

# 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト

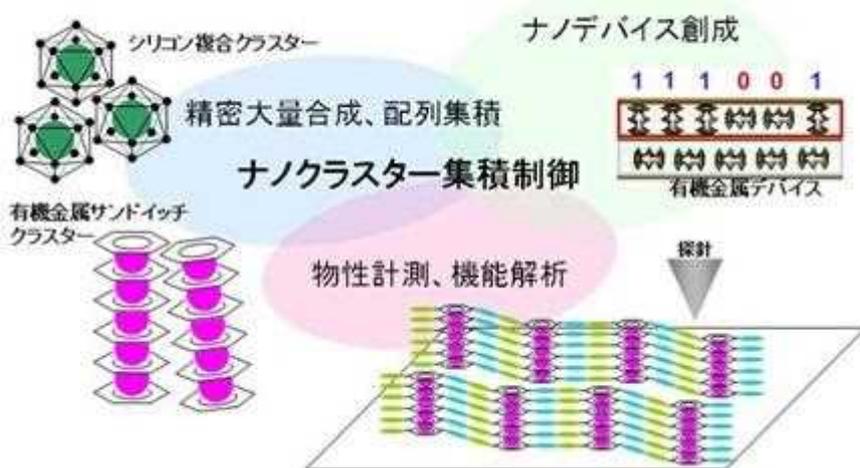


研究総括 中嶋 敦  
(慶應義塾大学理工学部 教授)  
研究期間 2009年～2014年

ナノクラスターとは、数個から数百個の原子・分子が集合した、数ナノメートルの大きさの超微粒子のことである。原子・分子より大きく、バルク固体よりも小さいナノクラスターは、そのどちらとも異なる特異な性質や機能を有することから、触媒、電子デバイス、磁気デバイスなどへの応用が強く期待されている。

本研究領域は、シリコン複合クラスターおよび有機金属サンドイッチクラスターをモデル材料として、ナノクラスターの合成・機能解析を行うとともにナノクラスターを配列集積させて太陽電池などのデバイスを作製し、これら実証データを足がかりとしてナノクラスター物質科学の基礎を確立することを目指した。

ナノクラスターの応用展開の探索にあたっては、クラスター化学の知見を活用したナノクラスターの精密大量合成と同一環境下での配列集積、原子レベルでの物性計測・機能解析および集積物質を利用したデバイス(太陽電池および光磁気デバイス)の創成を行い、新たなナノ物質科学の構築に取り組んだ。また、これらの機能を活用した研究を通じて、ナノクラスターを基盤材料とする新たなナノデバイス創成の道筋を提示した。



## 研究成果

### (1) 精密大量合成グループ（角山グループ）：

本研究グループは、ナノクラスターの物質科学を飛躍的に進展させるために、サイズおよび構造の揃った精密ナノクラスターを大量に合成し集積させる手法を開発することを目標とした。この成果として、1.金属内包シリコンケージナノクラスター、2.有機-ランタノイド低次元ナノクラスター、3.有機分子保護遷移金属ナノクラスターの手法開発、が挙げられる。とりわけ、新たに大電力パルスマグネトロンスパッタリング法を導入して気相ナノクラスターをサブミリグラムスケールで大量合成できる手法の構築を推進した。一方、反応のスケールアップが容易な液相法では、マイクロリアクターの世界最高精度の超細密化などの合成手法の高度化を進めた。これらのナノクラスター生成手法の特許化を進め、製造装置に関わる製品開発への手がかりを得た。

1. Development of high flux ion source for size-selected nanocluster ions based on high power impulse magnetron sputtering, Hironori Tsunoyama, Chuhang Zhang, Hiroki Akatsuka, Hiroki Sekiya, Tomomi Nagase, and Atsushi Nakajima, **Chem. Lett.** 42(8), pp.857-859 (2013).
2. Advanced nanocluster ion source based on high-power impulse magnetron sputtering and time-resolved measurements of nanocluster formation, Chuhang Zhang, Hironori Tsunoyama, Hiroki Akatsuka, Hiroki Sekiya, Tomomi Nagase, and Atsushi Nakajima, **J. Phys. Chem. A.** 117(40), pp.102111-10217(2013).
3. Physical properties of mononuclear organoeuropium sandwich complexes ligated by cyclooctatetraene and bis (trimethylsilyl) cyclooctatetraene, Takashi Tsuji, Suguru Fukazawa, Rion Sugiyama, Kenshiro Kawasaki, Takeshi Iwasa, Hironori Tsunoyama, Norihiro Tokitoh, and Atsushi Nakajima, **Chem. Phys. Lett.** 595-596, 144-150 (2014).
4. Liquid phase synthesis of multiple-decker organoeuropium sandwich complexes and their physical properties, Takashi Tsuji, Natsuki Hosoya, Suguru Fukazawa, Rion Sugiyama, Takeshi Iwasa, Hironori Tsunoyama, Hirofumi Hamaki, Norihiro Tokitoh, and Atsushi Nakajima, **J. Phys. Chem. C**, 118(11), pp. 5896-5007 (2014).
5. Development of ultrafine multichannel microfluidic-mixer for synthesis of bimetallic nanoclusters: catalytic application of highly monodisperse AuPd nanoclusters stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone), Naoto Hayashi, Yuka Sakai, Hironori Tsunoyama, and Atsushi Nakajima, **Langmuir**, 30(34), pp. 10539-10547(2014).

## (2) 物性機能計測グループ (江口グループ) :

精密集積されたナノクラスター物質に現れる特徴的な現象と機能を原子スケールで明らかにすることを研究目標とした。ナノクラスターを担持した表面の新機能・新物性探索のため、走査型プローブ顕微鏡、顕微光電子手法、二光子光電子分光法を、高強度ナノクラスター生成源と融合した測定装置を設計・製作した。自己組織化単分子膜を利用したナノクラスターのソフトランディングの高度化を実験と理論の両面から進めた。また、ナノクラスター超原子の一つであるタンタル金属原子内包シリコンケージクラスター ( $\text{Ta@Si}_{16}$ ) を  $\text{C}_{60}$  上に担持し、走査トンネル顕微鏡/分光法を用いてアルカリ様の超原子性をもつことを明らかにし、さらに、X線光電子分光法を用いて  $\text{Ta@Si}_{16}$  が熱的・化学的に高い安定性を有することを、量子化学計算とともに明らかにした。

1. Molecular scale and wide-energy range tunneling spectroscopy on self-assembled monolayers of alkanethiol molecules, Masato Nakaya, Masaya Shikishima, Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Toyooki Eguchi, and Atsushi Nakajima, **ACS Nano**, 6(10), pp. 8928-8732 (2012).
2. Charge separation at the molecular monolayer surface: observation and control of the dynamics, Masahiro Shibuta, Naoyuki Hirata, Ryo Matsui, Toyooki Eguchi, and Atsushi Nakajima, **J. Phys. Chem. Lett.** 3(8), pp. 981-985 (2012).
3. Electron and hole injection into ultrathin molecular films through abrupt metal/molecule interface constructed by controlled deposition of size-selected metal nanoclusters, Masato Nakaya, Takeshi Iwasa, Hironori Tsunoyama, Toyooki Eguchi, and Atsushi Nakajima, **Adv. Funct. Mater.** 24(9), pp.1202-1210 (2014).
4. Formation of superatom monolayer using gas-phase-synthesized  $\text{Ta@Si}_{16}$  nanocluster ions, Masato Nakaya, Takeshi Iwasa, Hironori Tsunoyama, Toyooki Eguchi, and Atsushi Nakajima, **Nanoscale**, 6(24), pp.14702-14707(2014).
5. Chemical characterization of an alkali-like superatom consisting of a Ta-encapsulating  $\text{Si}_{16}$  cage, Masahiro Shibuta, Tsutomu Ohta, Masato Nakaya, Hironori Tsunoyama, Toyooki Eguchi, and Atsushi Nakajima, **J. Am. Chem. Soc.** 137(44), pp.14015-14018 (2015).

## (3) ナノデバイス応用グループ (中嶋グループ) :

ナノクラスター機能を利用した電子素子や光応答性のナノデバイスの創製研究を推進することを研究目標とした。ナノクラスターの嫌気条件下を維持した状態で物性評価しデバイス化を行なうシステムの構築を進め、ガスバリア材を用いた波長変換素子や窒化ケイ素を窓とする環境セルなどを開発し、硬X線光電子分光を用いて埋もれた界面の物理状態、化学状態を明らかにした。さらに、チオール単分子膜で保護安定化された金属クラスターによるフローティングメモリーナノデバイスへの応用展開を進めた。

1. Investigation of lanthanide sandwich nanoclusters encapsulated with a cyclo-olefin polymer as a gas barrier, Eika Tsunemi, Takashi Tsuji, Suguru Fukazawa, Hironori Tsunoyama, Yoshio Watanabe, and Atsushi Nakajima, ***Appl. Phys. Express*** 5, 035202 (3 pages) (2012).
2. Probing buried organic-organic and metal-organic heterointerfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy, Masahiro Shibuta, Toyoaki Eguchi, Yoshio Watanabe, Jin-Young Son, Hiroshi Oji, and Atsushi Nakajima, ***Appl. Phys. Lett.*** 101(22), 221603 (4 pages) (2012).
3. Hard x-ray photoelectron spectroscopy using an environmental cell with silicon nitride membrane windows, Eika Tsunemi, Yoshio Watanabe, Hiroshi Oji, Yi-Tao Cui, Jin-Young Son, and Atsushi Nakajima, ***J. Appl. Phys.*** 117(23), 234902 (6 pages) (2015).