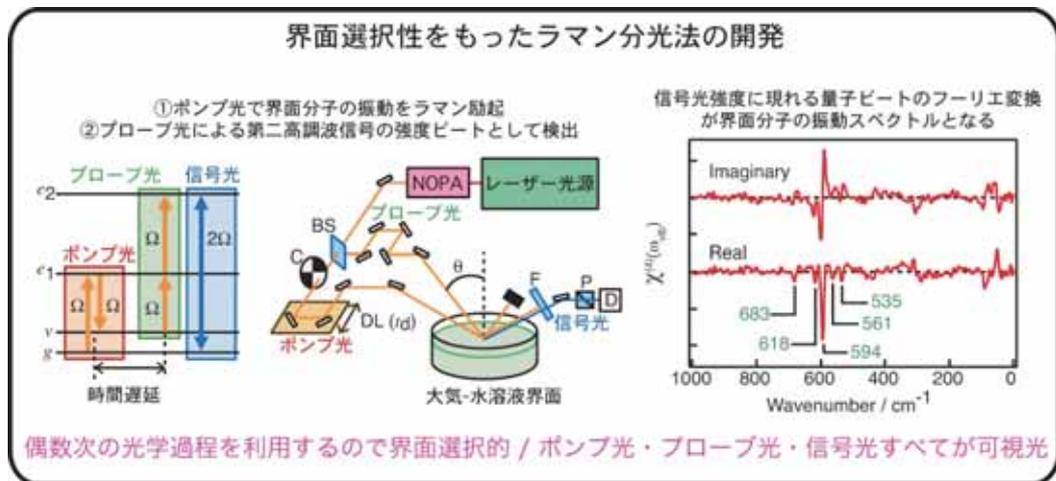


図 35 . 四次ラマン分光法の原理と実験装置

チタンサファイア再生増幅器の出力(波長 800 nm, 時間幅 90 fs)を非同軸光パラメトリック増幅器で時間幅およそ 20 fs に圧縮するとともに 500-750 nm の範囲で波長を可変化してポンプ光およびプローブ光として用いる。ポンプ光とプローブ光を入射した界面から位相整合条件を満たす方向にビーム状に放出される第二高調波を光電管で検出する。電子状態共鳴を利用して信号を増強するためには、測定対象にあわせて波長を変化させる必要がある。従来の分光装置はすべて波長固定であり、光源波長にあわせて測定対象を選ばざるをえなかった。測定対象にあわせて光波長を選べる分光器を作成したことによって、質的な進歩をもたらすことができた。

## 気体-液体界面の計測

500-700 nm に吸収バンドをもつオキサジン色素の水溶液表面を大気中で計測した結果を図 36 に示す。水溶液の表面には (a) のような配向で色素分子が整列し、第二高調波を効率よく発生することがこれまでの研究からわかっている。水溶液表面に波長 630 nm のポンプ光とプローブ光を入射し、表面から放出されるプローブ光の第二高調波強度をポンプ-プローブ遅延時間に対してプロットした図が (b) である。ポンプ光によって多くの色素分子が基底状態から電子励起状態に遷移する。遅延時間 0 における第二高調波強度の減衰と数ピコ秒にわたる復元は基底状態にある分子数変化を反映している。この非振動成分のうえに四次電場による強度振動が重なっている。非振動成分を差し引いた振動成分を (c) に示す。周期 0.1 ps 以下の振動が 3 ps にわたって明瞭に捉えられている。これをフーリエ変換した波数スペクトルを (d) に示す。実数成分にあらわれた 5 本のバンドは水溶液表面に存在する色素分子の振動バンドである。実数成分ピークが負の方向を向き、虚数成分の対応する波数に微分型の応答があることから、ポンプ光によって遅延時間 0 において最大振幅をもつように分子内振動モードが励起されたことがわかる。

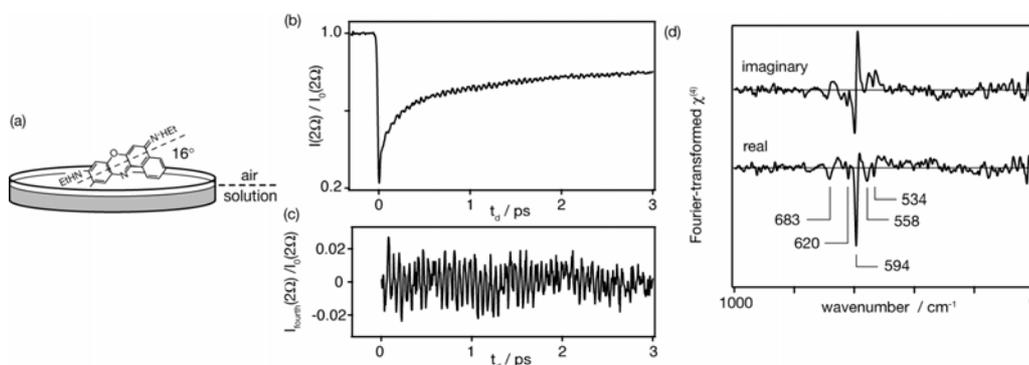


図 36 . オキサジン水溶液と大気界面の四次ラマンスペクトル

(a) オキサジンの分子構造と水溶液表面での配向、(b) 第二高調波強度、  
(c) 第二高調波強度の振動成分、(d) 振動成分のフーリエ変換スペクトル。

## 液体-液体界面の計測

前節で述べたオキサジン水溶液を厚さ 0.2 mm のヘキサデカン層で覆って作成したヘキサデカン-水溶液界面を計測した。ヘキサデカン層が入射光パルスに群速度分散を引き起こすため、界面上で時間幅が最小となるよう調整して測定した。液体-液体界面においても大気-液体界面に比べて遜色のない強度の信号が得られた。

## 気体-固体界面の計測

3.1.1 でランタン-シクロオクタテトラエンクラスターをランディングさせた分子修飾基板を四次ラマン分光法で計測した。ルチル型二酸化チタンの単結晶を真空中で加熱して原子レベルで平坦な (110) 結晶面を作り、トリメチル酢酸蒸気に露出してトリメチル酢酸アニオン (TMA) 単分子膜で被覆した。この TMA 被覆表面は、図 37 (a) に示すように疎水性が高い  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  官能基によって稠密に覆われているため、水などの不純物吸着を防ぐことが期待できる。

波長 630 nm のポンプ-プローブ光を用いて測定した第二高調波強度を (b) に示す。結晶内の電子励起と緩和に対応する非振動成分を差し引いた振動成分 (c) は遅延時間と共に急速に減衰し 1 ps で検出限界以下となった。色素水溶液においては 3 ps を越えて振動が継続したことに比べ、固体中の位相緩和が早いためである。

強度振動 (c) をフーリエ変換したスペクトル (d) にあらわれた 4 本のバンドのうち 826、444、180  $\text{cm}^{-1}$  は対応する格子振動モードがバルク結晶で確認されている。357  $\text{cm}^{-1}$  バンドは表面光学フォノンと波数が一致する。ソフトランディングを支援するために吸

着させたトリメチル酢酸アニオンに起因する振動バンドは観測されなかった。より大きな非線形光学感受率をもつ化合物である *p*-ニトロ安息香酸を吸着させた表面の測定を現在進めており 3 nm<sup>-2</sup> の数密度で吸着した分子の振動バンドを検知できるとの感触を得ている。

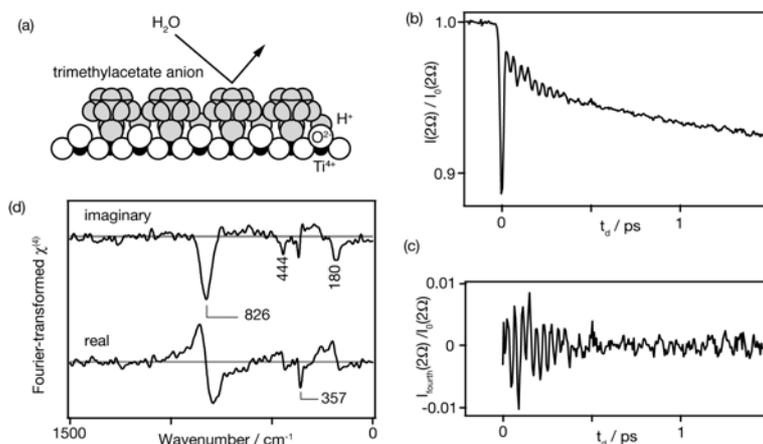


図 37 . オキサジン水溶液と大気界面の四次ラマンスペクトル  
 (a)オキサジンの分子構造と水溶液表面での配向、(b)第二高調波強度、(c)第二高調波強度の振動成分、(d) 振動成分のフーリエ変換スペクトル。

### 3.2.5 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)

これまで述べた表面解析技術を併用してデザイン基板を解析する可能性を実証するために、色素分子を吸着させた二酸化チタン基板を走査トンネル顕微鏡 (STM) と二重共鳴和周波分光で解析した。色素分子膜で被覆した二酸化チタン薄膜は、色素増感太陽電池として実用化をめざす開発研究が活発に行われているが、色素分子と酸化物結晶との化学結合形態が光励起電子移動に及ぼす影響は明らかになっていない。

一般に色素分子は大きな分子量をもち熱安定性が不十分なため、真空槽のなかで蒸着することが難しい。そこで、真空中で作成した二酸化チタン結晶面をトリメチル酢酸アニオン単分子膜で被覆保護したうえで大気中にとりだし、モデル色素であるレチノール酸のアセトン溶液に浸漬した。トリメチル酢酸と同様にカルボン酸部位 (-COOH) をもつレチノール酸は、トリメチル酢酸アニオンを追い出して (交換して) 自らが二酸化チタンに吸着する。このようにして作成したレチノール酸被覆表面を顕微鏡観察したところ、図 38 中央に示すように均一な大きさをもつ単一分子サイズの吸着物が多数存在し、交換吸着したレチノール酸アニオンに帰属できた。

レチノール酸アニオンの電子状態遷移に共鳴させるように励起波長を選択して計測した和周波スペクトルを図 38 右に示す。1600-1400 cm<sup>-1</sup> の波数領域に共役 C=C 結合と COO 対象伸縮振動

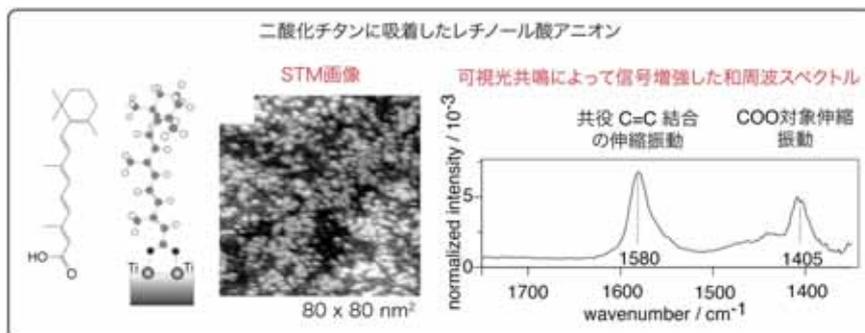


図 38 . 二酸化チタンに吸着したレチノール酸アニオンの複合解析

COO 部位の伸縮振動バンドを明瞭に識別できた。これらの振動バンドは非共鳴の和周波分光においては強度不足で検出しにくいバンドであり、共鳴増強の利用によって和周波スペクトルの計測が格段に進歩したことをあらわしている。

## (2)研究成果の今後期待される効果

3.2.1 で示した遷移金属と有機分子から構成されるクラスターを固体表面にランディングさせて走査プローブ顕微鏡で観測できた意義は大きい。金属原子だけからなる「硬い」クラスターを真空蒸着して観察した例はあるが、金属原子に有機分子が結合した「壊れやすい」クラスターをソフトランディングさせ、精密に解析する端緒となる。3.2.2 で示したように、ケルビンプローブ顕微鏡による局所仕事関数の計測分解能が単一原子レベルまで到達したことは、高度にデザインした表面とランディングしたクラスターを、単純な凹凸にとどまらず、物性分析していく可能性を拓いた成果である。これらの成果を総合して、気相反応を利用した物質合成と、それを固体表面に固定化することによる機能探索という研究の方向性を示すことができた。

3.2.3 と 3.2.4 で述べた界面選択性を有する光学分光技術の革新は今後の界面研究に大きな波及効果をもつ。表面界面が機能を発揮する環境は真空ではない。界面をはさむ両側の媒質から物質やエネルギーを受け取り、他の形態に変換して送りだすことが界面機能の本質である。媒質に埋没した界面 (buried interfaces) を分子論的に理解することが新世代の表面界面科学に求められている。にもかかわらず埋没界面を原子分子レベルで計測評価する実験手段は限られている。媒質内部まで到達するプローブは透過性に優れていなければならず、界面選択的な分析と本質的に相容れないからである。媒質透過性と界面選択性を両立する手段のひとつが偶数次の非線形光学効果を利用した光学分光である。和周波分光法は光学次数を偶数に設定することで界面選択性を賦与した赤外分光法であり、四次ラマンは界面選択的なラマン分光である。両者を相補的に活用することで、電極や生体膜などの埋没界面の研究が進展することが期待できる。さらに 3.2.5 で述べたように走査プローブ顕微鏡を併用することで表面構造の均一性を確かめながら分光計測を進めることができる。

これらすべての成果をもとに主張したいことは、気相合成クラスターが代表する精緻な素構造を構成要素とし、しかも、物質やエネルギーの入出力が可能な埋没界面を人為的に構築し解析することが、今後 20 年にわたる界面研究のベクトルであり、それを可能にする要素技術が提示できたことである。

### 3.3 磁性評価・表面ナノ構造創成グループ

(米国アルゴン国立研究所 Mark B. Knickelbein, シカゴ大学 Steven J. Sibener)

#### (1) 研究実施内容及び成果

#### 3.3.1 金属クラスター骨格の磁性と電子物性 (アルゴン内)

遷移金属のうちコバルト金属のクラスターの磁性評価を、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ー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 39)。一方、コバルト原子が 2 - 4 原子のクラスターでは、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ー種であることがわかった。(J. Chem. Phys. (2006))

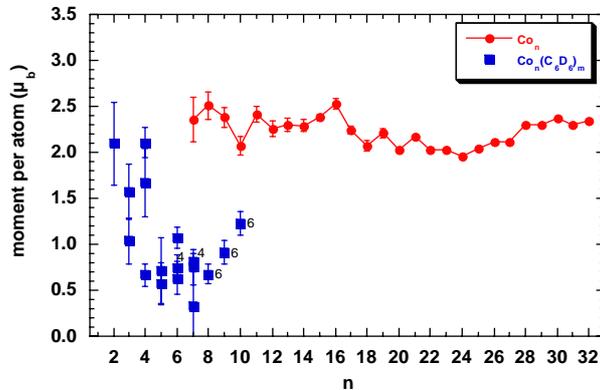


図 39 . コバルトクラスターとベンゼンが配位したコバルトクラスターの磁気モーメント (数字はベンゼン分子数)

また、クラスターの構造の動的挙動

を明らかにするために、遷移金属のうちロジウム金属 (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なった。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、 $Rh_7$  では  $0.24 D$  の双極子モーメントを有することがわかった。また、 $Rh_{10}$  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。

#### 3.3.2 合金クラスターの磁気特性の解明 (アルゴン内)

不均一磁場偏向測定の実用系を広げるため、複数の遷移金属元素を混ぜ合わせた合金

クラスターの測定を行なった。

取り上げた合金クラスターはコバルト - マンガンで、総原子数 11 - 28 原子の範囲の合金クラスター (Mn 組成比 36-44%) について磁気特性を評価した。その結果、Co-Mn 合金クラスターは超常磁性の振る舞いを示し、その磁気モーメントの大きさは図 40 に示したように、総原子数一定で比較すると、純コバルトクラスターに比べてマンガン原子を  $\Gamma$  混合した方が、磁気モーメントの大きさは増加する傾向があることがわかった。バルクの Co-Mn 合金は、長距離磁気秩序を示さずほぼ 0 の

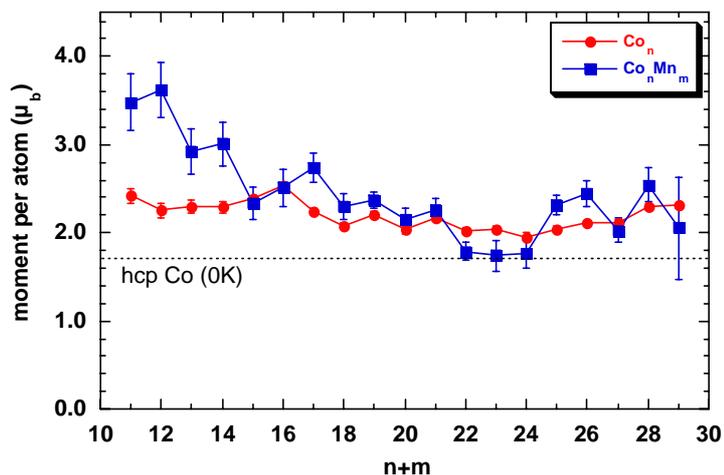


図 40 . 純 Co クラスター (赤丸) と Co-Mn 合金クラスター (青四角) の 1 原子あたりの磁気モーメント 破線はバルクの Co 金属 (hcp) の磁気モーメント (局所) 磁気モーメントしかもたないことと比べると、Co-Mn 合金クラスターでの磁性発現はクラスター特有の電子状態に起因していると考えられる。詳細な理論的解析によってクラスターとバルクの差異が明確にする必要がある。(Phys. Rev. B (2007))

### 3.3.3 希土類化合物の磁気特性の解明 (アルゴンヌ内)

$C_{60}$  をはじめとする中空ケージ構造のフラレンは、その発見当初から人体への直接投与の難しい治療薬や放射線造影剤のデリバリーカプセルとして期待されていた。実際、 $C_{80}$  に内包された窒化ガドリニウム  $Gd_3N$  ( $Gd_3N@C_{80}$ ) は、極めて優れた核磁気共鳴画像法 (MRI) の造影剤であることが明らかにされている。この化合物の医学応用は急速に進展しているものの、分子自体の基礎的物性はほとんど明らかにされていないのが現状である。

最近、 $Gd_3N@C_{80}$  の分子磁性について実験的理論的検証が進み、米国 Virginia Commonwealth 大学の Shiv Khanna 教授らの密度汎関数計算によると、 $Gd_3N@C_{80}$  には2つの構造異性体が存在することが報告されている。その計算によると、一方の異性体は  $14 \mu_B$  であり、他方は  $21 \mu_B$  である (図 41)。そこで、 $C_{80}$  のない  $Gd_3N$  単体の磁場偏向測定を行なった。得られた磁気モーメントは  $17 \pm 2 \mu_B$  で、理論計算で予測される2つの構造体の中間の値となった。この結果から、 $Gd_3N$  はもともと大きな磁気モーメントを持っており、 $C_{80}$  内に内包されてもその大きさがあまり変わらないことがわかった。この大きな磁気モーメントはプロトン緩和速度を加速する効果があるので、 $Gd_3N$  の化合物が MRI 造影剤としての有効であることを、分子レベルから実証できた成果である。(Phys. Rev. B (2007))

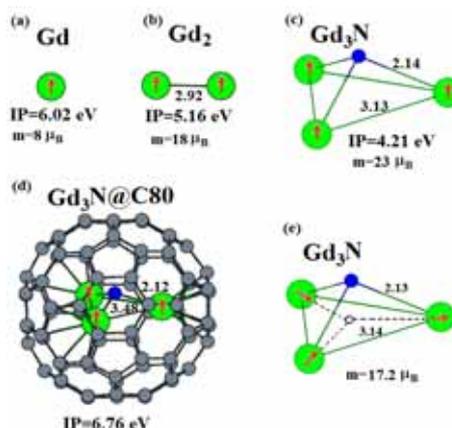


図 41. 理論計算で得られた  $Gd_3N$  および  $Gd_3N@C_{80}$  の構造と磁気モーメント

### 3.3.4 ソフトランディング基板の極低温 STM 観測 (シカゴ大内)

極低温 STM 装置を用いて、金基板上に真空蒸着によって生成させた自己組織化膜の STM 像を測定し、 $C_{10}$  のアルカンチオール分子では、低被覆率の時には2量化した周期構造をとることを明らかにした。今後、有機金属クラスターの自己組織化膜上への固定を、アルゴンヌ国立研と進めて STM 観測を進める上での有用な装置開発が進められた。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 - 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 42)。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。

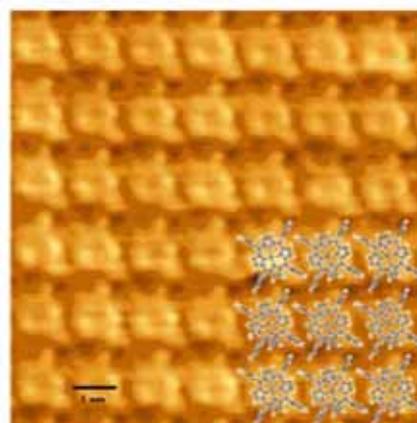


図 42. 金 (Au(111)) 上のテトラフェニル - ニッケルポルフィリン分子の STM 像

### 3.3.5 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 (シカゴ大内)

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、図 43 のような AFM 像で示されるナノ構造表面 [poly(styrene-block-methylmethacrylate): (PS-b-PMMA)] が形成された。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期待される。以下

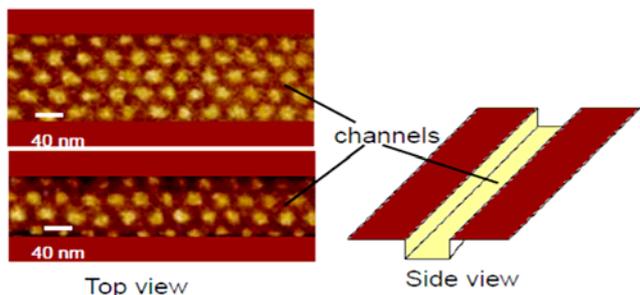
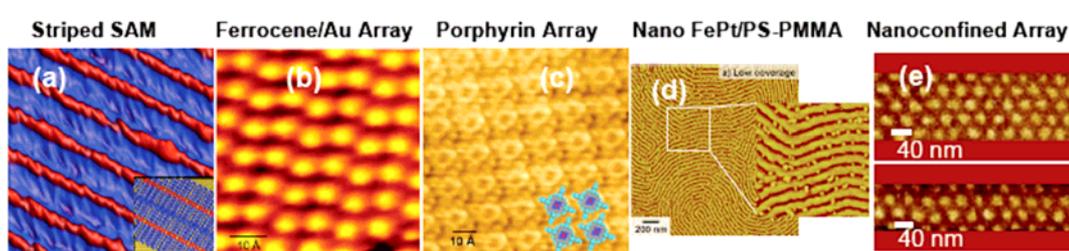


図 43 . poly(styrene-block-methylmethacrylate) の AFM 像

下の画像は、自己組織化させた有機分子ならびに有機金属分子の薄膜における、さまざまなナノ構造体の STM ならびに、AFM 像を示した。これらは、ナノデザイン制御のナノ構造薄膜として、有用な基板になると期待される。



## (2) 研究成果の今後期待される効果

これまでの一連の研究から金属クラスターや有機金属クラスターが、従来の物質には見られない新規な、また将来の実用化につながる磁氣的性質を持つことが明らかになった。次の段階では、これらを機能単位として表面上に制御性よく配列させる手法が大切で、本研究で扱ってきた自己組織化膜の利用は、今後益々有用な固定化法として利用されると期待される。このプロジェクトでの知見を基礎に、表面科学的手法が一層高度化すれば、現行の磁気記憶媒体に比べて格段に高密度の磁気記憶材料として利用される可能性が極めて高いことが実証できたと考えている。

中でもリソグラフィー描画法とポリマー分子の自己組織化との組み合わせは、トップダウンとボトムアップの両アプローチを融合した新しい手法の可能性を提示している。機能をもつナノ構造を大規模スケールで系統的に作成する上で、この融合手法はその重要性が高まるものと期待される。本プロジェクトで具体的に手がけた研究手法では、ナノスケールで描画された表面に高分子膜を自己組織化したナノ構造表面に、強磁性を示す鉄 - 白金ナノ粒子を分散させる方法論が、融合手法の一例である。

磁性、光学応答、電子物性、化学反応性の点で一層優れた材料を創成することは、現代のナノサイエンスの中心課題であり続けている。本プロジェクトは、国際共同研究として、物理化学、表面科学、高分子科学の融合をもたらした貴重なプログラムであると位置づけられるが、分子レベルの理解を共有しながら多様な研究者が力を合わせることで、材料化への道筋を具体化することを、本プロジェクトは実証したものと考えている。

## 4 研究参加者

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)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
中嶋 敦	慶應義塾大学理 工学部	教授	成果の取りまとめと研究 の総括	H14,11 ~ H20,3
三井 正明	慶應義塾大学理 工学部	助手	ソフトランディング実験 の遂行	H14,11 ~ H19,9
堀本 訓子	日本学術振興会	PD(慶應義塾大 学訪問研究員)	クラスター蒸着基板の 光応答特性の評価	H14,11 ~ H17,3
Huh, Seung-Hun	文部科学省 21 世 紀 COE	PD(慶應義塾大 学 PD)	クラスター蒸着基板の 磁気特性の評価	H15,4 ~ H17.3
	慶應義塾大学理 工学部	CREST 研究員(慶 應義塾大学訪問 研究員)		H17.4 ~ H17.8
宮島 謙	慶應義塾大学理 工学部	D3(日本学術振興 会 DC)	気相クラスター実験の 遂行	H14,11 ~ H.15.3
	慶應義塾大学理 工学部	CREST 研究補助 員	2光子光電子分光装置 の設計、製作	H15,4 ~ H15,6
	慶應義塾大学理 工学部	助手	2光子光電子分光装置 の設計、製作	H15,6 ~ H18,3
	慶應義塾大学理 工学部	CREST 研究員	2光子光電子分光装置 の設計、製作	H18,4 ~ H18,11
小安喜一郎	慶應義塾大学理 工学部	D2,D3(日本学術 振興会 DC2 DC3)	ソフトランディング実験 の遂行	H14,11 ~ H18.3
井上健一郎	慶應義塾大学理 工学部	M2	ソフトランディング実験 の遂行	H14,11 ~ H16.3
小久保慎介	慶應義塾大学理 工学部	M2	気相クラスター実験の 遂行	H14,11 ~ H16.3
鈴木淳一	慶應義塾大学理 工学部	M2	気相クラスター実験の 遂行	H14,11 ~ H16.3
土居真吾	慶應義塾大学理 工学部	D1(文部科学省 21 世紀 COE - RA)	ソフトランディング実験 の遂行	H14,11 ~ H17.3
安藤直人	慶應義塾大学理 工学部	D1,D2,D3(文部科 学省 21 世紀 COE - RA、日本学術 振興会特別研究 員 DC2)	気相クラスター実験の 遂行	H14,11 ~ H20,3
岡田英嗣	慶應義塾大学理 工学部	M2	気相クラスター実験の 遂行	H14,11 ~ H17.3
直野泰知	慶應義塾大学理 工学部	M2	ソフトランディング実験 の遂行	H14,11 ~ H17.3
阿久津稔	慶應義塾大学理 工学部	M2	ソフトランディング実験 の遂行	H15,4 ~ H18.3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
石川延明	慶應義塾大学理工学部	M2	気相クラスター実験の遂行	H15,4～H18.3
加賀美宏幸	慶應義塾大学理工学部	学部4年	気相クラスター実験の遂行	H15,4～H16.3
長岡修平	慶應義塾大学理工学部	M2,D1,D2(日本学術振興会特別研究員 DC1)	ソフトランディング実験の遂行	H15,4～H20,3
細谷夏樹	慶應義塾大学理工学部	M2,D1,D2	ソフトランディング実験の遂行	H15,4～H20,3
松本由生乃	慶應義塾大学理工学部	M2	気相クラスター実験の遂行	H15,4～H18.3
跡部純子	慶應義塾大学理工学部	M1,M2	ソフトランディング実験の遂行	H16,4～H19.3
川端小百合	慶應義塾大学理工学部	M1,M2	気相クラスター実験の遂行	H16,4～H19.3
田口洋介	慶應義塾大学理工学部	M1,M2	気相クラスター実験の遂行	H16,4～H19.3
中村恒幸	慶應義塾大学理工学部	M1,M2,D1(日本学術振興会特別研究員 DC1)	ソフトランディング実験の遂行	H16,4～H20,3
松本剛士	慶應義塾大学理工学部	M1,M2	ソフトランディング実験の遂行	H16,4～H19.3
矢田啓蔵	慶應義塾大学理工学部	M1,M2	気相クラスター実験の遂行	H16,4～H19.3
古瀬駿介	慶應義塾大学理工学部	B4, M1 M2	気相クラスター実験の遂行	H17,4～H20,3
畑中洋亮	慶應義塾大学理工学部	学部4年	ソフトランディング実験の遂行	H17,4～H.18.3
皆川千尋	慶應義塾大学理工学部	学部4年	ソフトランディング実験の遂行	H17,4～H19,3
石原良太	慶應義塾大学理工学部	B4,M1	気相クラスター実験の遂行	H18,4～H20,3
池本佳織	慶應義塾大学理工学部	B4,M1	ソフトランディング実験の遂行	H18,4～H20,3
石橋和樹	慶應義塾大学理工学部	学部4年	ソフトランディング実験の遂行	H18,4～H19,3
北出雄平	慶應義塾大学理工学部	B4,M1	気相クラスター実験の遂行	H18,4～H20,3
杉山彰教	慶應義塾大学理工学部	B4	ソフトランディング実験の遂行	H19,4～H20,3
辻享志	慶應義塾大学理工学部	B4	気相クラスター実験の遂行	H19,4～H20,3
平田直之	慶應義塾大学理工学部	B4	気相クラスター実験の遂行	H19,4～H20,3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
藤田 朋子	慶應義塾大学理工学部	非常勤事務員 チーム事務員	経理のおよび庶務的業務	H14.11 ~ H14.12 H15.1 ~ H15.8
薩摩 美保	慶應義塾大学理工学部	チーム事務員	経理のおよび庶務的業務	H15.9 ~ H18.4
小林 知美	慶應義塾大学理工学部	チーム事務員	経理のおよび庶務的業務	H18.5 ~ H20.3
宗像 利明	理化学研究所 大阪大学	副主任研究員 教授	修飾基板の作成評価と 成果の総括	H16.4 ~ H16.9 H16.9 ~ H20.3
園田 康幸	理化学研究所	博士研究員(理研 基礎特別研究員)	2光子光電子分光	H16.4 ~ H18.3
杉山 武晴	理化学研究所	博士研究員(理研 基礎特別研究員)	顕微光電子分光	H16.4 ~ H18.3
山田 剛司	大阪大学	助手	薄膜の電子状態と表面 構造研究の遂行	H.18.10 ~ H20.3
山本 勇	千葉大学	D2,D3(大阪大学 への依託学生)	光電子放射放射顕微 測定	H18.4 ~ H20.3
渋谷 昌弘	大阪大学	M2,D1	2光子光電子分光	H18.4 ~ H20.3
岡崎 敏宏	大阪大学	M1,M2	2光子光電子分光	H18.4 ~ H20.3
中西 昂介	大阪大学	M1,M2	2光子光電子分光	H18.4 ~ H20.3
野中 聡洋	大阪大学	M1,M2	顕微光電子分光	H18.4 ~ H20.3
松浦 伸志	大阪大学	M1,M2	光電子放射放射顕微 測定	H18.4 ~ H20.3
三賀森 雅和	大阪大学	M1,M2	顕微光電子分光	H18.4 ~ H20.3
村上 健	大阪大学	M1	2光子光電子分光	H19.4 ~ H20.3
山本 亮太	大阪大学	M1	顕微光電子分光	H19.4 ~ H20.3

研究グループ名: 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)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
大西 洋	KAST KAST 神戸大学	研究室長 研究員 教授	修飾基板の作成評価と 成果の総括	H14.11 ~ H16.3 H16.4 ~ H16.5 H16.5 ~ H20.3
石橋孝章	KAST	副室長	修飾基板の和周波分 光	H14.11 ~ H16.3
上塚 洋	KAST	研究員	修飾酸化物基板の作 成	H14.11 ~ H16.3

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
笹原 亮	KAST	研究員	修飾基板の顕微鏡観察	H14,11 ~ H16.3
山方 啓	KAST	研究員	修飾基板の赤外分光	H14,11 ~ H16.3
藤芳 暁	KAST	研究員	和周波分光の波数拡張	H15,4 ~ H16,3
	神戸大学	CREST 研究員	修飾基板の四次ラマン分光	H16,4 ~ H16.11
Chi Lun Pang	神戸大学	JSPS 研究員(海外特別研究員)	修飾基板の顕微鏡観察	H16,4 ~ H17.10
野本知理	科学技術振興機構	CREST 博士研究員	修飾基板の四次ラマン分光	H17.4 ~ H20,3
松原健二	神戸大学	M1	修飾基板の顕微鏡観察	H17.4 ~ H18.3
池田俊達	神戸大学	M2	修飾基板の赤外分光	H17.4 ~ H18.3
池田昌稔	神戸大学	M1,M2	修飾基板の顕微鏡観察	H17.4 ~ H19.3
稗圃久美子	神戸大学	B4,M1,M2	修飾基板の作成と顕微鏡観察	H17.4 ~ H20,3
安尾真明	神戸大学	B4,M1,M2	修飾基板の作成と顕微鏡観察	H17.4 ~ H20,3
丸山規司	神戸大学	B4,M1	修飾基板の作成と赤外分光	H18.4 ~ H20,3
武内奈穂	神戸大学	B4,M1	修飾基板の作成と電子状態分光	H18.4 ~ H20,3
藤尾慶太	神戸大学	D3	修飾基板の作成と顕微鏡観察	H19.4 ~ H20,3
橘田晃宜	神戸大学	B4	修飾基板の作成と顕微鏡観察	H19.4 ~ H20,3
片岡涼美	神戸大学	B4	修飾基板の作成と顕微鏡観察	H19.4 ~ H20,3
石橋孝章	KAST 広島大学	副室長 助教授	修飾基板の和周波分光	H14,11 ~ H16.3 H16.4 ~ H20,3
未益 匠	広島大学	M1,M2	修飾基板の和周波分光	H17.4 ~ H19.3
前田 俊樹	広島大学	M1,M2,D1	修飾基板の和周波分光	H17.4 ~ H20,3
前田 晃宏	広島大学	M1,M2	修飾基板の和周波分光	H17.4 ~ H20,3
中山 和之	広島大学	B4	修飾基板の和周波分光	H18.4 ~ H19.3
小田 成範	広島大学	B4	修飾基板の和周波分光	H19.4 ~ H20,3
柳瀬 泰樹	広島大学	B4	修飾基板の和周波分光	H19.4 ~ H20,3

**磁性評価グループ (米国アルゴンヌ研究所・シカゴ大学)**

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
Knickelbein, Mark B.	米国アルゴンヌ国立研究所	研究員	クラスターの磁性測定と成果の総括	H14,11 ~ H20,3
Ballentine, Greg	米国アルゴンヌ国立研究所	博士研究員 (CREST 研究員 H16,5 ~ H.18.1)	蒸着クラスターの磁気円偏光二色性を用いた磁性評価	H14,11 ~ H18.1
Sibener, Steve	シカゴ大学	教授	蒸着基板の調製、評価	H16,5 ~ H20,3
Nicholson, Kenneth T.	シカゴ大学	CREST 研究員	蒸着基板の調製、評価	H16,5 ~ H20,3

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Annabella Selloni (プリンストン大学 化学科 教授)	科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業のナノバーチャルラボの複数の研究課題を横断して、国際シンポジウム「ナノスケール表面デザイン基板の創成とその電子物性および触媒活性」で講演を行なうため。	慶應義塾大学 理工学部	2005年9月23 日から27日
Hans-Joachim Freund (マックスプランク・フリッ ツハーバー研究所 教授)	同上	慶應義塾大学 理工学部	2005年9月24、 25日

## 6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 2 件、国際誌 62 件)

### 原著論文発表 国際

Taka-aki Ishibashi, Masato Ara, Hirokazu Tada, and Hiroshi Onishi; Molecular Conformation of n-alkyl Monolayers Covalently Bonded to Si(111) Probed by Infrared-visible Sum-frequency Spectroscopy; *Chemical Physics Letters*, Vol.367, pp. 376-381 (2003); 20030106; 160601055

Ken Miyajima, Eiji Okada, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya; The Electronic Structures of Terbium-Phthalocyanine Sandwich Clusters; *Chemistry Letters*, Vol.32, No.3, P.280-281 (2003); 20030300; 160602001

Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, and Hiroshi Onishi; Chemical Identification of Carboxylate Surfactants with One-Fluorine-Atom Sensitivity Achieved by Noncontact Atomic Force Microscopy; *Langmuir*, Vol.19, No.18, P.7474-7477 (2003); 20030715; 160601008

Hiroshi Uetsuka, Taka-aki Ishibashi, Akira Sasahara, and Hiroshi Onishi; Chemical recognition at an atomically flat surface of metal oxide; *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107, No.37, P.9939-9942 (2003); 20030821; 160601009

Masakaki Mitsui, Naoto Ando, Shinsuke Kokubo, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya; Coexistence of Solvated Electrons and Solvent Valence Anions in Negatively Charged Acetonitrile Clusters, (CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=10-100); *Physical Review Letters*, Vol.91, No.15, 153002 1-4 (2003); 20031010; 160602024

Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; The Dependence of Scanning Tunneling Microscope Topography of Carbocylates on Theirs Terminal Groups; *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107, No.50, P.13925-13928 (2003); 20031118; 160601015

Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Time-domain Raman measurement of molecular submonolayers by time-resolved reflection spectroscopy; *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, No.5, P.1525-1528 (2004); 20040109Web; 160601017

Masato Ara, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, and Hirokazu Tada; Non-contact atomic force microscopy using silicon cantilevers covered with organic monolayers via silicon-carbon covalent bonds; *Nanotechnology*, Vol.15, P.S65-S68 (2004); 20040113; 160601018

Seung H. Huh, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya; Fabrication of Ferromagnetic Nano-cluster Rods by Magnetic Trapping; *Journal of Applied Physics*, Vol.95, No.5, P.2732-2736 (2004); 20040301; 160602027

Seung H. Huh, and Atsushi Nakajima; Magnetic Trapping of CocoreCoOshell Nanoparticles Produced by Gas Phase Reaction; *Chemistry Letters*, Vol.33, No.4, P.428 (2004); 20040400; 160602046

Naoto Ando, Shinsuke Kokubo, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Photoelectron spectroscopy of pyrene cluster anions, (pyrene)<sub>n</sub><sup>-</sup>, (n=1-20); *Chemical Physics Letters*, Vol.389, No.3-4 P. 279-283 (2004); 20040415; 160602047

Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Interface-Specific Vibrational Spectroscopy of Molecules with Visible Lights; *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, P.10636-10639 (2004); 20040801; 160601029

Jun-ichi Suzumura, Natsuki Hosoya, Satoshi Nagao, Masaaki Mitsui and Atsushi Nakajima; Electronic Structures of Exohedral Lanthanide-C60 Clusters ; *Journal of Chemical Physics*, Vol.121, No.6, P.2649-2654 (2004); 20040808; 160602048

Ken Miyajima, Atsushi Nakajima, 藪下聡, Mark B. Knickelbein, Koji Kaya; Ferromagnetism in One-Dimensional Vanadium-Benzene Sandwich Clusters; Journal of American Chemical Society, Vol.126, No.41, P.13202-13203 (2004); 20040925; 160602062

Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Fifth-Order Raman Spectroscopy of Excited-State Molecules; Journal of Physical Chemistry A, Vol.108, P.11165-11171 (2004); 20041001; 160601028

Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Multiplex Sum-frequency Spectroscopy with Electronic Resonance Enhancement; Chemistry Letters, Vol.33 P.1404-1407 (2004); 20041015; 160601031

Masakaki Mitsui, Shinsuke Kokubo, Ando, and Yukino Matsumoto, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya; Coexistence of two different anion states in polyacene nanocluster anions; Journal of Chemical Physics, Vol.121, No.16, P.7553-7556 (2004); 20041022; 160602061

Shinsuke Kokubo, Naoto Ando, Kiichirou Koyasu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; egative ion photoelectron spectroscopy of acridine molecular anion and its monohydrate; Journal of Chemical Physics, Vol.121, No.22, P.11112-11117 (2004); 20041208; 160602081

Seung H. Huh, and Atsushi Nakajima; Electron beam-induced surface quasimelting of Co granular nanowires ; Applied Physics Letters, Vol.85, No.25, P.6149-6151 (2004); 20041220; 160602082

Natsuki Hosoya, Ryuta Takegami, Jun-ichi Suzumura, Keizo Yada, Kiichirou Koyasu, Ken Miyajima, Masaaki Mitsui, Mark B. Knickelbein, Satoshi Yabushita, and Atsushi Nakajima; Lanthanide Organometallic Sandwich Nanowires: Formation Mechanism; Journal of Physical Chemistry A, Vol.109, No.1, P.9-12 (2005); 20050108; 160602086

Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Low-frequency Vibrations of Molecular Submonolayers Detected by Time-domain Raman Spectroscopy; Journal of Molecular Structure , Vol.735-736, P.169-177 (2005); 20050115; 160601030

Ryuta Takegami, Natsuki Hosoya, Jun-ichi Suzumura, Keizo Yada, Atsushi Nakajima, and Satoshi Yabushita; Ionization energies and electron distributions of one-end open sandwich clusters:  $Eun(C_8H_8)_n$  ( $n=1-4$ ) ; Chemical Physics Letters, Vol.403, No.1-3, P.169-174 (2005); 20050118; 160602094

T. Nomoto, T. Ishibashi, H. Okamoto, and H. Hamaguchi; Structure of the S1 state of diphenylacetylene as studied by time-resolved CARS and infrared spectroscopy; Journal of Molecular Structure, Vol. 735-736C, pp. 197-202 (2005) (2005); 20050214; 160601066

Ryuta Takegami, Natsuki Hosoya, Jun-ichi Suzumura, Atsushi Nakajima, and Satoshi Yabushita; Geometric and Electronic Structures of Multiple-Decker One-End Open Sandwich Clusters :  $Eun(C_8H_8)_n$ - ( $n=1-4$ ); Journal of Physical Chemistry A, Vol.109, No.11, P. 2476-2486 (2005); 20050225; 160602085

T. Sugiyama, M. Aida, N. Ueno and T. Munakata; Photoemission microscopy for surface states of copper measured at different photoelectron energies; Journal Electron Spectrosc. Rel. Phenom., Vol.144-147, P.1167-1169 (2005); 20050226; 160602199

Kiichirou Koyasu, Minoru Akutsu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima ; Selective Formation of  $MSi_{16}$  ( $M=Sc, Ti, \text{ and } V$ ); Journal of American Chemical Society, Vol.127, No.14, P.4998-4999 (2005); 20050318; 160602161

S.Fujiyoshi, T.Ishibashi, and H.Onishi; Fourth-Order Raman Spectroscopy of Wide-Bandgap Materials; Journal of Physical Chemistry B, Vol.109, No.18, P.8557-8561 (2005); 20050420; 160601041

Mark B. Knickelbein; Magnetic ordering in clusters of the group 3 transition elements: Sc-*n*, Y-*n*, and La-*n*; *Physical Review B*, Vol.71, No.18, P.184442 (2005); 20050501; 160603004

Tribidasari A. Ivandini, Yasutomo Naono, Atsushi Nakajima, and Yasuaki Einaga; Gold Nanoparticles Dispersed Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Oxidation of Oxalic Acid; *Chemistry Letters*, Vol.34, No.8, P.1086-1087 (2005); 20050702; 160602104

Ken Miyajima, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima; Stern-Gerlach studies of organometallic sandwich clusters; *The European Physical Journal D*, Vol. 34, No.1-3, P.177-182 (2005); 20050713; 160602087

M. Mitsui, Y. Matsumoto, N. Ando, and A. Nakajima; Negative ion photoelectron spectroscopy of 2,2'-bithiophene cluster anions, (2T)<sup>*n*-</sup> (*n* = 1-100); *The European Physical Journal D*, Vol. 34, No.1-3, P.169-172 (2005); 20050713; 160602090

S. Nagaoka, E. Okada, S. Doi, M. Mitsui, and A. Nakajima; Trapping of V(benzene)<sub>2</sub> sandwich clusters in a *n*-alkanethiol self-assembled monolayer matrix; *The European Physical Journal D*, Vol. 34, No.1-3, P.239-242 (2005); 20050713; 160602095

T. Munakata, T. Sugiyama, and Y. Sonoda; Laser-based photoemission micro-spectroscopy for occupied and unoccupied states of inhomogeneous surfaces; *Surface Science*, Vol.593, No.1-3, P.38-42 (2005); 20050718; 160602138

S.B. Darling, N.A. Yufa, A.L. Cisse, S.D. Bader, and S.J. Sibener ; Self-Organization of FePt Nanoparticles on Photochemically Modified Diblock Copolymer Templates; *Advanced Materials*, Vol.17, P.2446-2450 (2005); 20050822; 160603005

Masa-aki Mitsui, Yukari Matsumoto, Naoto Ando, and Atsushi Nakajima; Formation and Photoelectron Spectroscopy of Nanoscale Cluster Anions of Biphenyl, (BP)<sup>*n*-</sup> (*n* = 2-100); *Chemistry Letters*, Vol.34, No.9, P.1244-1245 (2005); 20050905; 160602108

堀本訓子, 石川延明, 中嶋敦; Preparation of a SERS substrate using vacuum-synthesized silver nanoparticles; *Chemistry Physics Letters*, Vol.413, P.78-83 (2005); 20050915; 160602125

Ken Miyajima, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima; Magnetic properties of lanthanide organometallic sandwich complexes produced in a molecular beam; *Polyhedron* (Elsevier Science), Vol. 24(16-17), 2341-2345 (2005); 20051117; 160602092

Robert Brause, Daniel Krugler, Michael Schmitt, and Karl Kleiner ; Determination of the excited-state structure of 7-azaindole-water cluster using a Franck-Condon analysis; *Journal of Chemical Physics*, Vol.123, No.22, P.224311 (2005); 20051208; 160602162

Masaaki Mitsui, Shuhei Nagaoka, Takeshi Matsumoto, and Atsushi Nakajima ; Soft-Landing Isolation of Vanadium-Benzene Sandwich Clusters on a Room-Temperature Substrate Using *n*-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayer Matrices; *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.110, No.7, P.2968-2971 (2006); 20060201; 160602163

N. A. Yufa, A. L. Cisse, S. B. Darling, S. D. Bader, P. Guyot-Sionnest, and S. J. Sibener; Self-Assembly of Magnetic and Semiconducting Nanoparticles on Modified Diblock Copolymer Templates; *MRS Symp. Proc.* 910E, 0901-Ra09-06, 910E, 0901-Ra09-06 (2006); 20060224; 160603006

Kiichirou Koyasu, Minoru Akutsu, Junko Atobe, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Electronic properties of Cs-atom doped aluminum and silicon clusters: Al<sub>*n*</sub>Cs and Si<sub>*n*</sub>Cs; *Chemical Physics Letters*, Vol.421, No.4-5, P.534-539 (2006); 20060306; 160602160

Kiichirou Koyasu, Yasutomo Naono, Minoru Akutsu, Masaaki Mitsui and Atsushi Nakajima;

Photoelectron spectroscopy of binary Au cluster anions with a doped metal atom:  $Au_nM^-$  ( $n=2-7$ ),  $M=Pd, Ni, Zn, Cu,$  and  $Mg$ ; *Chemical Physics Letters*, Vol.422, No.1-2, P.62-66 (2006); 20060310; 160602185

Yasutomo Naono, Sayuri Kawabata, Seung H. Huh, and Atsushi Nakajima; Classification and characterization of gold and nickel nanoparticles with a differential mobility analyzer; *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.7, P.209-215 (2006); 20060310; 160602189

Seung Hun Huh, Atsushi Nakajima; Laser Synthesis of Amorphous Iron and Cobalt Carbide Nanoparticles with Carbon Onion: Magnetic Core Shells; *Journal of Applied Physics/ American Physical Society*, Vol. 99(6), 064302( 5 pages) (2006); 20060315; 160602106

Toshitatsu Ikeda, Satoru Fujiyoshi, Hideki Kato, Akihiko Kudo, and Hiroshi Onishi; Time-resolved Infrared Spectroscopy of  $K_3Ta_3B_2O_{12}$  Photocatalysts for Water Splitting; *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, P. 7883-7886 (2006); 20060325; 160601082

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  $V(\text{benzene})_2$  Sandwich Clusters via Soft-Landing into  $n$ -Alkanethiol Self-Assembled Monolayers; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110(32), 16008 - 16017 (2006); 20060721; 160602200

Mark B. Knickelbein; MAGNETIC MOMENTS OF BARE AND BENZENE-CAPPED COBALT CLUSTERS; *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, P.044308 (2006); 20060726; 160603010

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  $Al_{12}X$  and their cluster salts; *J. Phys. Chem. A*, Vol.110, No..44, P.12073-12076 (2006); 20061019; 160602214

T. Munakata, M. Shibuta, M. Mikamori, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Sugiyama, and Y. Sonoda; One- and two-photon photoemission micro-spectroscopy for organic films; *Proc. SPIE*, Vol.6325, 6325M (2006) (2006); 20061100; 160602221

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

Mark B. Knickelbein; MAGNETIC MOMENTS OF SMALL BIMETALLIC CLUSTERS:  $Co_nMn_m$ ; *Phys. Rev. B*, Vol. 75, P.014401 (2007); 20070102; 160603013

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

Sayuri Kawabata, Yasutomo Naono, Yosuke Taguchi, Seung H. Huh and Atsushi Nakajima; Designable formation of metal nanoparticle array with the deposition of negatively charged nanoparticles(ナノ粒子負イオンの蒸着による金属ナノ粒子配列のデザイン制御); Applied Surface Science, Vol.253 No.16, P.6690-6696 (2007); 20070213; 160602243

S. B. Darling, Axel Hoffmann, N. A. Yufa, S. D. Bader, and S. J. Sibener; Hybrid Nanomaterials from Hierarchical Self-assembly of Nanoparticles and Clusters on Diblock Copolymer Films; Proceedings of the American Chemical Society National Meeting, March, 2007, (2007); 20070301; 160603007

M.K. Beyer, and Mark B. Knickelbein ; ELECTRIC DEFLECTION STUDIES OF RHODIUM CLUSTERS; J. Chem. Phys., Vol.126, P.104301 (2007); 20070309; 160603011

Toshiki Maeda, Taka-aki Ishibashi; Infrared-Ultraviolet Sum-Frequency Generation Spectrometer with a Wide Tunability of the Ultraviolet Probe(紫外プローブの広い可変性を持つ赤外紫外和周波発生分光装置); Applied Spectroscopy, Vol.61, P.459 (2007); 20070522; 160601105

S. Kawabata, N. Ishikawa, M. Mitsui and A. Nakajima; Fabrication and characterization of a granular film consisting of size-selected silver nanoparticles: application to a SERS substrate (サイズ選別銀ナノ粒子から成るグラニュー膜の作製と評価: SERS 基板への応用); European Physical Journal D, Vol.43 No.1-3, P.155-158 (2007); 20070524; 160602244

Masaaki Mitsui and Atsushi Nakajima; Formation of Large Molecular Cluster Anions and Elucidation of Their Electronic Structures(巨大分子クラスターの生成とその電子構造の解明); Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.80, No.6, P.1058-1074 (2007); 20070613; 160602245

#### 原著論文発表 国内

石橋孝章, 大西洋; マルチプレックス赤外可視和周波発生分光法とその有機単分子膜への応用; 真空, Vol.47, P.431-438 (2004); 20040901; 160601016

池田俊達, 野本知理, 加藤英樹, 工藤昭彦, 大西洋; Cr, Sb 共ドーブ TiO<sub>2</sub> 光触媒の励起キャリアダイナミクス; 触媒, Vol. 48, P. 116-118 (2006); 20060310; 160601083

#### (2)その他の著作物 (総説、書籍など)

Mark B. Knickelbein, Atsushi Nakajima, and Steven J. Sibener; Exploring the Magnetic Properties of Sandwich Clusters; Magnetism Business & Technology, Spring Issue, p.28-29 (2005); 20050000; 160602088

大西洋; 汎用性ある表面振動分光法の開発; 工業材料, Vol.52 P.10-11 (2004); 20040610; 160601032

Atsushi Nakajima; 有機金属サンドイッチナノワイヤーのレーザー合成; 高分子学会会報「高分子」, Vol.54, No.2, P.81 (2005); 20050201; 160602083

三井正明, 安藤直人, 松本由生乃, 中嶋敦, 茅幸二; 電子系有機ナノクラスター負イオンの構造相転移と電子構造; ナノ学会会報, Vol.3, No.2, P.63 (2005); 20050215; 160602190

中嶋 敦; 金クラスターの触媒活性での電荷状態; 表面科学, Vol.26, No.7, P.435 (2005); 20050701; 160602196

中嶋 敦; クラスタ科学の新展開: クラスタの気相合成と固定化; 応用物理, Vol.74, No.9, P.1205-1210 (2005); 20050901; 160602191

宗像利明; 表面 2 光子光電子分光法; 応用物理, 74 巻 10 号 1351-1354 (2005); 20051001; 160602137

宗像利明, 杉山武晴; レーザーによるマイクロビーム顕微光電子分光; 表面科学, 26 巻, 12 号 729-733 (2005); 20051201; 160602136

宗像利明; 顕微 2 光子光電子分光 - 吸着分子電子状態の空間的不均一性-; 応用物理学会表面・薄膜分科会 News Letter, No.128 (2006) (2006); 20061200; 160602223

中嶋敦; ナノクラスタ科学の深化: 電子状態と構造の協同; 化学と工業, Vol.60 巻, 第 2 号, pp. 112-115 (2007); 20070200; 160602218

Akira Sasahara, Hiroshi Onishi; Application to Molecules; Nanotechnology Handbook (Springer-Verlag), P.404-411 (2004); 20040501; 160601056

中嶋 敦; ナノクラスタを機能単位とする材料創成; 「未来材料」7月号、(株)エヌ・ティー・エス発行, Vol.3, No.6, P.22-29 (2003); 20030600; 160602003

三井正明, 中嶋敦; 気相ナノクラスタの材料化を目指したソフトランディング技術とナノデザイン; 化学工業/化学工業社, (2004); 20040115; 160602038

中嶋敦; クラスタ科学の新展開; 応用物理, Vol.74, No.9, P.1205-1210 (2005); 20050615; 160602093

中嶋敦; ナノクラスタ科学 - 機能ナノクラスタの創成と固定化 - ; ライフコンジュゲートケミストリー, IV 編3章, pp. 271-288 (三共出版) (2006); 20061100; 160602217

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待講演

(国内会議 42 件、国際会議 32 件)

### 学会発表 招待講演 国際

Atsushi Nakajima, and Koji Kaya; Electronic and Geometric Structures of Fullerenes Networked by Exterior Metal Atoms(招待講演); EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY (E-MRS) 2003 Spring Meetings, Strasbourg (France), (2003); 20030610; 160602011

Atsushi Nakajima, Michiaki Ohara, Masaaki Mitsui, and Koji Kaya; Soft-landing of vanadium-benzene sandwich clusters onto self- assembled monolayer (SAM)(招待講演); The International Symposium "Atomic Cluster Collisions: fission, fusion, electron, ion and photon impact" (ISACC 2003) (Saint Petersburg, Russia: サンクトペテルスブルグ、ロシア), (2003); 20030721; 160602012

Atsushi Nakajima; Photoelectron spectroscopy of binary cluster anions; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials, (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602035

Atsushi Nakajima; Size-selective Electronic Properties of Isolated and Supported Binary Clusters; Electronic structure simulations of nanostructures: Towards an understanding of physical, chemical and biological processes, in the University of Jyväskylä, Finland, (2004); 20040618; 160602029

Atsushi Nakajima; Novel Organometallic Nano-structures with Fine-controlled Soft-landing for Designed Functional Surfaces; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602028

Atsushi Nakajima; Lanthanide Organometallic Clusters and Nano-structures with Fine-controlled

Soft-landing for Designed Functional Surfaces; Physics Seminars at Rijnhuizen (FOM Institute) the Netherlands, (2004); 20041110; 160602084

Atsushi Nakajima; Electronic and Magnetic Properties of Lanthanide Organometallic Clusters; the Symposium on Size Selected Clusters (S3C), Brand, Austria, (2005); 20050227; 160602089

Mark B. Knickelbein ; Molecular Magnets in the Gas Phase: Stern-Gerlach Beam Deflection Studies of Metal Clusters; the Symposium on Size Selected Clusters (S3C), Brand, Austria, (2005); 20050227; 160603001

Atsushi Nakajima; Electronic properties of 1D organometallic sandwich clusters(招待講演); Gordon Research Conference "Clusters, Nanocrystals & Nanostructures" Connecticut College, New London, CT, (2005); 20050731; 160602100

Atsushi Nakajima; Electronic Properties of Giant Polyacene Molecular Clusters; 11th Asian Chemical congress( ACC ) Seoul, Korea (韓国), (2005); 20050823; 160602121

T. Munakata, and T. Sugiyama; Scanning photoemission microspectroscopy based on fs-laser radiation; European Conference on Surface Science (Berlin), (2005); 20050907; 160602139

Hiroshi Onishi; Charge Transfer at Metal-TiO<sub>2</sub> Interfaces: A Scanning Kelvin Probe Study; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(東京), (2005); 20050924; 160601059

Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Orientation and Thermal Stability Control of Organometallic Clusters at Surfaces Using Self-Assembled Monolayers; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602176

Atsushi Nakajima; Electronic and Magnetic Properties of Organometallic Sandwich Clusters; the 362. Wilhelm und Else Heraeus-Seminar 'Advances and Prospects in Molecular Magnetism' Bad Honnef, Germany, (2005); 20051113; 160602120

Atsushi Nakajima; Electronic and Geometric Properties of Metal-atom Encapsulated Silicon Clusters; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA), (2005); 20051215; 160602091

Atsushi Nakajima; Electronic Properties of Giant Organic Molecular Nano-clusters; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA), (2005); 20051220; 160602188

Atsushi Nakajima; Designable formation of metal nanoparticle array with the deposition of negatively charged nanoparticles; 4th International Workshop on Basic Aspects of Nonequilibrium Plasmas Interacting with Surfaces; -Negative ions, their function & designability- 4th EU-Japan Joint Symposium on plasma Processes (Hotel Highland Resort (Lake Kawaguchi), Yamanashi), (2006); 20060130; 160602192

Atsushi Nakajima; Electronic and Geometric Properties of Metal Encapsulated or Sandwiched Clusters; Gordon Research Conference 'Molecular & Ionic Clusters' Holiday Inn, CA (USA), (2006); 20060219; 160602119

International Workshop Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces (ESPMI 06)(Nagoya); Anion Photoelectron Spectroscopy of  $\pi$ -Conjugated Organic Molecules and Their Clusters in Gas-phase: Size Effect on Polarization Energy for Anions; Masaaki Mitsui, Naoto Ando, Yukino Matsumoto, and Atsushi Nakajima, (2006); 20060303; 160602186

T. Munakata and T. Sugiyama; Photoemission Micro-Spectroscopy for Organic Films; 5-th Ultrafast Surface Dynamics (USD-5) and 46th IUVESTA Workshop 21-25 May 2006, (Abashiri, Hokkaido), (2006); 20060522; 160602202

T. Munakata, T. Sugiyama and Y. Sonoda; One- and two-photon Photoemission Micro-Spectroscopy for Organic Films.; SPIE Conference Optics & Photonics "Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials V" (San Diego, California, USA, 13-17 Aug. 2006), (2006); 20060816; 160602205

Taka-aki Ishibashi; Vibrationally-electronically doubly resonant sum-frequency generation spectroscopy with widely tunable VIS/UV probe; The 20th International Conference on Raman Spectroscopy (横浜), TMA4 (2006); 20060820; 160601077

Mark B. Knickelbein; POLARIZABILITIES OF TRANSITION METAL CLUSTERS; International Materials Research Congress (IMRC XV), (Cancun, Mexico), (2006); 20060820; 160603009

Taka-aki Ishibashi; Doubly resonant SFG spectroscopy of organic films with widely wavelength-tunable visible probe; ACS the 232nd ACS National Meeting (アメリカ化学会、サンフランシスコ), COLL 97 (2006); 20060910; 160601076

Atsushi Nakajima; Superatoms and Cluster Salts of Binary Clusters; GRI Symposium on Cluster Science (名古屋市), (2006); 20061107; 160602187

Tomonori Nomoto, and Hiroshi Onishi; Fourth-order Raman Spectroscopy in a Time Domain; 分子研研究会「和周波分光で 拓く分子科学の新展開」(第3回 SFG 研究会) (分子科学研究所, 岡崎), (2006); 20061205; 160601102

Mark B. Knickelbein; UNCOVERING NEW MAGNETIC PHENOMENA IN METAL CLUSTERS AND COMPLEXES; International Workshop on Clusters - A Bridge Across Disciplines" (Jekyll Island USA), (2006); 20061216; 160603012

Atsushi Nakajima; Photoelectron Spectroscopy of Large Molecular Cluster Anions; INTERNATIONAL WORKSHOP ON "CLUSTERS -A BRIDGE ACROSS DISCIPLINES" (Jekyll Island, Georgia, USA), (2006); 20061217; 160602212

Atsushi Nakajima; Room-Temperature Isolation of Organometallic Functional Sandwiches via Soft-Landing into n-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers; Symposium on Size Selected Clusters (S3C) 2007 (HOTEL LAGANT, Brand, Vorarlberg, Austria), (2007); 20070311; 160602224

Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi; Surface Vibrations of TiO<sub>2</sub> Interfaces Observed by Fourth-Order Raman Spectroscopy (二酸化チタン表面の四次ラマン分光); Mini-Symposium on Low-Frequency Spectra in Condensed Phases; Molecular Dynamics and Intermolecular Interactions (Kobe), (2007); 20070602; 160601104

中嶋敦; Fine Controlled Deposition of Functional Binary Clusters onto a Designed Surface(和訳: 二成分機能クラスターのデザイン表面への精密蒸着); The Second International Symposium "Atomic Cluster Collisions: structure and dynamics from the nuclear to the biological scale" (ISACC 2007), (2007); 20070721; 160602242

Atsushi Nakajima, and Masaaki Mitsui ; Experimental Manifestation of Excess Electron Delocalization in Oligoacene Molecular Aggregates(オリゴアセン分子集合体における余剰電子非局在化の実験的解明); 2007 MRS Fall Meeting, F1.6 (2007); 20071126; 160602247

#### 学会発表 招待講演 国内

笹原亮・大西洋; 走査プローブ顕微鏡による吸着分子の化学識別(受賞講演); 日本学術振興会第 167 ナノプローブテクノロジー委員会第 29 回研究会, 東京, (2003), (2003); 20030114; 160601051

笹原亮, 石橋孝章, 大西洋; 振動分光を用いた探針先端評価法の開発と化学修飾探針による分子操作 (依頼講演); 東京大学物性研究所短期研究会「ナノ力学による原子分子の操作と組立」, 柏, (2003), (2003); 20030121; 160601052

石橋孝章, 大西洋; マルチプレックス和周波分光による有機単分子膜の評価 - クラスタのソフトランディングにむけて -; 分子研研究会「クラスター・ジャイアントクラスター・ナノ粒子の分子科学: 機能デザインを目指した構造・電子物性・磁性研究」, (2003); 20030218; 160601001

上塚洋, 大西洋; Bimolecular cluster of carboxylic acids adsorbed on an atomically flat surface of TiO<sub>2</sub>; 分子研研究会「クラスター・ジャイアントクラスター・ナノ粒子の分子科学: 機能デザインを目指した構造・電子物性・磁性研究」, (2003), (2003); 20030228; 160601054

石橋孝章, 荒正人, 田中彰治, 多田博一, 大西洋; SFG 分光によるシリコン-炭素共有結合性有機自己組織化膜の研究; 日本分光学会春期講演会, 東京, (2003), (2003); 20030510; 160601053

中嶋敦; 選択的非破壊蒸着によるシングルナノサイズ物質系の創成; ナノ学会創立大会(ナノ学会、神戸市), (2003); 20030529; 160602002

中嶋敦; 有機無機ハイブリット化による 10nm 長のナノワイヤー生成と電子磁気物性 (招待講演); 分子研研究会「ナノ反応場におけるサイズ効果」(岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2004); 20040119; 160602043

大西洋; プロブ顕微鏡とレーザー分光を用いた界面反応研究; 神戸大学理学部化学科講演会(神戸), (2004); 20040304; 160601026

中嶋敦; 選択的非破壊蒸着による光磁気機能物質の創成; 第 52 回質量分析総合討論会(日本質量分析学会、名古屋市), (2004); 20040602; 160602052

大西洋; プロブ顕微鏡とレーザー分光を用いた表面反応の分子スケール観察 (依頼講演); 物理化学セミナー, (2004); 20040710; 160601033

石橋孝章; 界面非線形振動分光法の新しい技術 (依頼講演); 分子科学研究所計算分子科学研究系オープンセミナー, (2004); 20041029; 160601038

中嶋敦; ナノスケールの新物質探索と物理化学的性質の解明 (招待講演); 第 35 回高分子錯体研究会講座(高分子学会 高分子錯体研究会、東京), (2004); 20041029; 160602058

中嶋敦; ナノスケールの新物質探索と物理化学的性質の解明 (依頼講演); 科学振興調整費(先導的研究等の推進)「スピントロニクスデザインと創製」(大阪大学応用物理、笠井秀明教授)研究セミナー, (2005); 20050224; 160602133

石橋孝章; 可視光のみを用いる界面選択的二次ラマン分光法; 第 2 回 SFG 研究会, (2005); 20050322; 160601048

宗像利明, 佐々木俊英, 杉山武晴, 上野信雄; レーザー顕微光電子分光による有機薄膜の構造と電子状態; 第 21 回化学反応討論会.大阪, (2005); 20050601; 160602132

大西洋; 二次元開放系の化学反応 (依頼講演); 分子研研究会「分子科学コア領域と関連領域の最先端」, (2005); 20050605; 160601043

石橋孝章; 非線形界面振動分光法の新しい試み; 理研セミナー, (2005); 20050617; 160601050

大西洋; 清浄でない界面の極微構造反応 (依頼講演); 特定領域研究「極微構造反応」第 2 回全体会議, (2005); 20050701; 160601042

大西洋; 金属微粒子から金属酸化物表面へ移動する電荷の力学的計測 (依頼講演); 日本物理学会 2005 年秋季大会 シンポジウム「原子間力顕微鏡法の新展開」, 京都, (2005), (2005);

20050919; 160601061

中嶋敦; 金属クラスターの磁性の配位子制御 (招待講演); 日本物理学会 2005 年秋季大会, (2005); 20050919; 160602135

宗像利明; レーザーを用いた顕微光電子分光; 第 25 回表面科学講演大会, 3B21 (2005); 20051119; 160602150

大西洋; AFM による分子識別(依頼講演); 日本顕微鏡学会走査プローブ顕微鏡分科会研究会, (2005); 20051122; 160601044

石橋孝章; マルチプレックス SFG 分光法とその有機薄膜への応用; 日本分光学会赤外ラマン部会シンポジウム「振動分光の可能性を探る」, (2005); 20051205; 160601074

大西洋; 四次ラマン効果を利用した埋没界面の時間領域振動分光(依頼講演); 分子研研究会「凝縮系のコヒーレンス制御と超高速ダイナミクス」, (2006); 20060302; 160601071

中嶋 敦; 気相合成による有機金属サンドイッチナノ構造体の創成; 新世代研究所 プレ研究会「1 ナノメートル構造体研究会」, (2006); 20060308; 160602193

大西洋; 二酸化チタン表面に吸着した有機分子のプローブ顕微鏡分析(依頼講演); JST 先端計測機器開発事業「汎用 SPM シミュレータ」研究会, (2006); 20060309; 160601069

大西洋, 長谷川修司, 山田啓文; SPM 関連の新技术(1)(依頼講演); 春期第 53 回応用物理学関係連合講演会「走査プローブ顕微鏡のロードマップ」シンポジウム, (2006); 20060323; 160601070

三賀森雅和, 野中聡洋, 山田剛司, 宗像利明; フェムト秒レーザーによる高エネルギー分解能マイクロスポット光電子分光; LEEM/PEEM 研究会-顕微ナノ材料科学の発展 - 8月2 - 3日, 2006 (兵庫県、播磨 Spring8), (2006); 20060802; 160602204

宗像利明; 顕微2光子光電子分光?吸着分子電子状態の空間的不均一性; 応用物理学会シンポジウム 薄膜・表面物理分科会企画「ここまでわかる - 表面分析技術の極限化」2006年8月29日(滋賀県大津市 立命館大学), (2006); 20060829; 160602206

宗像利明; レーザー顕微光電子分光による有機薄膜微少領域の電子状態観測; 「有機デバイス関連界面の解明と制御」公開シンポジウム 2006年10月5 - 7日(愛知県名古屋市), 16-04 (2006); 20061006; 160602211

石橋孝章; 有機分子膜の電子振動二重共鳴 SFG 分光; 日本光学会・日本分光学会 合同シンポジウム「分光学と光学の融合と協調」(東京), 8aBS3 (2006); 20061108; 160601095

石橋孝章; 電子振動二重共鳴 SFG 分光 - 装置開発と有機単分子膜への応用; 日本分光学会中国四国支部広島地区講演会「非線形レーザー分光の表面探索・反応制御への応用」(日本分光学会、東広島), (2006); 20061124; 160601094

石橋孝章; 有機単分子膜の赤外可視和周波分光; 日本化学会中国四国支部講演会(日本化学会、松江), (2006); 20061202; 160601093

野本知理, 大西洋; Fourth-order Raman Spectroscopy in a Time Domain; 分子研研究会「和周波分光で拓く分子科学の新展開」(分子科学研究所、岡崎), (2006); 20061205; 160601099

石橋孝章; Doubly resonant SFG spectroscopy of organic monolayers on metal substrates; 分子研研究会「和周波分光で拓く分子科学の新展開」: 第 3 回 SFG 研究会(分子科学研究所、岡崎), (2006); 20061206; 160601096

石橋孝章, 前田俊樹, 永原哲彦, 相田美紗子; 有機単分子膜の電子振動二重共鳴和周波分光; 分子研研究会「生体機能理解の基礎としての複雑分子系の階層構造的分子間相互作用」(分子

科学研究所、岡崎), (2006); 20061221; 160601097

大西洋; プローブ顕微鏡による界面物性計測; 分子研研究会「生体機能理解の基礎としての複雑分子系の階層構造的分子間相互作用」(分子科学研究所、岡崎), (2006); 20061222; 160601098

中嶋敦; V-Bz, Ti-Bz の磁性; 研究会「分子系の構造と電子状態 『生物物質科学』を目指して」(理化学研究所 鈴木梅太郎ホール), (2007); 20070404; 160602239

大西洋; 媒質に埋没した界面でおきる化学反応; 第 23 回化学反応討論会 (第 23 回化学反応討論会実行委員会, 神戸), (2007); 20070614; 160601103

中嶋敦; Physics and Chemistry of Functional Organometallic Clusters; 北陸先端科学技術大学院大学 平成 19 年度多次元セミナー (北陸先端科学技術大学院大学、石川、能美), (2007); 20070711; 160602240

中嶋敦; 有機金属サンドイッチ精密ナノ構造体の磁気機能; 日本物理学会 第 62 回年次大会 シンポジウム「精密に原子配列させた 1nm 構造体が見出す特徴的な物性と展望」(北海道大学), (2007); 20070922; 160602241

大西洋; 非線形光学分光とプローブ顕微鏡をもちいた固液界面の計測; 第 53 回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会, (2007); 20071124; 160601112

口頭発表 (国内会議 60 件、国際会議 14 件)

#### 学会発表 口頭発表 国際

Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, and Hiroshi Onishi; Na adatoms on TiO<sub>2</sub>(110) observed by Kelvin probe microscope; Sixth International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (Dingle, Ireland), (2003); 20030901; 160601007

A. Sasahara, H. Uetsuka, and H. Onishi; Interpretation of noncontact atomic force microscope topography of format e and acetate; Sixth International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (Dingle, Ireland), (2003); 20030902; 160601005

M. Ara, A. Sasahara, H. Onishi, and H. Tada; Non-contact Atomic Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Bonds; Sixth International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (Dingle, Ireland), (2003); 20030902; 160601006

Akira Sasahara, Chi Pang, and Hiroshi Onishi; Platinum Adatoms on TiO<sub>2</sub>(110) Observed by Kelvin Probe Microscope; Seventh International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, (2004); 20040914; 160601037

H. Onishi; Rutile (110) Surface Driven by Photons (Invited); ASEVA Summer School, Structure, Characterisation and Properties of Titanium, (2005); 20050727; 160601047

Tomonori Nomoto, Hiroshi Onishi; Observation of Adsorbed Molecules on Rutile TiO<sub>2</sub> (110) by Fourth-order Raman Spectroscopy; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(東京), (2005); 20050924; 160601063

S. Fujiyoshi, T. Ishibashi, and H. Onishi; Interface-Selective Raman Spectroscopy of Liquid Interfaces; The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), (2005); 20051217; 160601046

Mark B. Knickelbein, Ken Miyajima, and Atsushi Nakajima; Stern-Gerlach Molecular Beam

Deflection Studies of Magnetic Sandwich Clusters; APS March Meeting 2006 (Baltimore, MD, USA), (2006); 20060313; 160603002

Mark Knickelbein, and Martin Beyer; Electric deflection studies of rhodium clusters; APS March Meeting 2006 (Baltimore, MD, USA), (2006); 20060316; 160603003

Hiroshi Onishi, Tomonori Nomoto, Satoru Fujiyoshi, and Taka-aki Ishibashi; Low-Frequency Vibrations at Buried Interfaces Observed with Fourth-Order Raman Scattering; 46th IUVSTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (Abashiri, 46th IUVSTA Workshop 準備委員会), (2006); 20060525; 160601085

Takeharu Sugiyama, Toshihide Sasaki, Nobuo Ueno, and Toshiaki Munakata; Inhomogeneous electronic structure of titanyl phthalocyanine thin film measured with laser-based microspot photoemission spectroscopy.; 24th European Conference on Surface Science (ECOSS-24) 4-8 Sep. 2006 (Paris, France) , Tu-094 (2006); 20060905; 160602207

Tomonori Nomoto, Satoru Fujiyoshi, Taka-aki Ishibashi, and Hiroshi Onishi; Fourth-order Raman Observation of Organic Molecules Adsorbed on TiO<sub>2</sub>; American Chemical Society National Fall Meeting, Advanced Vibrational Spectroscopy Studies on Organic, Polymer, and Biological Surfaces Symposium (American Chemical Society, San Francisco), (2006); 20060911; 160601086

Mark B. Knickelbein; MAGNETISM IN METAL CLUSTERS AND COMPLEXES; Colloquium at Chemistry Department, Johns Hopkins University (Baltimore, USA), (2006); 20061107; 160603008

Tomonori Nomoto, and Hiroshi Onishi; Surface vibrations of TiO<sub>2</sub> in liquids observed by fourth-order Raman spectroscopy; CLEO/Pacific Rim 2007, ThB3-2 (2007); 20070830; 160601106

#### 学会発表 口頭発表 国内

石橋孝章, 大西洋; ブロードバンド赤外光を用いたマルチブレックス和周波発生(SFG)分光法の開発; 日本物理学会 第 58 回年次大会シンポジウム (日本物理学会、仙台市), (2003); 20030329; 160601002

三井正明, 安藤直人, 小久保慎介, 中嶋敦, 茅幸二; アセトニトリルクラスター負イオンにおける溶媒和電子とアニオン状態の共存; 第 19 回化学反応討論会 (仙台市), (2003); 20030611; 160602006

荒正人, 笹原亮, 大西洋, 夢田博一; シリコン-炭素共有結合性有機単分子膜で被覆したカンチレバーを用いた非接触 AFM 観察; 2003 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 (応用物理学会、福岡), (2003); 20030831; 160601011

石橋孝章, 大西洋; 単結晶二酸化チタンに化学吸着した色素分子の赤外可視表面和周波分光; 2003 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 (応用物理学会、福岡), (2003); 20030901; 160601010

石橋孝章, 大西洋; アルキル単分子膜の CH 伸縮バンドの振動共鳴 SFG 強度 - 密度汎関数法による検討; 2003 年分子構造総合討論会 (分子科学研究会、京都), (2003); 20030926; 160601013

三井正明, 井上健一郎, 土居真吾, 岡田英嗣, 長岡修平, 中嶋敦, 茅幸二; 一次元構造を有する有機金属複合クラスターの固体表面上へのサイズ選別非破壊蒸着: クラスター構造と吸着状態の解明; 2003 年分子構造総合討論会 (分子科学研究会、京都), (2003); 20030926; 160602019

宮島謙, 安藤直人, Mark B. Knickelbein, 中嶋敦; 多層サンドイッチ有機金属クラスターの磁気モーメントに対する置換基効果; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602016

小久保慎介, 安藤直人, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; 巨大クラスター負イオンにおける固-液相転移の観測; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602020

鈴村淳一, 細谷夏樹, 中嶋敦; ランタノイド - C60 クラスターの光イオン化分光; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602023

藤芳暁, 石橋孝章, 大西洋; フェムト秒反射分光法による色素単分子膜の時間領域ラマン測定; 吸着分子の分光学的研究セミナー(柏), (2003); 20031206; 160601019

藤芳暁, 石橋孝章, 大西洋; マルチプレックス赤外可視和周波分光法とその有機単分子膜への応用; 2004 年度応用物理学会関西支部セミナー(応用物理学会関西支部、大阪), (2004); 20040212; 160601023

藤芳暁, 石橋孝章, 大西洋; 色素単分子膜の時間領域ラマン分光; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), (2004); 20040326; 160601020

小安喜一郎, 阿久津稔, 直野泰知, 三井正明, 中嶋敦; 金属内包ケイ素クラスターの生成および構造の検証; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), (2004); 20040326; 160602040

直野泰知, 加々美宏幸, 三井正明, 中嶋敦; 粒径制御したナノ粒子蒸着による薄膜生成法の開発; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), (2004); 20040326; 160602041

堀本訓子, 石川延明, 中嶋敦; 銀ナノ粒子を集積した SERS 活性基板:構造と SERS 活性; 日本化学会第84春季年会(日本化学会、西宮市), (2004); 20040326; 160602042

笹原亮, 大西洋; ケルビンプローブ顕微鏡で観察した金属ナノクラスターから二酸化チタン基板への電荷移動; ナノ学会第2回大会(東京), (2004); 20040409; 160601027

小安喜一郎, 阿久津稔, 直野泰知, 三井正明, 中嶋敦; 特異的安定性をもつ金属内包ケイ素クラスターの気相生成と電子的安定性の検証; 第20回化学反応討論会(化学反応討論会、東京), (2004); 20040623; 160602053

藤芳暁, 石橋孝章, 大西洋; 四次ラマン分光法による色素溶液表面の界面選択的観測; 2004 年分子構造総合討論会, 1E14 (2004); 20040927; 160601034

宮島謙, Mark B. Knickelbein, 中嶋敦; 多層サンドイッチ有機金属クラスターの磁場偏向とそのダイナミクス; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602075

岡田英嗣, 土居真吾, 長岡修平, 松本剛士, 三井正明, 中嶋敦; 有機金属ナノクラスターの自己組織化単分子膜上へのソフトランディングと吸着状態の解明; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602077

竹上竜太, 細谷夏樹, 鈴村淳一, 中嶋敦, 藪下聡; Ln-COT 一次元多層サンドイッチクラスターの幾何及び電子構造に関する理論研究; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602080

藤芳暁, 石橋孝章, 大西洋; 液体界面テラヘルツ振動の四次ラマン分光法による観測; 特定領域研究「極微構造反応」第2回公開シンポジウム, (2005); 20050203; 160601035

藤芳暁, 石橋孝章, 大西洋; 励起状態分子の五次ラマン分光; 日本化学会第85春季年会, (2005); 20050203; 160601036

竹上 竜太, 細谷夏樹, 鈴村淳一, 矢田啓蔵, 中嶋敦, 藪下聡; 一次元多層サンドイッチクラスター  $\text{Eun}(\text{C}_8\text{H}_8)_n$  の構造と電子状態に関する理論的研究 ; 第 9 回理論化学討論会(京都大学時計台百年記念会館、京都), (2005); 20050517; 160602128

宗像利明, 佐々木俊英, 杉山武晴, 上野信雄; レーザー顕微光電子分光による有機薄膜の構造と電子状態; 第 21 回化学反応討論会, (2005); 20050600; 160602146

三井正明, 岡田英嗣, 長岡修平, 松本剛士, 土居真吾, 中嶋敦; 自己組織化単分子膜に非破壊蒸着された有機金属クラスターの吸着状態と脱離過程; 第 21 回化学反応討論会(大阪), (2005); 20050601; 160602098

園田康幸, 宗像利明; 2 光子電子分光法による  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cu}(110)$  表面吸着系の非占有電子状態の観測; 第 21 回化学反応討論会.大阪, (2005); 20050601; 160602131

藤芳暁; 界面選択的な時間領域ラマン分光(受賞講演); 2005 年分子構造総合討論会(東京), (2005); 20050927; 160601062

阿久津稔, 畑中洋亮, 小安喜一郎, 宮島謙, 三井正明, 中嶋敦; アルミニウム - ケイ素混合クラスター  $\text{Al}_{12}\text{Si}$  の特異的安定性とその幾何・電子構造; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602102

細谷夏樹, 竹上竜太, 鈴村淳一, 矢田啓蔵, 古瀬駿介, Mark B. Knickelbein, 藪下聡, 三井正明, 中嶋敦; ランタノイドサンドイッチ有機金属クラスターの電子構造; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602107

三井正明, 安藤直人, 松本由生乃, 中嶋敦; 分子クラスターにおける固体-液体類似相の共存; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602109

小安喜一郎, 阿久津稔, 跡部純子, 三井正明, 中嶋敦; 金属内包ケイ素多成分クラスター  $\text{M@Si}_{16}$  の特異的生成とその電子構造; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602110

長岡修平, 松本剛志, 三井正明, 中嶋敦; 長鎖アルカンチオール自己組織化単分子膜への有機金属クラスターのソフトランディング; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602124

前田俊樹, 末益匠, 石橋孝章; 赤外紫外和周波発生分光装置の試作; 分子構造総合討論会 2005, (2005); 20050928; 160601064

中嶋 敦; 一次元有機金属ナノワイヤーの創製とその電子物性 ; 特定領域研究「極微構造反応」A03 班会議(東京), (2005); 20051015; 160602195

佐々木俊英, 杉山武晴, 上野信雄, 宗像利明; レーザー顕微光電子分光による銅フタロシアニンの電子状態; 第 25 回表面科学講演大会, 3C22 (2005); 20051119; 160602149

前田俊樹, 末益匠, 石橋孝章; IR-UV SFG 分光装置の開発; 第 2 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム, 1C4b (2005); 20051126; 160601065

宗像利明, 園田康幸, 杉山武晴, 渋谷昌弘; 有機薄膜の顕微光電子分光; 第 24 回吸着分子の分光科学的セミナー(加賀市), (2005); 20051202; 160602151

宗像利明, 園田康幸, 杉山武晴; 吸着分子の電子励起状態; 分子研研究会「凝縮系のコヒーレント制御と超高速ダイナミクス」(岡崎), (2006); 20060302; 160602152

池田俊達, 野本知理, 加藤英樹, 工藤昭彦, 大西洋; Cr, Sb 共ドーブ  $\text{TiO}_2$  光触媒の励起キャリアダイナミクス; 第 97 回触媒討論会, 2A03(B2) (2006); 20060320; 160601072

野本知理, 藤芳暁, 大西洋; 4次ラマン分光法による分子吸着ルチル型二酸化チタン(110)表面の測定; 日本化学会第 86 春季年会, 2E2-02 (2006); 20060328; 160601073

安藤 直人, 松本 由生乃・三井 正明, 中嶋 敦; 負イオン光電子分光法によるアズレンナノクラスターの研究; 第 86 日本化学会春季年会 2006 年 3 月 27 日 ~ 30 日 (日本大学, 船橋), 3E4-36 (2006); 20060329; 160602167

細谷 夏樹, 竹上 竜太, 矢田 啓蔵, 古瀬 駿介, 三井 正明, M. B. Knickelbein, 藪下 聡, 中嶋 敦; 低次元ランタノイド有機金属ナノクラスターの生成機構と電子構造; 第 86 日本化学会春季年会 2006 年 3 月 27 日 ~ 30 日 (日本大学, 船橋), 3E4-39 (2006); 20060329; 160602175

長岡 修平, 松本 剛士, 三井 正明, 中嶋 敦; 有機単分子膜にソフトランディング単離された気相クラスターの吸着構造と脱離過程; 第 86 日本化学会春季年会 (船橋), 3E4-41 (2006); 20060329; 160602183

細谷 夏樹, 竹上 竜太, 矢田 啓蔵, 古瀬 駿介, 三井 正明, M. B. Knickelbein, 藪下 聡, 中嶋 敦; 希土類有機金属ナノクラスターの生成反応と電子状態; 第 22 回化学反応討論会 (岡崎コンファレンスセンター, 岡崎), 3A4 (2006); 20060609; 160602174

前田俊樹, 永原哲彦, 相田美紗子, 石橋孝章; フルオロセイン誘導体単分子膜の電子振動二重共鳴 SFG 分光; 分子構造総合討論会 (分子構造総合討論会運営委員会, 静岡), 1A08 (2006); 20060920; 160601078

野本知理, 大西洋; 四次ラマン分光法による固体-液体界面の観測; 2006 年分子構造総合討論会 (分子構造総合討論会運営委員会, 静岡), 1A07 (2006); 20060920; 160601087

松本剛士, 長岡修平, 池本佳織, 三井正明, 荒正人, 多田博一, 中嶋敦; シリコン - アルケン系有機分子マトリクスを用いた気相クラスター単離法の開拓; 2006 年分子構造総合討論会 (グランシップ, 静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602153

矢田啓蔵, 細谷夏樹, 古瀬駿介, 三井正明, 中嶋敦; 多成分化した希土類多層サンドイッチ有機金属クラスターの生成分布と金属原子依存性; 2006 年分子構造総合討論会 (グランシップ, 静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602157

杉山武晴, 佐々木俊英, 上野信雄, 宗像利明; レーザー顕微光電子分光によるチタニルフラトシアニン薄膜での島形成と電子構造; 分子構造総合討論会 2006 年 9 月 20 - 23 日 (静岡県静岡市), 2C13 (2006); 20060921; 160602208

前田俊樹, 永原哲彦, 相田美紗子, 石橋孝章; 赤外可視二重共鳴 SFG 分光による白金上のフルオロセイン単分子膜の研究; 第 3 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム (ナノ・バイオ・インフォ化学研究会, 東広島), 1E1a (2006); 20061216; 160601089

未益匠, 永原哲彦, 相田美紗子, 石橋孝章; 金基板上のアデニン単分子膜の作製とその振動スペクトル; 第 3 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム, (2006); 20061216; 160601090

永原哲彦, 相田美紗子, 石橋孝章; カイラルな分子会合体薄膜の電子振動二重共鳴 SFG 分光; 第 3 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム (ナノ・バイオ・インフォ化学研究会, 広島大学量子生命科学プロジェクト研究センター, 東広島), (2006); 20061216; 160601091

永原哲彦, 相田美紗子, 石橋孝章; ポルフィリン会合体薄膜のカイラル SFG; 日本化学会第 87 春季年会 (日本化学会, 吹田), 2G1-10 (2007); 20070326; 160601092

長岡修平, 池本佳織, 三井正明, 中嶋敦; 有機分子マトリクス基板を利用した有機金属サンドイッチクラスターのソフトランディング単離; 第 1 回分子科学討論会 (東北大学, 仙台), 1D21 (2007); 20070917; 160602233

中村恒幸, 松本剛士, 川端小百合, 宮島謙, 三井正明, 中嶋敦; 水素終端シリコン基板に担持さ

れた金属ナノ粒子の2光子光電子分光 (Two-photon photoemission spectroscopy of metal nanoparticles supported on a H-terminated Si substrate); 第1回分子科学討論会(東北大学、仙台), 1D20 (2007); 20070917; 160602235

丸山規司, 野本知理, 岩瀬顕秀, 加藤英樹, 工藤昭彦, 大西洋; アルカリ土類ドーブ NaTaO<sub>3</sub> 光触媒の時間分解赤外分光; 第100回触媒討論会, 3H10 (2007); 20070919; 160601110

安藤直人, 北出雄平, 三井正明, 中嶋敦; 核酸塩基クラスターにおける負イオンコアスイッチング現象の観測; 第1回分子科学討論会(東北大学、仙台), 3B05 (2007); 20070919; 160602232

永原哲彦・相田美紗子・石橋孝章; ポルフィリン会合体の電子振動二重共鳴キラル SFG; 第1回分子科学討論会, 4D12 (2007); 20070920; 160601107

古瀬駿介, 跡部純子, 小安喜一郎, 三井正明, 中嶋敦; 金属内包14族クラスターの電子・幾何構造とその特異的安定性; 第1回分子科学討論会(東北大学、仙台), 4B18 (2007); 20070920; 160602236

ポスター発表 (国内会議 80 件、国際会議 36 件)

#### 学会発表 ポスター 国際

Ken Mitajima, Naoto Ando, Mark B. Knickelbein, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya; Magnetic Deflection Experiments on Organometallic Sandwich Clusters; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602031

細谷夏樹, 鈴村淳一, Mark B. Knickelbein, 中嶋敦; Generation and photoelectron spectroscopy of multiple-decker sandwich europium - 1, 3, 5, 7-cyclooctatetraene [Eum(COT)<sub>n</sub>] cluster in gas phase; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602032

三井正明, 小久保慎介, 安藤直人, 松本由生乃, 中嶋敦, 茅幸二; Excess electron localization, migration, solvation in negatively charged molecular clusters; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602033

小安喜一郎, 阿久津稔, 直野泰知, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; Electronic structures of gold bimetallic clusters; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602034

土居真吾, 井上健一郎, 岡田英嗣, 長岡修平, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; Soft-landing of organometallic clusters onto n-alkanethiol self-assembled monolayer; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602036

堀本訓子, 石川延明, 中嶋敦; Preparation and characterization of a new SERS substrate using vacuum-synthesized Ag nanoparticles; Okazaki Conference 2003, International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials (岡崎コンファレンスセンター、岡崎市), (2003); 20031215; 160602037

Minoru Akutsu, Kiichiro Koyasu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; The formation of M@Si16 cluster and the verification of its stability; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602063

Naoto Ando, Yukino Matsumoto, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Photoelectron Spectroscopy of Tetracene Anion and Its Homogenous Clusters; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602064

Ken Miyajima, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima; The Stern-Gerlach Deflection Experiment of Organometallic Sandwich Clusters; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602065

Natsuki Hosoya, Jun'ichi Suzumura, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima; Generation and photoelectron spectroscopy of organometallic nanowire; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602066

Masaaki Mitsui, Naoto Ando, Yukino Matsumoto, Shinsuke Kokubo, and Atsushi Nakajima; Electron Localization and Delocalization in Polyacene Nanocluster Anions; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602067

小安喜一郎, 直野泰知, 阿久津稔, 三井正明, 中嶋敦; The formation of composite clusters by the doping of metal atom; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602068

Masaaki Mitsui, Yukino Matsumoto, Naoto Ando, Shinsuke Kokubo, and Atsushi Nakajima; Photoelectron Spectroscopy of Oligothiophene Cluster Anions; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602069

長岡修平, 岡田英嗣, 土居真吾, 三井正明, 中嶋敦; Thermal Stability of V(benzene)<sub>2</sub> Sandwich Cluster on Self-Assembled Monolayer; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602070

土居真吾, 岡田英嗣, 長岡修平, 松本剛士, 三井正明, 中嶋敦; Infrared Spectroscopy of V(benzene)<sub>2</sub> Clusters Soft-Landed on the Solid Surfaces; International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-12), Nanjing, China, (2004); 20040906; 160602071

前田 俊樹, 末益 匠, 石橋 孝章; Construction of a spectrometer for IR-UV sum-frequency generation spectroscopy; ST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160601075

N. Ando, Y. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima; Structural phase transitions and electronic states of oligoacene nanocluster anions; ST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602164

K. Miyajima, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima; The Stern-Gerlach Deflection Experiment of Organometallic Sandwich Clusters; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602169

N. Hosoya, R. Takegami, K. Yada, S. Furuse, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, and A. Nakajima; Electric Dipole Moment of Lanthanide Organometallic Half-sandwich Cluster; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602172

S. Nagaoka, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima; Soft-Landing of Vanadium-Benzene Sandwich Clusters onto n-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602181

Y. Sonoda and T. Munakata; Unoccupied Electronic States of High-Tc Superconductor Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Investigated with Two-Photon Photoemission Spectroscopy; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602197

T. Sugiyama, M. Aida, N. Ueno and T. Munakata; Inhomogeneous Electronic Structure of Copper Phthalocyanine Thin Film Measured with Laser-Based Microspot Photoemission Spectroscopy; JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties(Tokyo), (2005); 20050924; 160602198

T. Sugiyama, T. Sasaki, N. Ueno, and T. Munakata; Development of laser-based microspot photoemission spectroscopy and its application to electronic structure of organic thin films; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA), (2005); 20051215; 160602140

I. Yamamoto, T. Munakata, and N. Ueno; Photoemission electron microscopy with femtosecond laser radiation; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA), (2005); 20051215; 160602141

Naoto Ando, Yukino Matsumoto, Tsuneyuki Nakamura, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima ; Structural phase transitions and electronic states of oligoacene nanocluster anions; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA) , (2005); 20051218; 160602165

Natsuki Hosoya, Ryuta Takegami, Jun-ichi Suzumura, Keizo Yada, Mark B. Knickelbein, Satoshi Yabushita, and Atsushi Nakajima; Formation and electronic structures of 1-D lanthanide organometallic nanowires; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA) , (2005); 20051218; 160602173

Kiichirou Koyasu, Minoru Akutsu, Junko Atobe, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima ; Selective Formation of M@Si<sub>16</sub> (M = Sc, Ti, and V); PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA) , (2005); 20051218; 160602177

Shuhei Nagaoka, Takeshi Matsumoto, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima; Soft-landing of one-dimensional organometallic clusters onto a self-assembled monolayer matrix; PACIFICHEM 2005 (Honolulu, USA) , (2005); 20051218; 160602182

T. Munakata, and T. Sugiyama; Photoemission microspectroscopy based on fs-laser radiation; Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces:in Relation to Organic and Molecular Devices(ESPMI-06), Nagoya, (2006); 20060302; 160602142

Atsushi Nakajima, Naoto Ando, and Masaaki Mitsui; Electronic Properties of Nano-scale Aggregates of  $\pi$ -Conjugated Organic Molecules; International Workshop Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces (ESPMI 06) (Nagoya) , (2006); 20060303; 160602168

Tomonori Nomoto, and Hiroshi Onishi; Observation of Rutile (110) Surface Covered with Organic Molecules by Fourth-order Raman Spectroscopy; 46th IUUVSTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (Abashiri, 46th IUUVSTA Workshop 準備委員会), P17 (2006); 20060522; 160601084

T. Munakata and Y. Sonoda; Two-Photon Photoemission for Benzene on Cu(110); 5-th Ultrafast Surface Dynamics (USD-5) and 46th IUUVSTA Workshop 21-25 May 2006, (Abashiri, Hokkaido), (2006); 20060522; 160602203

M.K. Beyer (Institut für Chemie, Sekr. C4, Technische Universität Berlin), Mark B. Knickelbein; ELECTRIC DEFLECTION STUDIES OF RHODIUM CLUSTERS; Symposium for Size-Selected Clusters (SSSC 07) (HOTEL LAGANT, Brand, Vorarlberg, Austria), (2006); 20061107; 160603014

Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi; Low-Frequency Vibrations at TiO<sub>2</sub>(110) Surface Observed with Fourth-Order Raman Scattering; The Fifth International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-V)(IWOX-V organizing committee, Tahoe City, USA), (2007); 20070108; 160601100

Tomonori Nomoto, and Hiroshi Onishi ; Low-Frequency Vibrations at TiO<sub>2</sub>(110) Surface Observed with Fourth-Order Raman Scattering; The Fifth International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-V 実行委員会, アメリカ), P-18 (2007); 20070109; 160601101

YAMAMOTO, Isamu; MATSUURA, Nobushi ; MIKAMORI, Masakazu; YAMAMOTO, Ryota ; YAMADA, Takashi; MIYAKUBO, Keisuke; UENO, Nobuo; MUNAKATA, Toshiaki ; Growth of PbPc thin films on graphite substrate studied by PEEM and Micro-UPS(PEEMとマイクロ UPS によるグラファイト上 PbPc 薄膜の成長過程); The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Berlin, Germany), (2007); 20070730; 160602246

### 学会発表 ポスター 国内

直野泰知, 小安喜一郎, 小原通昭, 中嶋敦, 茅幸二; 金属内包ケイ素クラスターの気相生成; ナノ学会創立大会(ナノ学会、神戸市), (2003); 20030529; 160602004

岡田英嗣, 宮島謙, 中嶋敦, 茅幸二; 希土類金属 - フタロシアニンサンドイッチクラスターの気相生成; ナノ学会創立大会(ナノ学会、神戸市), (2003); 20030529; 160602005

安藤直人, 小久保慎介, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; 負イオン光電子分光法によるナフタレン巨大クラスターの固液相転移の観測; 第 19 回化学反応討論会 (仙台市), 1P17 (2003); 20030611; 160602007

宮島謙, 岡田英嗣, 中嶋敦, 茅幸二; 金属原子置換反応による希土類金属-フタロシアニンサンドイッチクラスターの生成とその電子構造; 第 19 回化学反応討論会 (仙台市), 2P46 (2003); 20030612; 160602008

小安喜一郎, 直野泰知, 小原通昭, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; 遷移金属をドーブしたケイ素クラスターの水分子との吸着反応性; 第 19 回化学反応討論会 (仙台市), 2P17 (2003); 20030612; 160602009

許勝憲, 中嶋敦, 茅幸二; 気相反応を利用した Co/CoO と Fe/FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のナノクラスターロッドとナノコンポジットの創製; 第 19 回化学反応討論会 (仙台市), 3P19 (2003); 20030613; 160602010

細谷夏樹, 鈴村淳一, Mark B. Knickelbein, 中嶋敦; 多層ランタノイド - COT クラスターの気相生成と負イオン光電子分光による電子状態の解明; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030924; 160602018

石川延明, 堀本訓子, 上塚洋, 笹原亮, 大西洋, 中嶋敦; 銀ナノ粒子を用いた新規な表面増強ラマン散乱活性基板の評価; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602013

安藤直人, 小久保慎介, 松本由生乃, 三井正明, 中嶋敦; 負イオン光電子分光によるポリアセンクラスター中における余剰電子の局在状態の解明; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602014

井上健一郎, 土居真吾, 岡田英嗣, 長岡修平, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; 一次元有機金属クラスターの自己組織化単分子膜上へのソフトランディングと吸着状態の解明; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602015

S. H. Huh, 中嶋敦; Growth Process and Magnetic Property of Ferromagnetic Nanocluster Rods;

2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602017

土居真吾, 井上健一郎, 岡田英嗣, 長岡修平, 三井正明, 中嶋敦, 茅幸二; 固体表面上における一次元有機金属クラスターの安定性に及ぼす有機配位子の効果; 2003 年分子構造総合討論会(分子科学研究会、京都), (2003); 20030927; 160602021

阿久津稔, 小安喜一郎, 中嶋敦; TiSi<sub>16</sub> の特異的安定性: 電子状態および幾何構造からの検証; ナノ学会第 2 回大会(ナノ学会、東京), (2004); 20040509; 160602049

安藤直人, 小久保慎介, 松本由生乃, 三井正明, 中嶋敦; アントラセンナノクラスターの結晶化にともなう新たな電子状態の発現; ナノ学会第 2 回大会(ナノ学会、東京), (2004); 20040509; 160602050

土居真吾, 岡田英嗣, 長岡修平, 井上健一郎, 三井正明, 中嶋敦; 固体表面上における有機金属クラスターの熱的安定性に関する研究; ナノ学会第 2 回大会(ナノ学会、東京), (2004); 20040509; 160602051

石川延明, 堀本訓子, 中嶋敦; 電子系有機分子巨大クラスター負イオンにおける電子の局在性と構造緩和; 第 20 回化学反応討論会(化学反応討論会、東京), (2004); 20040623; 160602054

石川延明, 堀本訓子, 中嶋敦; 銀ナノ粒子を用いた新規な表面増強ラマン散乱(SERS)活性基板の開発と評価 - 気相で蒸着させた金属錯体の測定; 第 20 回化学反応討論会(化学反応討論会、東京), (2004); 20040623; 160602055

細谷夏樹, 鈴村淳一, 三井正明, Mark B. Knickelbein, 中嶋敦; ランタノイド - COT 有機金属ナノワイヤーの気相生成と電子構造; 第 20 回化学反応討論会(化学反応討論会、東京), (2004); 20040623; 160602056

長岡修平, 岡田英嗣, 土居真吾, 三井正明, 中嶋敦; 有機金属ナノクラスターの固体表面上における吸着状態と脱離過程; 第 20 回化学反応討論会(化学反応討論会、東京), (2004); 20040623; 160602057

Seung Hun Huh, 中嶋敦; Anomalous magnetic properties of Ni nanowire arrays in an anodic porous alumina template; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602072

堀本訓子, 石川延明, 中嶋敦; 基板上に配列した凝集銀ナノ粒子およびその表面増強ラマン散乱; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602073

安藤直人, 松本由生乃, 中村恒幸, 三井正明, 中嶋敦; アントラセン誘導体巨大クラスター負イオンの光電子分光: 電子の局在性に対する置換基効果; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602074

小安喜一郎, 阿久津稔, 跡部純子, 三井正明, 中嶋敦; 金属原子をドーブしたケイ素クラスターの電子的安定性; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602076

Seung Hun Huh, 田口洋介, 直野泰知, 川端小百合, 中嶋敦; Fabrication of high-density ferromagnetic nanowire arrays by laser plasma deposition into nanohole arrays; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602078

直野泰知, 川端小百合, Seung H. Huh, 田口洋介, 三井正明, 中嶋敦; 微細構造を有する基板上に構築された粒径選別ナノ粒子物質系の生成; 2004 年分子構造総合討論会, (2004); 20040927; 160602079

松本剛士, 長岡修平, 三井正明, 中嶋敦; 有機単分子膜で修飾されたシリコン基板上への有機金属クラスターのソフトランディング; 第 3 回ナノ学会大会(ナノ学会、仙台市), (2005); 20050508; 160602111

跡部純子, 小安喜一郎, 阿久津稔, 三井正明, 中嶋敦; 異なる電荷における安定な Si<sub>16</sub>M の生成; 第 3 回ナノ学会大会(ナノ学会、仙台市民会館、仙台), (2005); 20050508; 160602115

川端小百合, 直野泰知, 田口洋介, 許勝憲, 中嶋敦; ナノデザイン基板上へのナノ粒子構造体の形成 ; 第 3 回ナノ学会大会(ナノ学会、仙台市民会館、仙台), (2005); 20050508; 160602117

長岡修平, 松本剛志, 三井正明, 中嶋敦; アルカンチオール自己組織化単分子膜を利用した有機金属クラスターの吸着配向性と熱的安定性の制御 ; 第 3 回ナノ学会大会(ナノ学会、仙台市民会館、仙台), (2005); 20050508; 160602123

矢田啓蔵, 細谷夏樹, 鈴村淳一, 小安喜一郎, 宮島謙, 三井正明, Mark B. Knickelbein, 藪下聡, 中嶋敦; 希土類有機金属ナノワイヤー生成機構の定量的評価 ; 第 3 回ナノ学会大会(ナノ学会、仙台市民会館、仙台), (2005); 20050508; 160602126

安藤直人, 松本由生乃, 中村恒幸, 三井正明, 中嶋敦; オリゴアセン巨大クラスターの光電子分光: 結晶化したクラスターの生成に対する置換基効果; 第 21 回化学反応討論会(大阪), (2005); 20050601; 160602096

細谷夏樹, 竹上竜太, 鈴村淳一, 矢田啓蔵, Mark B. Knickelbein, 藪下聡, 中嶋敦; 希土類多層サンドイッチ型クラスターの生成機構; 第 21 回化学反応討論会(大阪), (2005); 20050601; 160602097

小安喜一郎, 阿久津稔, 跡部純子, 三井正明, 中嶋敦; ケイ素およびゲルマニウムを用いた金属内包クラスターの気相生成; 第 21 回化学反応討論会(大阪), (2005); 20050601; 160602099

田口洋介, S. H. Huh, 直野泰知, 川端小百合, 中嶋敦; ニッケル金属ナノ粒子配列の作製 ; 第 21 回化学反応討論会(大阪), (2005); 20050601; 160602101

杉山武晴, 佐々木俊英, 上野信雄, 宗像利明; レーザー顕微光電子分光による銅フタロシアニン吸着状態と界面電子構造; 第 21 回化学反応討論会.大阪, (2005); 20050601; 160602129

山本勇, 上野信雄, 宗像利明; フェムト秒パルスレーザーを用いた光電子顕微鏡観察(ポスター賞受賞); 第 21 回化学反応討論会.大阪, (2005); 20050601; 160602130

前田俊樹, 末益匠, 石橋孝章; Construction of a spectrometer for IR-UV sum-frequency generation spectroscopy; 科学技術振興機構(JST)領域横断国際シンポジウム「ナノスケール表面デザイン基板の創成とその電子物性および触媒活性」, (2005); 20050924; 160601057

安藤直人, 松本由生乃, 三井正明, 中嶋敦; 多環式芳香族分子クラスター負イオンの幾何構造と電子状態; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602103

宮島謙, Mark B. Knickelbein, 中嶋敦; ランタノイドサンドイッチ有機金属クラスターの磁場偏向実験; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602105

松本剛士, 長岡修平, 三井正明, 多田博一, 荒正人, 中嶋敦; 単分子膜で表面修飾されたシリコン基板上における有機金属クラスターの吸着状態; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602112

松本由生乃, 安藤直人, 三井正明, 中嶋敦; オリゴフェニルクラスター負イオンの光電子分光: 電子構造と集合構造形態に対するサイズ効果と分子形状の影響; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602113

石川延明, 堀本訓子, 三井正明, 中嶋敦; 銀ナノ粒子を用いた表面増強ラマン散乱(SERS)活性基板の改良と評価 粒径選別による基板作製法の改良 ; 2005 年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602114

跡部純子, 小安喜一郎, 阿久津稔, 三井正明, 中嶋敦; 金属原子内包ゲルマニウム-遷移金属二成分クラスターの生成; 2005年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602116

川端小百合, 直野泰知, 許勝憲, 中嶋敦; 粒径選別ナノ粒子により構成されるグラニュー膜の作製および評価; 2005年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602118

矢田啓蔵, 細谷夏樹, 古瀬駿介, 竹上竜太, Mark B. Knikelbein, 藪下聡, 三井正明, 中嶋敦; ランタノイド有機金属ナノワイヤーの生成機構の金属原子依存性表題訳文(英訳/和訳); 2005年分子構造総合討論会(分子構造総合討論会運営委員会、東京), (2005); 20050927; 160602127

園田康幸, 宗像利明; 2光子光電子分光法によるベンゼン/Cu(110)界面電子状態の観測; 分子構造総合討論会, 2P181 (2005); 20050927; 160602147

杉山武晴, 佐々木英俊, 上野信雄, 宗像利明; レーザー顕微光電子分光による銅フタロシアニン薄膜の電子構造および基板依存性; 分子構造総合討論会, 3P180 (2005); 20050927; 160602148

前田俊樹, 末益匠, 石橋孝章; 赤外紫外和周波発生分光装置の試作 ; 2005年分子構造総合討論会, 2P185 (2005); 20050928; 160601058

前田俊樹, 永原哲彦, 相田美紗子, 石橋孝章; 芳香族有機単分子膜の電子振動二重共鳴 SFGの紫外/可視プローブ波長依存性; 平成18年度日本分光学会春季講演会、(日本分光学会、東京), P24 (2006); 20060516; 160601079

川端小百合, 石川延明, 中嶋敦; 粒径選別された銀ナノ粒子により構成されるグラニュー膜の作製; 第4回ナノ学会大会(京都大学百年記念館、京都), PS1-34 (2006); 20060519; 160602180

矢田啓蔵, 細谷夏樹, 古瀬駿介, 三井正明, M.B. Knickelbein, 中嶋敦; 希土類有機金属ナノワイヤー生成機構の金属原子依存性; 第4回ナノ学会大会 PS1-1(京都), PS1-1 (2006); 20060519; 160602184

跡部純子, 小安喜一郎, 阿久津稔, 三井正明, 中嶋敦; 金属原子内包ゲルマニウムクラスターの生成; 第4回ナノ学会大会(京都大学百年記念館、京都), PS2-1 (2006); 20060520; 160602179

安藤直人・三井正明, 中嶋敦; アントラセン及びその誘導体クラスター負イオンの電子構造と集合様式の解明; 第22回化学反応討論会(岡崎コンファレンスセンター、岡崎), 1P42 (2006); 20060607; 160602166

中村恒幸・宮島謙, 中嶋敦; 2光子光電子分光法によるCu(111)表面の分子吸着による電子状態変化の観測; 第22回化学反応討論会(岡崎コンファレンスセンター、岡崎), 1P46 (2006); 20060607; 160602170

古瀬駿介, 細谷夏樹, 矢田啓蔵, 三井正明, 藪下聡, 中嶋敦; 希土類有機金属サンドイッチ錯体の電子構造の中心金属依存性; 第22回化学反応討論会(岡崎コンファレンスセンター、岡崎), 1P34 (2006); 20060607; 160602171

松本剛士, 長岡修平, 三井正明, 荒正人, 冨田博一, 中嶋敦; 気相クラスターの単離を目指したシリコン-アルケン系有機単分子膜の作製と評価; 第22回化学反応討論会(岡崎コンファレンスセンター、岡崎), 1P38 (2006); 20060607; 160602178

長岡修平, 松本剛士, 池本佳織, 三井正明, 中嶋敦; 有機分子マトリクスへソフトランディング単離された有機金属クラスターの吸着状態と熱的安定性; 2006年分子構造総合討論会(グランシップ、静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602154

細谷夏樹, M. B. Knickelbein, 宮島謙, 三井正明, 中嶋敦; 希土類多層サンドイッチ有機金属クラスターの電場偏向実験; 2006 年分子構造総合討論会(グランシップ、静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602155

中村恒幸, 松本剛士, 宮島謙, 中嶋敦; 金属ナノ粒子を付着させた金属基板および有機単分子膜シリコン基板の紫外光電子分光法による電子状態の測定; 2006 年分子構造総合討論会(グランシップ、静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602156

皆川千尋, 田口洋介, 宮島謙, 三井正明, 中嶋敦; ウェットプロセスにより合成した金属ナノ粒子の周期構造体の作製と評価; 2006 年分子構造総合討論会(グランシップ、静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602158

古瀬駿介, 阿久津稔, 細谷夏樹, 跡部純子, 宮島謙, 三井正明, 中嶋敦; アルミニウム リン混合成分クラスターの幾何構造と電子状態; 2006 年分子構造総合討論会(グランシップ、静岡県コンベンションアーツセンター), (2006); 20060920; 160602159

三賀森雅和, 山田剛司, 宮久保圭祐, 宗像利明; 銅多結晶上のフタロシアニン薄膜の顕微光電子分光; 分子構造総合討論会 2006年9月20 - 23日(静岡県静岡市), 2P130 (2006); 20060921; 160602209

浜田昌弘, 宮久保圭祐, 宗像利明; 2光子光電子分光法によるナフタレン/Cu(111)の非占有準位の観測; 分子構造総合討論会, (2006); 20060921; 160602210

永原哲彦, 相田美紗子, 福島均, 大西洋, 石橋孝章; シアノターフェニル SAM 膜の紫外・赤外二重共鳴和周波分光; 分子構造総合討論会, (分子構造総合討論会運営委員会、静岡), 3P130 (2006); 20060922; 160601080

関口健太郎, 山口祥一, 大西洋, 田原太平; フェムト秒マルチプレクス和周波分光法によるTiO<sub>2</sub>(110)表面のキャリアダイナミクス; 2006 年分子構造総合討論会 (分子構造総合討論会運営委員会、静岡), 4P134 (2006); 20060923; 160601088

中西昂介, 村上健, 山田剛司, 宮久保圭祐, 宗像利明; 光電子分光法によるナフタレン/HOPG表面の電子状態の観測; 第26回表面科学講演大会(日本表面科学会、吹田), P-04 (2006); 20061106; 160602219

山本勇, 松浦伸志, 山田剛司, 上野信雄, 宗像利明; 2光子光電子顕微鏡の開発と Cu(111)表面電子状態のイメージング; 第26回表面科学講演大会 (日本表面科学会、吹田), P-89 (2006); 20061106; 160602220

長岡 修平, 池本 佳織, 三井 正明, 中嶋 敦; 有機分子マトリクス基板を利用した気相クラスターのソフトランディング単離法; ナノ学会第5回大会(茨城県つくば市、つくば国際会議場(エポカルつくば)), PS16 (2007); 20070521; 160602225

細谷 夏樹, 竹上 竜太, 矢田 啓蔵, Mark B. Knickelbein, 三井 正明, 藪下 聡, 中嶋 敦; 希土類有機金属ナノワイヤーの低次元電子構造とサイズ効果; ナノ学会第5回大会(茨城県つくば市、つくば国際会議場(エポカルつくば)), PS28 (2007); 20070521; 160602227

石原良太, 川端小百合, 三井正明, 中嶋敦; 有機金属クラスターの超高感度検出を目指したSERS 活性基板の開発と評価; ナノ学会第5回大会(茨城県つくば市、つくば国際会議場(エポカルつくば)), PS130 (2007); 20070522; 160602226

中村恒幸・松本剛士・川端小百合・宮島謙・三井正明・中嶋敦; シリコン基板上に担持された金属ナノ粒子の2光子光電子分光; 第23回化学反応討論会(神戸大学百年記念館(神大会館)六甲ホール), 1P41 (2007); 20070613; 160602228

古瀬駿介・細谷夏樹・阿久津稔・三井正明・中嶋 敦; アルミニウム リン二成分クラスターの電子構造及び幾何構造; 第23回化学反応討論会(神戸大学百年記念館(神大会館)六甲ホール),

1P51 (2007); 20070613; 160602229

池本佳織・長岡修平・松本剛士・三井正明・中嶋 敦; カルボキシル末端アルカンチオール自己組織化単分子膜上における有機金属サンドイッチクラスターの吸着状態; 第 23 回化学反応討論会(神戸大学百年記念館(神大会館)六甲ホール), 2P01 (2007); 20070614; 160602230

北出雄平・安藤直人・三井正明・中嶋 敦; 核酸塩基クラスター負イオンの電子状態と集合構造; 第 23 回化学反応討論会(神戸大学百年記念館(神大会館)六甲ホール), 2P47 (2007); 20070614; 160602231

前田俊樹・永原哲彦・相田美紗子・石橋孝章; 振動 SFG スペクトルの可視プローブ波長依存性 - 測定自動化; 第 1 回分子科学討論会, 2P136 (2007); 20070918; 160601108

細谷夏樹, 竹上竜太, 矢田啓蔵, 三井正明, 藪下聡, 中嶋敦; 低次元ランタノイド有機金属クラスターの電子構造と幾何構造の実験的評価; 第 1 回分子科学討論会(東北大学、仙台), 2P027 (2007); 20070918; 160602234

池本 佳織, 長岡 修平, 三井 正明, 中嶋 敦; カルボキシル末端アルカンチオール自己組織化単分子膜を利用した有機金属クラスターのソフトランディング; 第 1 回分子科学討論会(東北大学、仙台), 2P139 (2007); 20070918; 160602237

杉山彰教, 田口洋介, 三井正明, 中嶋敦; 気相生成した金属ナノ粒子の磁気特性の評価; 第 1 回分子科学討論会(東北大学、仙台), (2007); 20070920; 160602238

永原哲彦・相田美紗子・石橋孝章; レーザービームの位置制御装置とその和周波分光への適用; 2007 年光化学討論会, 3P26 (2007); 20070928; 160601109

武内奈穂, 野本知理, 大西洋; 電子状態和周波分光器の製作; 第 27 回表面科学講演大会, (2007); 20071102; 160601111

#### (4)特許出願

国内出願 (8件)

1. 発明者: 中嶋 敦、堀本訓子、石川延明  
発明の名称: 表面増強ラマン散乱活性基板の作成方法  
出願人: 慶應義塾大学  
出願日: 平成 15 年 9 月 3 日  
出願番号: 特願 2003-311408 登録番号: 特許第 3714671 号(平成 17 年 9 月 2 日)
2. 発明者: 中嶋 敦、小安喜一郎、阿久津稔  
発明の名称: 遷移金属内包シリコンケージ化合物  
出願人: 慶應義塾大学  
出願日: 平成 15 年 12 月 3 日  
出願番号: 特願 2003-405091
3. 発明者: 中嶋 敦、三井正明、宮島謙、井上健一郎、土居真吾、安藤直人、岡田英嗣、長岡修平、マーク ニッケルバイン、茅幸二  
発明の名称: 一次元多層有機金属錯体ナノ磁気素子及び一次元多層有機金属錯体  
出願人: 慶應義塾大学  
出願日: 平成 15 年 12 月 5 日  
出願番号: 特願 2003-407075
4. 発明者: 大西洋、藤芳暁、石橋孝章  
発明の名称: 反射率測定装置  
出願人: 科学技術振興機構(JST)、神奈川科学技術アカデミー(KAST)

出願日：平成 15 年年 11 月 21 日

出願番号：特願 2003-392025

5. 発明者：大西洋、藤芳暁、石橋孝章

発明の名称：4 次の非線形光学効果に基づく界面の時間領域振動分光法及び装置

出願人：科学技術振興機構(JST)、神奈川科学技術アカデミー(KAST)

出願日：平成 16 年 01 月 06 日

出願番号：特願 2004-001101

6. 発明者：中嶋 敦、許勝憲、直野泰知、川端小百合、田口洋介

発明の名称：金属ナノ粒子の配列蒸着方法及び金属ナノ粒子を用いた  
カーボンナノチューブの成長方法

出願人：慶應義塾大学

出願日：平成 17 年 4 月 21 日

出願番号：特願 2005-123509

7. 発明者：中嶋 敦、許勝憲

発明の名称：金属ナノ粒子の生成方法

出願人：慶應義塾大学

出願日：平成 17 年年 5 月 23 日

出願番号：特願 2005-149157

8. 発明者：石橋孝章、大西洋

発明の名称：和周波発生分光装置及び和周波発生分光法

出願人：広島大学(持分 0.6)・神戸大学(持分 0.4)

出願日：平成 17 年 8 月 31 日

出願番号：特願 2005-251718

海外出願 (0 件)

(5)受賞等

受賞

石橋孝章 2008 Meggers Award (米国 Society for Applied Spectroscopy)

Applied Spectroscopy 誌掲載の優れた論文の発表に対して

対象論文“Infrared-Ultraviolet Sum-Frequency Generation Spectrometer with a Wide Tunability of the Ultraviolet Probe,” Toshiki Maeda, Taka-aki Ishibashi, Applied Spectroscopy, 61, 459-464 (2007).

第 1 回分子科学討論会(仙台) 2007 年 9 月 17 日~20 日 優秀ポスター賞

発表題名:低次元ランタノイド有機金属クラスターの電子構造と幾何構造の実験的評価

(慶大理工・JST) 細谷 夏樹, 竹上 竜太, 矢田 啓蔵, 三井 正明, 藪下 聡, 中嶋 敦

第 1 回分子科学討論会(仙台) 2007 年 9 月 17 日~20 日 優秀ポスター賞

発表題名:カルボキシル末端アルカンチオール自己組織化単分子膜を利用した有機金属クラスターのソフトランディング

(慶大理工・JST) 池本 佳織, 長岡 修平, 三井 正明, 中嶋 敦

第 23 回化学反応討論会(神戸) 2006 年 6 月 13 日~15 日 ベストポスター賞

発表題名:NaTaO<sub>3</sub> 光触媒の時間分解赤外分光法による解析

(神戸大理工・JST・東理大) 丸山規司・野本知理・岩瀬顕秀・加藤英樹・工藤昭彦・大西 洋

Prof. Steven J. Sibener, Elected Fellow (2006), American Association for the Advancement of Science.

**2006年4月 日本化学会「学生講演賞」**

発表題名:有機単分子膜にソフトランディング単離された気相クラスターの吸着構造と脱離過程

(慶大理工・JST-CREST) 長岡修平、松本剛士、三井正明、中嶋敦

発表学会:第86日本化学会春季年会

**第22回化学反応討論会(岡崎) 2006年6月7日~9日 ベストポスター賞**

発表題名:アントラセン及びその誘導体クラスター負イオンの電子構造と集合様式の解明

(慶大理工・JST-CREST) 安藤直人、三井正明、中嶋敦

**第22回化学反応討論会(岡崎) 2006年6月7日~9日 ベストポスター賞**

発表題名:気相クラスターの単離を目指したシリコン-アルケン系有機単分子膜の作製と評価

(慶大理工・JST-CREST・阪大工) 松本剛士、長岡修平、三井正明、荒正人、多田博一、中嶋敦

三井正明 **日本化学会「進歩賞」**、2006年3月

三井正明 **分子構造総合討論会「奨励賞」**、2005年9月

**第21回化学反応討論会(大阪) 2005年6月1日~3日 ベストポスター賞**

発表題名:希土類多層サンドイッチ型クラスターの生成機構

(慶大理工・ANL・JST-CREST) 細谷夏樹、竹上竜太、鈴木淳一、矢田啓蔵、Mark B. Knickerbein、藪下 聡、中嶋敦

**第21回化学反応討論会(大阪) 2005年6月1日~3日 ベストポスター賞**

発表題名:フェムト秒パルスレーザーを用いた光電子顕微鏡観察

(千葉大工・阪大理・JST-CREST) 山本勇、上野信雄、宗像利明

**第3回ナノ学会(仙台) 2005年5月8日~10日 若手優秀発表賞**

発表題名:アルカンチオール自己組織化単分子膜を利用した有機金属クラスターの吸着配向性と熱的安定性の制御 (慶大理工, JST-CREST) 長岡修平、松本剛士、三井正明、中嶋敦

藤芳暁 **分子構造総合討論会「奨励賞」**、「四次ラマン分光法による色素溶液表面の界面選択的観測」2004年9月

**第20回化学反応討論会「ベストポスター賞」**、2004年6月 細谷夏樹

H. Uetsuka, Y. Harada, H. Sakama, H. Onishi and Y. Sakashita, **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, Paper of The Year 2004 (Gold Prize).

大西洋 **矢崎科学技術振興記念財団 矢崎学術奨励賞**「走査トンネル顕微鏡による反応活性点の特定を基礎とした高機能光触媒の開発」(2004年)

大西洋 **応用物理学会 JJAP 編集貢献賞**(2004年)

**第19回化学反応討論会「ベストポスター賞」** 安藤直人 2003年6月

石橋孝章・大西洋 **日本表面科学会 技術賞**「可視プローブ波長可変性を持つマルチブレックス赤外可視和周波分光装置の開発」(2003年)

大西洋 **日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会 ナノプローブテクノロジー賞**「非接触原子間力顕微鏡による吸着分子の化学識別」(2002年)

新聞報道

日経産業新聞 2004年3月24日「原子レベルで表面を観察」

## その他

Mark B. Knickelbein, Atsushi Nakajima, and Steven J. Sibener  
Exploring the Magnetic Properties of Sandwich Clusters  
Magnetics Business & Technology, Spring Issue, 28 (2005).

## 7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2002年11月13日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	KAST	7人	プロジェクト提案内容の周知と研究方針の確認
2002年12月25日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	慶應義塾大学理工学部	29人 (高尾、松浦)	チーム内キックオフミーティング
2003年2月28日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	KAST	5人	蒸着基板搬送方法の議論と研究報告
2003年7月25日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	神奈川サイエンスパーク西棟6F	30人 (高尾、松浦)	チーム内の研究の進捗状況報告、外部講師(宗像副主任研究員(理研))招聘
2004年1月13日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	慶應義塾大学理工学部	29人 (松浦)	チーム内の研究の進捗状況報告、外部講師(宗片教授(東工大))招聘
2004年4月22日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	KAST	4人	発表内容の連携を確認し、装置移動計画と共同研究予定の確認
2004年5月13日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	シカゴ大学 James Franck Institute	講演会 15人, 打ち合わせ 3人	JST とシカゴ大学との研究契約を締結への研究課題と役割分担の確認
2004年7月8日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	理研、レーザー棟	5人	勉強会と中嶋、宗像の研究計画の着手順の確認
2004年11月19日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	シカゴ大学 James Franck Institute	16人	研究グループの進捗状況の報告会と今後の方針の意見交換、中間評価に向けて研究の重点目標を確認
2004年12月24日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	慶應義塾大学理工学部	24人 (廣田、松浦)	チーム内研究進捗状況の報告会
2005年3月24日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	神戸大学理学部化学科	7人	ソフトランディング基板の搬入方法の課題抽出と今後の研究由計画の確認
2005年9月24,25日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	慶應義塾大学三田キャンパス北館	85人 (福山領域代表)	科学技術振興機構(JST)領域横断国際シンポジウム「ナノスケール表面デザイン基板の創成とその電子物性および触媒活性」の開催とチームミーティング
2006年6月17日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	慶應義塾大学理工学部	27人	研究グループの進捗状況の報告会と今後の方針の意見交換、研究の重点目標確認
2006年12月13日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	アルゴン国立研	3人	研究グループの進捗状況の報告会と今後の方針の確認
2007年1月25日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	神戸大学理学部化学科	3人	進捗状況の報告とソフトランディング実験の手順の確認

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2007年4月13日	JST - CREST - 中嶋チーム主要研究会	アルゴンヌ国立研 APS	3人	研究グループの進捗状況の報告会と今後の方針の確認
2005年7月14日	JST - CREST - 中嶋チーム研究会	慶應義塾大学理工学部	15人	研究グループの進捗状況の報告会とプロジェクトの取りまとめの方針の確認

#### 慶大 - アルゴンヌ共同実験の実績(8件)

- 2002年3月4日 - 10日 中嶋 敦 アルゴンヌ国立研化学部門にて磁場偏向実験  
2003年12月3日 - 8日 中嶋 敦 アルゴンヌ国立研化学部門にて磁場偏向実験  
2004年3月15日 - 21日 宮島 謙 アルゴンヌ国立研化学部門にて磁場偏向実験  
2004年5月12日 - 16日 中嶋 敦 アルゴンヌ国立研化学部門にて磁場偏向実験、  
および研究ミーティング  
2004年8月30日 - 9月6日 宮島 謙 アルゴンヌ国立研化学部門にて磁場偏向実験  
2004年11月15日 - 22日 中嶋 敦 アルゴンヌ国立研化学部門にて電場偏向実験、  
および研究ミーティング  
2006年12月11日 - 15日 中嶋 敦 アルゴンヌ国立研化学部門にて電場偏向実験、  
およびミーティング  
2007年4月10日 - 15日 中嶋 敦 アルゴンヌ国立研放射光施設 APS にて XMCD 測定、  
および研究ミーティング

#### 8 研究成果の展開

##### (1)他の研究事業への展開

##### X線自由電子レーザー利用推進研究「蛋白質単粒子解析用液体・分子ビーム生成装置の開発」(慶大理工)

X線自由電子レーザーの推進利用課題の1つとして、機能ナノクラスターの生成、分離技術を生かしつつ、たんぱく質短粒子解析の液体・分子ビーム生成装置を設計・開発する研究が取り上げられた。

##### 科学研究費補助金 基盤研究(A)「光導波路分光法による担持有機金属ナノクラスターの光物性の解明」(慶大理工)

本プロジェクトで発見、同定した有機金属ナノクラスターの光吸収を、光導波路分光法によって測定する試みに研究展開している。

##### 先端計測分析技術機器開発事業「大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡の開発」(神戸大理)

島津製作所が主導する本 CREST 研究の成果に触発されて、汎用分析顕微鏡に期待される性能のひとつに高分解能ケルビンプローブが取り入れられた。

##### 太陽光発電システム未来技術研究開発事業「高効率・集積型色素増感太陽電池モジュールの研究開発」(神戸大理)

太陽光を吸収した色素から二酸化チタン電極への電子注入を、ケルビンプローブ顕微鏡を用いて単一色素ごとに計測することをめざす。本研究で蓄積した計測ノウハウを活用する。

##### 科学研究費補助金 特定領域研究「高次系分子科学」(神戸大理、広島大理)

走査プローブ顕微鏡と和周波分光を用いて生体分子機能の解析にいとむ。本研究で蓄積した計測ノウハウを活用する。

##### Core-to-Core 研究課題「有機エレクトロニクス関連薄膜・界面の電子構造と電子過程」(阪大理)

有機薄膜の界面電子状態の研究（代表：関一彦（名大理））のメンバーに加わり、光電子分光を用いた研究を推進している。

## (2) 実用化に向けた展開

### SERS 活性基板を用いた振動分光

ソフトランディングされた化学種の分子構造、吸着構造を振動分光の点から評価するために、表面増強ラマン分光法(SERS)の利用を進めた。銀ナノ粒子をアミノシランコートしたガラス基板の上に蒸着する手法を確立し、簡便かつ高感度に表面吸着種のラマンスペクトル測定することに成功した。この手法は、SERS 活性基板を用いた吸着分子種の振動分光に関する出願特許（特許登録番号：特許第 3714671 号）として特許を取得し、中嶋（慶大）らと（株）堀場製作所との間で技術実施許諾契約書（平成 17 年 3 月 22 日締結）5 年間を取り交わし、発明の実施許諾を実施している。

### 顕微光電子分光のための高精度ステージ

レーザーを用いた顕微光電子分光ならびに 2 光子光電子分光法は、新しい基板評価測定法として今後利用されることが期待される。特に、宗像（阪大）研究過程で開発した高精度ステージ（mm 駆動後の位置復帰精度 < 50 nm）も広い利用範囲が考えられる。

### ケルビンプローブ顕微鏡による局所仕事関数の計測

有機金属クラスターや金属ナノ粒子から金属酸化物表面への電荷移動が機能発現に重要な役割を果たす触媒・光触媒・色素増感太陽電池の研究開発に利用すべくシャープ・住友化学・トヨタ自動車・三井化学とのあいだで共同研究を開始した。特にトヨタ自動車との共同研究においては、質量選別した遷移金属クラスターをランディングさせた触媒モデルの解析を目標としており、本 CREST 研究において蓄積した技術体系が企業における研究開発に移転されつつある。また、島津製作所が主導する高機能顕微鏡開発プロジェクトにおいてケルビンプローブ機能を実証するための標準試料を供給している。

### 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プ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。これはプローブ光発生部分および分光部分に特別な工夫を行った結果であり、そのノウハウに関して特許出願を行った。装置を構成する基本部品であるフェムト秒チタンサファイアレーザー光源の高性能化と低価格化が現在進みつつある。最新のレーザーと我々の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。製品化を共同で推進するパートナー企業を募集中である。

## 9 他チーム、他領域との活動とその効果

### (1) 領域内の活動とその効果

1. 田中一義チームの多田博グループが開発したアルキル被覆シリコン表面をソフトランディング基板として利用する方策を検討し、非破壊蒸着と十分なクラスター固定化機能を見出した。また、本領域内の他班には中澤、竹谷、多田など阪大からの参加者との交流が深まり、特に、多田教授とは有機薄膜の作成、電子状態について有意義な情報交換を行った。
2. 領域アドバイザー玉尾先生のご指摘をきっかけとして、京都大学化学研究所の時任教授らのグループと共同で、希土類有機金属錯体の大量合成を達成した。ナノクラスターの基礎的な知見から、g 単位の量産可能な新しい物質の創成へと展開できた。
3. 領域代表福山先生、領域アドバイザー寺倉先生などの方々と、バナジウム-ベンゼンの有機金属サンドイッチクラスターの電子物性について物性物理の視点から議論を重ねるとともに、阪大三宅先生、理研加藤先生らと交えて、d-p 相互作用に基づく化合物群の指導原理の理解を深めることができた。
4. 田中一義チームの多田博グループが開発したアルキル被覆シリコン表面を和周波分光解析し、被覆シリコンがプローブ顕微鏡探針に利用できることを見出した。

5. 田中一義チームの北川敏一グループが開発したアダマンタン三脚チオール単分子膜を和周波分光解析した。

(2) 領域横断的活動とその効果

2005年9月24,25日に慶應義塾大学三田キャンパスにおいて科学技術振興機構(JST)領域横断国際シンポジウム「ナノスケール表面デザイン基板の創成とその電子物性および触媒活性」を御園生領域田旺帝チームと共同開催した。このシンポジウム開催を通じて、触媒の活性機構が電子物性の評価と密接に関連していることを確認でき、組成が精密に規定されたクラスターによって作成された固体表面の重要性が改めて認識された。

また、これを契機として招待講演者であった Annabella Selloni 教授(プリンストン大学の理論化学者)との共同研究をはじめた。また、田旺帝チームとはケルビンプローブ顕微鏡によるモデル触媒解析について共同で研究を実施した。

藤嶋領域工藤昭彦チームが作成したナノ構造体光触媒の分光ダイナミクス計測に、微弱光計測のノウハウをもつ当チーム研究員が参画した。共著学会発表と共著論文に加えて共著表彰を受けた。

JST ナノ計測ワークショップ(2005年8月静岡)において多数のプローブ顕微鏡研究者、さらに複数の領域総括と議論する機会をえてケルビンプローブ顕微鏡を用いた表面解析の方向性に自信をもつことができた。

10 研究成果の今後の貢献について

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

本プロジェクト研究によって、世界で類を見ない複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に成功し、定量的な物理化学的測定を通じてクラスター内の電子の動きと構造変化を明らかにし、1ナノメートル内外のナノ物質の特異性を明らかにした。さらに、複合クラスターを部品とする機能発現の基礎をソフトランディング技術の確立と併せて与えながら、電子の振る舞いに着目したナノ物質科学の重要性をクラスター科学の点から明らかにした。また、分子を単位とするナノメートルスケールの巨大ナノクラスターを生成させることに成功し、20年来進んでいなかった気相と凝縮相を真に橋渡しする研究成果を挙げることに成功している。

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ことで、新たな階層性をもつ2次元物質系が構築できる基礎を与えている。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。

また、有機金属化合物を固体表面に集積する手法として、これまで用いられてきた液相反応に加えて、気相合成したクラスターのソフトランディングというアプローチの有効性を実証した。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つと考えている。

さらに、周期デザイン基板とソフトランディングさせた遷移金属クラスターを化学分析するために開発したマルチプレックス和周波分光法と四次ラマン分光法が予想を超えて発展した。これらに界面電子状態を計測する電子状態和周波分光法を組み合わせることで、媒質に埋没した界面の電子状態と振動状態を、あたかも真空中においた固体表面であるかのように、精密かつ高感度に計測できる。とりわけ、本研究で確立した電子分光測定法であるマイクロスポット光電子分光は、他に例のない技術であり、それを実際に有機薄膜に応用して、この方法の有効性の一端を示す測定例を得ることができた。

マルチプレックス和周波分光法と四次ラマン分光法、およびマイクロスポット光電子

分光は、新しい測定法としての位置づけをより明確にするとともに、界面電子状態研究の新たな展開が可能になると期待される。本研究で開拓したプローブ顕微鏡技術と光学・電子分光法を活用することによって、真空中で孤立した表面ではなく、二相が接する開放系としての界面を研究する新しい実験スタイルが見えてきた。今後 20 年間の界面物性研究を方向づけるベクトルであると考えている。

## (2)社会・経済の発展が期待される成果

ナノ構造体を予め機能性クラスターとして創製し、その非破壊、選択的蒸着によって基板表面を修飾可能とするソフトランディング法は、新たな機能表面の創成法に位置づけられると期待している。とりわけ、バナジウム - ベンゼンをはじめとする遷移金属有機金属錯体は、d 電子 - 電子間の新たなスピン制御の考え方を提案すると同時に、高密度磁気記憶媒体への可能性を提示している。

マルチプレックス和周波分光法と四次ラマン分光法、およびマイクロスポット光電子分光は、界面分子の分子構造、吸着構造、さらには吸着電子準位を明らかにできる手法である。界面での構造、電荷伝達の機構を明らかにすることは、「役に立つ表面」の開発の促進につながるるとともに、新しい界面分析法として汎用機器に組み込まれるものと期待される。

一方、触媒・光触媒・色素増感太陽電池などの実用デバイスにおいて、有機金属クラスターや金属ナノ粒子から固体表面への電荷移動が機能発現に重要な役割を果たす。従来の計測法(光電子分光法など)は多数のクラスターや粒子をまとめて計測し平均値を知る方法であった。これに対して、ケルビンプローブ顕微鏡はひとつひとつのクラスター粒子を個別計測する。少量しか存在しないが非常に高い機能を発揮する素構造を発見することが可能になった。革新的な機能をもつデバイスの開発を大いに促進することが期待できる。また、従来の光電子分光法では手付かずであった吸着誘起の電子準位について、2 光子光電子分光法が解明の手がかりを与えることを示した。特に、非占有準位では、フェムト秒電子ダイナミクスのために、準位そのものについての理解は難しい問題をはらんでいる。これらに対する理解を深めることは、科学としての課題であるとともに、材料開発にも欠かせないと考えられる。

さらに、高分子材料(ポリマー)は市場規模と発展性において化学産業の中核となる材料である。本研究で開発したマルチプレックス二重共鳴和周波分光法は、ポリマーと異種材料との接合面を化学分析する計測法として有望である。分光器を商品化することによって和周波分光が企業の開発現場で常用されれば、ポリマー多層膜の剥離阻止や EL 素子の効率化に役立ち、結果として大きな経済効果をもたらすであろう。

## 11 結び

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ことで、新たな階層性をもつ 2 次元物質系が構築できる基礎を与えている。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。これらの研究は、日本化学会のみならず、日本物理学会などの数々の学会における招待講演などから高い評価を受け、広く国際学術誌上で議論される(2004、2005年にJ. Am. Chem. Soc. に発表した2つ論文は、ともにすでに被引用件数20数件以上に及んでいる)とともに、Gordon Research Conferenceをはじめとする多くの国際学会での招待講演を毎年多数依頼されている(2003年以降23件(中嶋分のみ))。

本プロジェクトで新たに開発した搬送可能な超小型クラスター生成源を、放射光施設、赤外自由電子レーザー、X線自由電子レーザー、STM/AFM装置などと広く組み合わせることによって、機能クラスターに基礎おくナノ物質科学が一層豊かに深みを増すと考えられる。例えば、この手法はSpring-8や、オランダFOM研究所やハーバード大学との共同測定に発展しており、複合クラスターの科学だけをとって、今後の展開は多様である

と期待できる。

一方、気相クラスターの蒸着基板として自己組織化単分子膜を用いる手法は、基板上の有機分子を自在に変化できる特徴から、今後、機能単位の固定化法として、ますます汎用性を増すものと期待される。この点において、自己組織化単分子膜の有効性とその挙動を解明した本研究の成果は、今後の発展の基礎を与える意義をもつ。

さらに、有機分子を単位とする巨大ナノクラスターの電子物性の測定から、20年来進んでいなかった気相と凝縮相を真に橋渡しする研究成果が得られており、弱い分子間力の凝集体の科学が進むことが期待される。特に、近年盛んに実用化が計られている有機デバイスの開発に関連して、有機薄膜の界面での電子状態は、その作成法と評価法の確立は極めて重要な研究になると考えられる。その理由は、有機薄膜の界面や電極上の電子状態は不明な点が多く、有機デバイス開発のネックのひとつとなっているからである。本プロジェクトの有機ナノ結晶の生成法や顕微光電子分光ならびに2光子光電子分光は、界面電子状態を解明する新しい手法であり、分子の集合状態と電子状態との関連を解明し、実際的な膜を理解する鍵を与えると期待できる。また、非占有準位の顕微測定も可能となり、表面科学としてもデバイス開発の基盤としても大きな発展が期待される。

ソフトランディングさせた遷移金属クラスターの骨格振動を計測する目的で開発してきた四次ラマン分光法とマルチプレックス振動和周波分光法が予想を超えて発展しつつある。これらに界面電子状態を計測する電子状態和周波分光法を組み合わせることで、媒質に埋没した界面の電子状態と振動状態を、あたかも真空中においた固体表面であるかのように、精密かつ高感度に計測できる。真空中で孤立した表面ではなく、二相が接する開放系としての界面を研究する新しい実験スタイルが見えてきた。今後20年間の界面物性研究を方向づけるベクトルであると考えている。

#### <プロジェクト運営について>

本プロジェクトでは、福山秀敏領域総括の先生の真摯な議論、ならびに領域アドバイザーの先生方との交流によって、大変意義深い成果が数多く挙げられましたことに、心から感謝申し上げます。電極問題、d-システムなどの斬新な切り口によって、サイエンスの質が深まったことは、プロジェクトの推進の上で多角的な動機付けを適切に頂けたものと感謝しております。領域ミーティングでの議論が、研究進捗の見張り役になるのではなく、実際のプロジェクト推進を加速する方向に機能していたことは、研究領域を形成してプロジェクトを推進することの意義をうまく生かした成功例になるものと考えております。

研究推進では、チーム内のメンバーが神戸大、広島大、阪大に栄転を果たし、さらに研究推進に必要な援助をJST研究予算からの確に行なっていただきましたことに感謝いたします。とりわけ、国際共同研究の点では、アルゴン国立研究所との契約に関して粘り強く方策を探っていただき、契約に至りましたことを、特にご尽力頂いたJST本部の廣田氏、古旗氏に改めて感謝いたします。

幸いチーム内で研究に従事した若手メンバーも、藤芳（現、東工大助教）、宮島（現、東大助教）、三井（現、静大准教授）というように、新たな活躍の場を得て研究に従事できていることは、若手育成にも本プロジェクトが大きな役割を果たしたものと感じております。今後、各メンバーは、これまでに得た叢智を基礎として、一層の研鑽に精進して、それぞれが新たな深遠な目標を設定して研究に邁進するものと思います。

最後になりましたが、領域研究事務所の松浦技術参事、池田事務参事、細川前事務参事、赤田さん、松本さん事務担当の皆様にも、推進上大変お世話になりましたことを、重ねて御礼申し上げます。

(参考資料) アメリカのグループからの成果報告書は、和訳をして盛り込みましたが、参考までに原文を添付いたします。

## Final Report to the Japan Science and Technology Agency: *Nano-scale Design Oriented Towards Optomagneto Materials*

Mark B. Knickelbein, Argonne National Laboratory

### Research Theme and Aim

The work conducted at Argonne National Laboratory has been aimed at identifying and characterizing metal and organometallic clusters as potential building blocks for the assembly of nanoscale magnetic (including magneto-optical) materials. In our work, laser vaporization synthesis was used in conjunction with molecular beam methods to create a variety of metal and organometallic cluster species, which were then studied as isolated species in a vacuum environment. Magnetic beam deflection (Stern-Gerlach) studies were employed to determine the magnetic moments of clusters as a function of their size and composition. In other studies, electric deflection measurements were employed to determine the polarizabilities and dipole moments of these same types of clusters, quantities which have provided complementary information regarding their electronic and geometric structures. In order to bridge the gap between gas-phase and condensed-phase nanomaterials, we have synthesized polydisperse thin-film assemblies of cobalt clusters using molecular beam deposition, and we have investigated the magnetic properties of these films using AC and DC SQUID magnetometry.

### Research Results

#### *Isolated Clusters in Beams*

The Argonne team has made significant progress in characterizing the magnetic properties of both isolated and supported metal cluster systems. We have performed a molecular beam deflection study of bare cobalt clusters and of the complexes formed from their reactions with benzene. As shown in Fig. 1, bare cobalt clusters display magnetic moments in the 2.0-2.5  $\mu_b$  per atom range, significantly above the bulk value of 1.72  $\mu_b$ . While  $\text{Co}_{12-32}$  clusters are superparamagnetic at all temperatures investigated ( $T=54-150\text{K}$ ),  $\text{Co}_{7-11}$  display evidence of emerging locked-moment (i.e., blocked) behavior at  $T < 100\text{K}$ . Small particles that exist in a blocked state have the spatial direction of their magnetization vectors “frozen”, and thus in principle are capable of storing a bit of information. Usually the anisotropy needed to produced a blocked state in a particle decreases with particle size, such that below a few thousand atoms particles become superparamagnetic at a few tens of degrees Kelvin. The discovery that  $\text{Co}_{7-11}$  clusters exist in a blocked state at relatively high temperatures is unexpected and potentially useful. As shown in Fig. 1, reaction of cobalt clusters with benzene effectively quenches their magnetism in all but the smallest clusters. The persistence of substantial moments for the  $\text{Co}_n(\text{benzene})_m$  clusters for  $n=2-4$  may be evidence that they adopt sandwich (rather than rice-ball) structures.

We have extended our

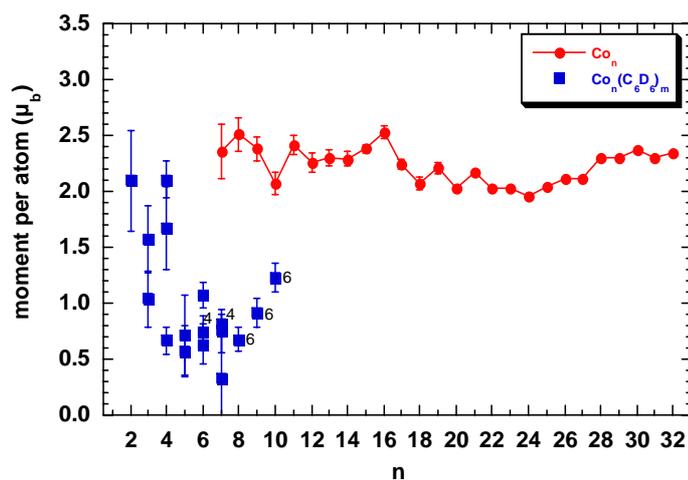


Figure 1. Magnetic moments per atom for bare and benzene-covered cobalt clusters. The number of adsorbed benzene molecules is indicated for some  $n$ .

deflection studies to metal clusters containing more than one transition metal atom, namely to cobalt-manganese alloy clusters. We have measured magnetic moments for  $\text{Co}_n\text{Mn}_m$  clusters (36-44% Mn content) in the size range  $n+m=11-28$  and found they are magnetically ordered superparamagnets, possessing magnetic moments per-atom that are comparable to or larger than cobalt clusters of the same total number of atoms (Fig. 1). This is a remarkable result, since it is known that bulk  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x$  alloys having similar compositions ( $x$ ) to those of the clusters display no long-range magnetic order and possess near-zero (local) magnetic moments. Although these results clearly show that small  $\text{Co}_n\text{Mn}_m$  clusters possess different electronic structures (and thus magnetic properties) than bulk  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x$  alloys, the underlying details are not clear. Detailed electronic structure calculations are needed to reveal the nature of the electronic structures of these clusters and how they are different from those of bulk alloys.

A particularly promising class of organometallic building blocks are the multidecker organometallic sandwich clusters, discovered by Nakajima and coworkers at Keio University. Simple molecular orbital considers predicted that certain transition metal-benzene sandwich clusters such as  $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$  should possess a net spin and thus be (para)magnetic. To be useful as magnetic building blocks in materials, however, it is desirable that the  $n$  paramagnetic vanadium atoms in the cluster be ferromagnetically coupled to form a high-spin molecule. To investigate this possibility, magnetic deflection studies were conducted at Argonne using a Stern-Gerlach beam deflection apparatus equipped with a cryogenic cluster source. These studies confirmed that the moments of  $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$  and  $\text{Sc}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$  clusters increase with with  $n$  (Fig. 2), confirming that they are indeed ferromagnetically ordered. Even  $\text{Ti}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ , which might be expected to be non-magnetic based on simple molecular orbital considerations actually possesses a small but nonzero moment above  $n=2$ .

Magnetic deflection studies were also conducted on a second class of organometallic sandwich clusters composed of various lanthanide metal atoms (Ln) and 1,3,5,7 cyclooctatetraene

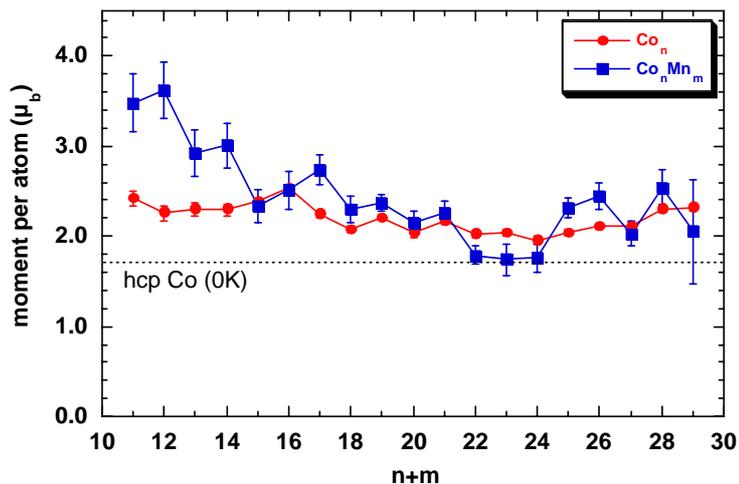


Figure 2. Magnetic moments (per atom) of pure cobalt clusters and cobalt manganese clusters. The per-atom moment of bulk (hcp) cobalt is indicated by the dashed line.

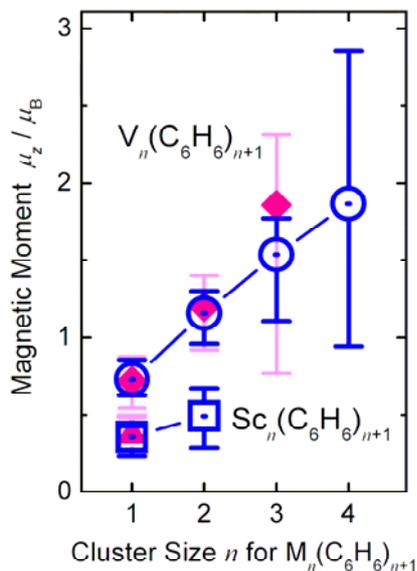


Figure 3. Magnetic moments of  $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$  and  $\text{Sc}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$

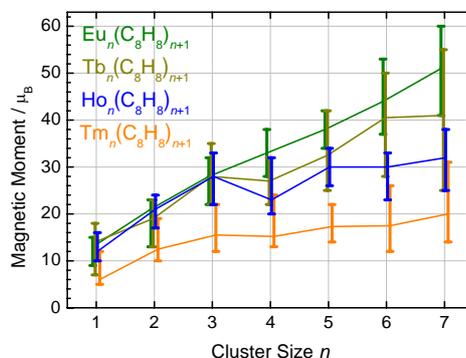


Figure 4. Magnetic moments of  $\text{Ln}_n(\text{COT})_{n+1}$  clusters

(COT). The Argonne cryogenic source enabled production of very large  $\text{Ln}_n(\text{COT})_{n+1}$  clusters, for example  $\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}$  has been produced up to  $n=25$  at low source temperatures. Magnetic deflection studies of  $\text{Ln}_n(\text{COT})_{n+1}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) up to  $n=7$  show a general increase of magnetic moment with increasing  $n$ . In particular  $\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}$  cluster show a monotonic increase in moment with increasing  $n$ , implying ferromagnetic ordering of atomic moments. By contrast, the corresponding  $\text{Tb}, \text{Ho},$  and  $\text{Tm}$  complexes show a “dip” at  $n=4$  followed by a further increase in moments, suggesting an unusual magnetic ordering configuration in which a single  $\text{Ln}^{\text{II}}$  ion aligns antiferromagnetically with respect to the remaining, ferromagnetically ordered  $\text{Ln}$  ions (Fig. 4).

The discovery of the  $\text{C}_{60}$  and the other hollow fullerenes quickly led to speculation that they might serve as *in-vivo* “delivery capsules” for medicines or radiological contrast agents that are not by themselves suitable for direct introduction into the body. A modified form of  $\text{Gd}_3\text{N}$ -containing- $\text{C}_{80}$  ( $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$  for short) has been shown to be an especially effective MRI contrast agent. Although major strides are being made toward the medical application of this compound, comparatively little is known about its fundamental molecular properties. Recently, a combined experimental and theoretical study of the basic molecular and magnetic properties of  $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$  was undertaken. Shiv Khanna and coworkers at Virginia Commonwealth University used density functional theory to determine that  $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$  can exist as two structures, one with a magnetic moment of 14 bohr magnetons and second with a moment of 21 bohr magnetons. In a complementary experimental effort, Mark Knickelbein performed magnetic deflection measurements of the isolated  $\text{Gd}_3\text{N}$  “nugget”, and found a magnetic moment of  $17 \pm 2$  bohr magnetons, a value between those found in the theoretical study of the encapsulated cluster. Together, these results show that encapsulation of  $\text{Gd}_3\text{N}$  does little to affect its large magnetic moment—the property that likely leads to enhanced proton relaxivity rates and thus the effectiveness of  $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$  as an MRI contrast agent. This study was recently published: *Physical Review B* **75**, 104424 (2007).

### Supported Clusters

SQUID magnetometry studies of deposited (non-size-selected) cobalt clusters have revealed oscillations in magnetization persisting for long times ( $10^2$ - $10^3$  s) after the external field is switched (Fig 2). This novel behavior, which is still under active investigation, is assigned to delayed, thermally-driven magnetization switching involving ensembles of magnetically coupled clusters. The phenomenon appears to be related to the “magnetic memory” effects first identified in rocks. AC magnetometry studies have shown that these samples possess super-spin-glass

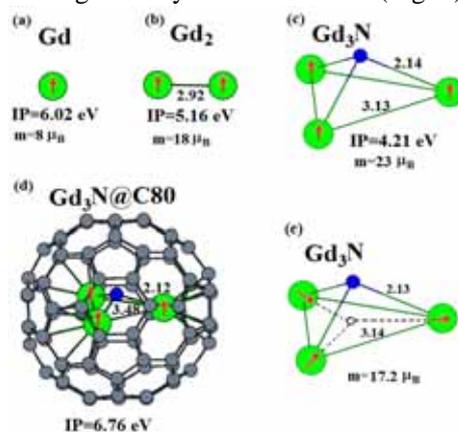


Figure 5. Computed structures and moments of  $\text{Gd}_3\text{N}$  and  $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ .

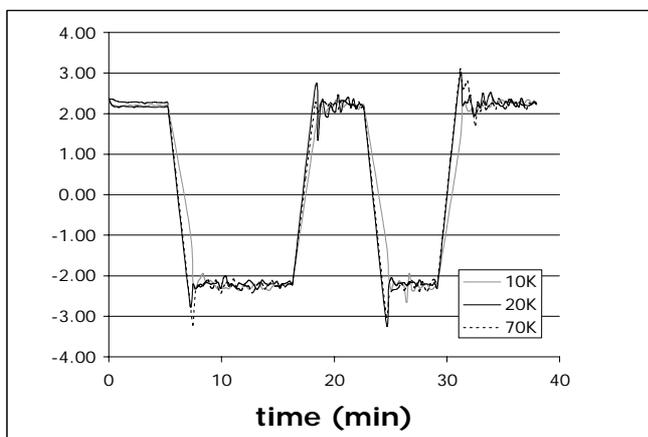


Figure 6. In plane magnetization of 200 ng cobalt cluster sample at 10, 20 and 70 K when the applied magnetic field is switched between  $\pm 5000$  Gauss. Field switches occur around 6, 16, 23 and 28 minutes. Magnetic oscillations of as much as 25% of the total magnetization value are observed in the time domain. They are largest immediately following a switch in external field direction. The sample is equilibrated until the first magnetic field switch. Background noise is about 1% of the magnetization value until this point.

features. Analysis of these results is in progress.

Studies of deposited clusters have recently been extended to gadolinium clusters ( $Gd_n$ ). These studies, performed by JST-supported postdoc G. Ballentine, have shown that Gd cluster-ensembles do not display a sharp drop in magnetization at the bulk Curie temperature ( $T_c$ ) of Gd (293K), but rather a gradual decline starting at 200K (Fig 4). The persistence of substantial susceptibility at temperatures well above the bulk  $T_c$  indicates that on average, Gd clusters possess high Curie temperatures than does bulk Gd. The gradual decline in susceptibilities is likely the result of distribution of cluster sizes, with each size having its own characteristic  $T_c$ .

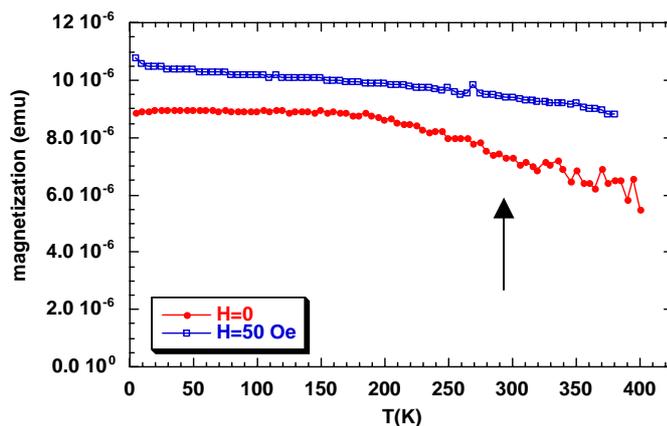


Figure 7. Magnetization of a 50 ng Gd cluster sample (on Si) measured with zero applied field and with a 50 Oe applied field. The Curie temperature of bulk Gd is 293K (indicated by the arrow).

### Scientific and Industrial Impact

Our studies have confirmed that metal and organometallic clusters can have novel, and potentially useful magnetic properties not displayed by conventional materials. The next step in actually producing materials from these building blocks is to develop methods for depositing, aligning, and stabilizing them on particular surfaces. This will require a multidisciplinary effort between physical chemists and materials scientists. Patterned surfaces formed from self-assembled monolayers (SAMs) are promising candidates for this application. It is the marriage of the magnetic cluster building blocks with the patterned substrates that now presents the greatest challenge. When this marriage is achieved, the resulting materials will have potential for information storage at length scales much smaller than existing technologies now provide.

### Comparison and Contrast with Similar Research

There is considerable interest in the magnetic properties of metal nanoparticles in the 2-5 nm size range, such as those produced by wet-synthetic methods. However, our studies have revealed that new behavior emerges in zero-dimensional and one-dimensional clusters having sizes much smaller than can be formed from conventional wet-prep methods. “Molecular magnets” (e.g.,  $Mn_{12}$ -acetate) are another class of clusters that display novel resonant (and thermally assisted) magnetization tunneling behavior. Such magnetization tunnelling phenomena may provide the basis for quantum computing applications, however these species display such behavior only at extremely low temperatures (<1K), limiting practical applications. Our collaborative cluster research has revealed magnetic clusters which may be more thermally robust and synthetically “friendly”. Moreover, magnetic sandwich clusters possess larger moments than most “molecular magnets” and do not need to be grown into single crystals in order to be utilized in thin film magnetic materials—their one-dimensional structures provides a natural path toward spatial orientation (e.g., via chemical tethering).

### Perspectives

The study of magnetic clusters has proven to be a fruitful area of research, both in yielding insights into fundamental magnetic behavior in low dimensions, but also in providing a path forward in the design and production of magnetic materials from zero-dimensional and one-dimensional building blocks. While we have learned much about clusters, there is still much to learn, particularly in regarding to assembling and stabilizing them on surfaces. A major thrust of our future research at Argonne will be along this direction, in collaborations with surface and materials scientists.

# Final Report to the Japan Science and Technology Agency: *Nano-scale Design Oriented Towards Optomagneto Materials*

AFM and STM Studies on Self-Organizing Molecular/Cluster-based Nanostructures

Steven J. Sibener (University of Chicago, USA)

## I. Research Theme and Aim

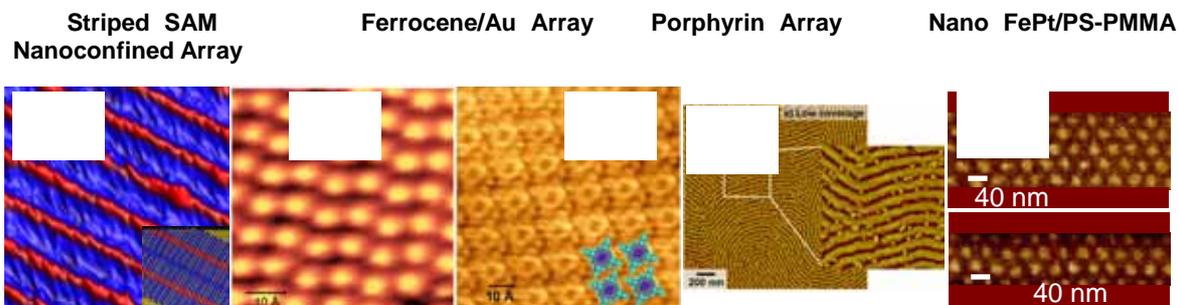
Research at The University of Chicago is elucidating the nanoscale design and assembly principles of molecular- and cluster-based opto-magnetic materials. Our focus is on the condensed phase and thin film properties of adsorbed molecules, clusters and films of magnetic organometallic complexes transcending 2D-monolayer to 3D-multilayer thin films. The Sibener Group is a world-wide leader in using Atomic Force (AFM) and Scanning Tunneling (STM) microscopy for characterizing the static structure and dynamics of ordered films of metals and soft organic systems. We have completed construction of a new variable-temperature ultra-high-vacuum SPM facility, and have also added electron-spectroscopy. Together, these incisive probes allow us to precisely define the geometric and electronic structure of molecular and cluster nanostructures. We seek to determine optimal self-organizing growth principles for these films, as well as their precise atomic-level structures and thermodynamic stability regimes. Scanning probe measurements are also being used to ascertain how inter-adsorbate and adsorbate-substrate interactions influence the electronic, magnetic, and optical properties of these systems. Major scientific accomplishments have occurred under this JST program.

## II. Research Results

This program has made significant progress on creating several categories of highly-ordered arrays of molecular and nanoparticle systems relevant for the development of functional nanoscale materials. We have successfully grown, for example, near-perfect films of self-assembling monolayers which will next be used as molecular-scale templates for 3D-growth, and highly-organized metal-containing molecular arrays based on ferrocene and porphyrins. The porphyrins hold interest due to their intrinsic properties, and also as the foundation for growing 3D coordination-compound-based materials. Illustrative molecule-resolved STM images below show: (a) a highly-organized self-assembled monolayer of decanethiol suitable for guiding the assembly of further molecular overlays, (b) a cryogenic STM image of ferrocene adsorbed on Au(111) reveals a dimerized structure (there are great opportunities here, both with adsorbed and tethered ferrocene species). We hope to explore how molecule-molecule and molecule-substrate interactions fundamentally influence molecular electronic behavior (HOMO-LUMO structure) such as negative differential resistance (NDR); (c) a molecular array of NiTPP (nickel-tetra-phenyl-porphyrin) on Au(111). This image reveals the atomically-resolved porphyrin array as well as the subtle details of molecular packing. Moreover, we have characterized the molecule-surface binding interactions using thermal desorption. These arrays form the foundation for 2- and 3-dimensional organic/inorganic hybrid materials.

We have also developed a new, general method for the selective spatial deployment of magnetic nanoparticles on diblock copolymer templates. Here, we first form phase-separated diblock copolymer templates of poly(styrene-block-methylmethacrylate) (PS-b-PMMA). We then photo-modify the surface of this thin film using deep-UV irradiation, resulting in a more highly-corugated surface which preferentially localizes adsorbed nanoparticles. Colloidal FePt nanoparticles of approximately 4 nm diameter were then deposited onto the photomodified surface, leading to selective spatial placement of the magnetic nanoparticles. These nanoparticles bind with nearly perfect selectivity to the photo-modified PMMA component of the diblock surface, Fig. (d). This method has become widely applicable, with demonstrated selectivity for the placement of both FePt (magnetic), metallic (gold) and CdSe (optical

quantum dot) nanoparticles. During the past year we have done an important extension of these activities to include not only horizontally-arranged polymer nanodomains, but most recently *vertically-arranged* cylinders. Figure (e) shows two AFM images of highly-organized diblock copolymer vertical arrays which, after photochemical modification, are suitable templates for the creation of nano-arrays of magnetic, metallic, & optical (quantum confined) nanoparticles and molecular magnets.



**Images of Self-Organizing Molecular/Cluster-Based Nanostructures:** (a) Cryogenic-STM image of striped-phase (spacing = 64Å) Decanethiol SAMs with molecular model inset; (b) Cryogenic-STM image of self-assembling Ferrocene/Au(111); (c) STM image of self-assembling (Ni-Tetra-Phenyl-Porphyrin)/Au(111) with NiTPP molecular model; (d) AFM image of 4nm FePt Nanocrystals on diblock co-polymer template; (e) Nano-confinement in lithographically-patterned channels induces “crystallization” of vertical diblock co-polymer cylinders into periodic and highly-perfected arrays suitable for decoration with magnetic, metallic, and quantum confined nanoparticles as well as molecular magnets.

### III. Scientific and Industrial Impact

This program has delineated several new routes to the fabrication of self-organizing nanoscale arrays. These arrays are of high scientific and technological interest as they offer a path to ultra-high density magnetic media. Moreover, the work on polymer nano-confinement in lithographic structures demonstrates that a combination of top-down and bottom-up methods provides an efficient route to large-scale patterning and organization for functional nanostructures. Demonstrations of spatial positioning have involved FePt nanoparticles on diblock copolymer templates, a system of realistic interest for technological applications.

### IV. Appealing Points Compared to Similar Research

The methods we have developed, based upon molecular-level self-organization, provide a clear path to massively parallel structure generation. Such methods will be needed as we move from presently used storage media to terabyte densities based on molecular magnets and magnetic nanoparticles. The combination of different length-scales is particularly appealing, where micron or sub-micron lithography combined with self-organization can lead to organized nanoscale materials.

### V. Perspectives

The development of advanced materials for magnetic, optical, electronic and chemical applications remains one of the key objectives for the world-wide interdisciplinary effort in nanoscience. This JST program has significantly contributed to this ongoing effort by elucidating fundamental understanding about the routes that can be taken to fabricate such thin-film materials. The combination of scientific contributions from basic molecular chemistry (molecular magnets and self-organization), nanoscience (magnetic and optical nanoparticles), and polymer science (guided organization of spontaneously phase-separating nanostructures from diblock systems) represents the state-of-the-art for this field of endeavor. This international effort funded by JST has already made several notable discoveries. Much fundamental research coupled with engineering at the molecular level needs to be done in the coming years to bring this dream to technological fruition.

## Mark B. Knickelbein; JST-supported publications

SPIN RELAXATION IN ISOLATED MOLECULES AND CLUSTERS: THE INTERPRETATION OF STERN-GERLACH EXPERIMENTS

M.B. Knickelbein, J. Chem. Phys. **121**, 5281-5283 (2004)

FERROMAGNETISM IN ONE-DIMENSIONAL VANADIUM-BENZENE SANDWICH CLUSTERS

K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M.B. Knickelbein, and K. Kaya  
J. Am. Chem. Soc. **126**, 13202-13203 (2004)

LANTHANIDE ORGANOMETALLIC SANDWICH NANOWIRES: FORMATION MECHANISM

N. Hosoya, R. Takegami, J. Suzumura, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, and A. Nakajima, J. Phys. Chem A **109**, 9-12 (2005)

MAGNETIC ORDERING IN CLUSTERS OF THE GROUP 3 TRANSITION ELEMENTS:  $Sc_n$ ,  $Y_n$ , and  $La_n$

M.B. Knickelbein, Phys. Rev. B **71**, 184442 (2005)

STERN-GERLACH STUDIES OF ORGANOMETALLIC SANDWICH CLUSTERS

K. Miyajima, M.B. Knickelbein and A. Nakajima, Eur. Phys. J. D **34**, 177-182 (2005)

MAGNETIC PROPERTIES OF LANTHANIDE ORGANOMETALLIC SANDWICH COMPLEXES PRODUCED IN A MOLECULAR BEAM

K. Miyajima, M.B. Knickelbein and A. Nakajima, Polyhedron **24**, 2341-2345 (2005)

EXPLORING THE MAGNETIC PROPERTIES OF SANDWICH CLUSTERS

M.B. Knickelbein, A. Nakajima, S. Sibener  
Magnetics Bus. Tech. Spring 2005 issue, 28-29

MAGNETIC MOMENTS OF BARE AND BENZENE-CAPPED COBALT CLUSTERS

M.B. Knickelbein, J. Chem. Phys. **125**, 044308 (2006)

MAGNETIC MOMENTS OF SMALL BIMETALLIC CLUSTERS:  $Co_nMn_m$

M.B. Knickelbein, Phys. Rev. B **75**, 014401 (2007)

ELECTRIC DEFLECTION STUDIES OF RHODIUM CLUSTERS

M.K. Beyer and M.B. Knickelbein, J. Chem. Phys. **126**, 104301 (2007)

MAGNETIC ENDOHEDRAL METALLOFULLERENES WITH FLOPPY INTERIORS

M. Qian, S. V. Ong and S. N. Khanna, and M.B. Knickelbein  
Phys. Rev. B **75**, 104424 (2007)

STERN-GERLACH EXPERIMENTS OF ONE-DIMENSIONAL METAL-BENZENE SANDWICH CLUSTERS:  $M_n(C_6H_6)_m$  (M = Al, Sc, Ti and V)

K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima  
J. Am. Chem. Soc. **129**, 8473-8480 (2007)

UNCOVERING NEW MAGNETIC PHENOMENA IN METAL CLUSTERS

M.B. Knickelbein

In *Proceedings of the International Workshop: Clusters - A Bridge Across Disciplines* held in Jekyll Island, Georgia from December 16-20, 2006 (in press)

**Mark B. Knickelbein; JST-supported talks (invited)**

THE STERN-GERLACH EXPERIMENT REVISITED: DETERMINATION OF THE MAGNETIC MOMENTS OF ISOLATED METAL CLUSTERS AND COMPLEXES

**DEPARTMENTAL SEMINAR**, Department of Chemistry, University of Kentucky, April 9, 2004

MOLECULAR MAGNETS IN THE GAS PHASE: STERN-GERLACH BEAM DEFLECTION STUDIES OF METAL CLUSTERS

**DEPARTMENTAL SEMINAR**, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, Germany (Mar. 7, 2005)

MOLECULAR MAGNETS IN THE GAS PHASE: STERN-GERLACH BEAM DEFLECTION STUDIES OF METAL CLUSTERS

**INVITED TALK**, *Symposium on Size-Selected Clusters (SSSC '05)*, Brand, Austria (Feb. 28-Mar. 4, 2005)

MOLECULAR BEAM DEFLECTION STUDIES OF MAGNETIC CLUSTERS

**INVITED TALK**, *21<sup>st</sup> Century COE Keio-LCC International Symposium on Frontiers of Nanoscale World*, held at Keio University Yagami campus, Sept. 22, 2005.

MOLECULAR BEAM DEFLECTION STUDIES OF MAGNETIC CLUSTERS

**INVITED TALK**, *JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties*, held at Keio University Mita Campus Sept. 24-25, 2005.

STERN-GERLACH BEAM DEFLECTION STUDIES OF METAL-CONTAINING CLUSTERS

**INVITED TALK** *2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)*, December 14-19, 2005, Honolulu, Hawaii

POLARIZABILITIES OF TRANSITION METAL CLUSTERS

**INVITED TALK**, *International Materials Research Conference (IRMC XV)*, Cancun, Mexico, August 20-24 (2006)

MAGNETISM IN METAL CLUSTERS AND COMPLEXES

**EPHRAIM AND WILMA SHAW ROSEMAN COLLOQUIUM SERIES, CHEMISTRY DEPARTMENT**, Johns Hopkins University, November 7, 2006

UNCOVERING NEW MAGNETIC PHENOMENA IN METAL CLUSTERS AND COMPLEXES

**INVITED TALK**, *International Workshop on "Clusters - A Bridge Across Disciplines"* Jekyll Island, Georgia, December 16-20, 2006.

## **Mark B. Knickelbein; JST-supported contributed talks and posters**

### THE STERN-GERLACH DEFLECTION EXPERIMENT OF ORGANOMETALLIC SANDWICH CLUSTERS

Ken Miyajima, Atsushi Nakajima, and Mark B. Knickelbein

**POSTER**, presented at the *Twelfth International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters* (ISSPIC 12), Sept. 6-10, 2004, Nanjing, China.

### THE STERN-GERLACH DEFLECTION EXPERIMENT OF ORGANOMETALLIC SANDWICH CLUSTERS

K. Miyajima, M.B. Knickelbein and A. Nakajima

**POSTER**, *JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties*, held at Keio University Mita Campus Sept. 24-25, 2005.

### ELECTRIC DEFLECTION OF RHODIUM CLUSTERS

Mark B. Knickelbein and Martin K. Beyer

**CONTRIBUTED TALK**, American Physical Society March Meeting, Baltimore, MD, March 13-17, 2006

### STERN-GERLACH MOLECULAR BEAM DEFLECTIONS OF MAGNETIC SANDWICH CLUSTERS

Ken. Miyajima, Atsushi Nakajima and Mark B. Knickelbein

**POSTER**, presented at American Physical Society March Meeting, Baltimore, MD, March 13-17, 2006

### STERN-GERLACH MOLECULAR BEAM DEFLECTIONS OF MAGNETIC SANDWICH CLUSTERS

Ken. Miyajima, Atsushi Nakajima and Mark B. Knickelbein

**POSTER**, presented at International Materials Research Conference XV, Cancun Mexico, August 20-24, 2006.

### ELECTRIC DEFLECTION STUDIES OF RHODIUM CLUSTERS

M.K. Beyer and M.B. Knickelbein

**POSTER**, presented at the Symposium for Size-Selected Clusters (SSSC '07), Brand Austria, March 11-16 (2007)

### SANDWICH CLUSTERS: 1-DIMENSIONAL MOLECULAR MAGNETS

Ken Miyajima, Atsushi Nakajima, Mark B. Knickelbein, Steven J. Sibener

**POSTER**, DOE Baseline Review of the Argonne Center for Nanoscale Materials, May 3, 2007

### SANDWICH CLUSTERS: 1-DIMENSIONAL MOLECULAR MAGNETS

Ken Miyajima, Atsushi Nakajima, Mark B. Knickelbein, Steven J. Sibener

**POSTER**, Argonne Facilities User Meeting Poster Session, May 7-12, 2007

### SANDWICH CLUSTERS: 1-DIMENSIONAL MOLECULAR MAGNETS

Ken Miyajima, Atsushi Nakajima, Mark B. Knickelbein, Steven J. Sibener

**POSTER**, France-U.S. Nanoscience Workshop, June 3-5, 2007

## **Steven J. Sibener; JST-supported publications and presentations**

### **I. Invited Presentations by Professor Sibener**

Prairie Chapter of the American Vacuum Soc, University of Illinois, Urbana-Champaign, IL  
Argonne National Laboratory, Colloquium, Materials Science Division, Argonne, IL  
University of Rochester, Department of Chemistry, Rochester, NY  
University of Texas at Austin, Distinguished Lecturer, Center for Nano and Molecular Science and Technology, Austin, Texas  
Gordon Research Conference on Molecular Energy Transfer, Buellton, CA  
National Meeting of the ACS, Symposium on Dynamics and Conductivity of Nanoparticles and Their Assemblies, San Diego, CA  
Pennsylvania State University, Department of Chemistry, University Park, PA  
Telluride Meeting on Polymer Theory vs. Polymer Experiment, Telluride, CO  
ACS National Meeting, Washington, D.C., Symposium on "Applications of Self-Assembled Monolayers and Organized Thin Films on Surface and Interface Studies"  
ACS National Meeting, Washington, D.C., Polymers  
Workshop on In-Situ Characterization of Surface and Interface Structures and Processes, Advanced Photon Source and Center for Nanoscale Materials, Argonne National Laboratory, Argonne, IL.  
International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties (JST-JIS-NDS), Keio University, Mita Campus, Minato-ku, Tokyo, Japan  
21<sup>st</sup> Century COE KEIO-LCC International Symposium on Frontiers of Nanoscale World: From Nanoclusters to Nanomedicine, Keio University, Yagami Campus, Yokohama, Japan  
Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, NY  
National Meeting of the Materials Research Society, Symposium on "Degradation Processes in Nanostructured Materials", Boston, MA  
Department of Chemistry, Tufts University, Boston, MA  
Chicago Area Undergraduate Research Symp. Keynote Opening Address CAURS, Chicago, IL  
Hitachi High Technologies America – National Nanotechnology Seminar Series, Burr Ridge, IL  
University of Chicago, Department of Chemistry, Chicago, IL  
Trends in Chemical Dynamics: From Small Molecules to Biomolecules, Taiwan  
Johns Hopkins University, Department of Chemistry, Baltimore, MD  
Telluride Meeting on Physical Polymers, Telluride, CO

### **II. Oral Presentations by Graduate Students in the Sibener Group**

Nataliya Yufa, Graduate Student in Sibener Group  
"Decorating Polymeric Scaffolds with Nano-objects: Towards Functional Nanomaterials,"  
Advanced Photon Source Users Meeting, Argonne National Laboratory, Argonne, IL (2007)  
Nataliya Yufa, Graduate Student in Sibener Group  
"FePt Decoration of Diblock Copolymers," American Vacuum Society Prairie Chapter Meeting,  
Evanston, IL (2005)  
Nataliya Yufa, Graduate Student in Sibener Group  
"Arraying FePt and CdSe nanoparticles on Modified Diblock Copolymer," MRS Meeting, Boston,  
MA (2005)  
Nataliya Yufa, Graduate Student in Sibener Group  
"Carbon Nanotube Alignment," University of Chicago, Chicago, IL (2006)

### **III. Poster Presentations by Graduate Students in the Sibener Group**

Nataliya Yufa and Steven J. Sibener  
"Polymers Crossing," Midwest Inter-MRSEC Symposium, Madison,  
Wisconsin (2004)  
Nataliya Yufa and Steven J. Sibener  
"FePt Decoration of Diblock Copolymers," American Vacuum Society Prairie Chapter  
Meeting, Evanston, IL (2005), 1st Place Prize for Graduate Student Competition  
Lieve Teugels, Cameron Iverson, Michael D. Hopkins and Steven J. Sibener  
Dynamics at Surfaces Gordon Research Conference, August 12-17 2007

Proctor Academy, Andover NH

“Assembly of three dimensional metaltetraphenylporphyrin-based structures on a Au(111) surface studied by scanning tunneling microscopy”

Cameron Iverson, Lieve Teugels, Steven J. Sibener, and Michael D. Hopkins  
Midwest NSF-MRSEC Symposium, April 14, 2007  
Northwestern University, Evanston IL

“Assembly of nickel tetraphenylporphyrin and DABCO on a metal surface”

Cameron Iverson, Lieve Teugels, Steven J. Sibener, and Michael D. Hopkins  
American Chemical Society 233rd National Meeting, March 25-29, 2007  
Chicago IL

“Assembly of nickel tetraphenylporphyrin and DABCO on a metal surface”

Lieve Teugels, Cameron Iverson, Michael D. Hopkins and Steven J. Sibener  
Dynamics at Surfaces Gordon Research Conference, August 14-19 2005

Proctor Academy, Andover NH

“Supramolecular assembly of porphyrin-based structures on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy”

#### **IV. Publications from the Sibener Group**

[1]. "Self-Assembly of FePt Nanoparticles on Modified Diblock Copolymer Templates", S. B. Darling, N. A. Yufa, A. L. Cisse, S. D. Bader, and S. J. Sibener, *Advanced Materials* 17 2446-2450 (2005).

[2]. "Self-Assembly of Magnetic and Semiconducting Nanoparticles on Modified Diblock Copolymer Templates", N. A. Yufa, A. L. Cisse, S. B. Darling, S. D. Bader, P. Guyot-Sionnest, and S. J. Sibener, *MRS Proceedings* (Fall 2005) 0901-Ra09-06.

[3] “Single-Molecule Magnets: Exploring the Magnetic Properties of Sandwich Clusters”  
*Magnetics Business and Technology*, Mark B. Nickelbein, Atsushi Nakajima, and Steven J. Sibener, pp. 28-29, Spring Issue 2005.

Note: Several publications are forthcoming which will acknowledge JST support, to be published after the submission date for this report.

#### **V. Awards**

Professor Sibener:

Elected Fellow, American Association for the Advancement of Science, 2006

Graduate Student Nataliya Yufa:

First Prize in Student Competition

American Vacuum Society Prairie Chapter Meeting, 2005