

研究種目：基盤研究（A）
研究期間：2007～2010
課題番号：19205004
研究課題名（和文） 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
研究課題名（英文） Study on Optical Properties of Deposited Organometallic Nano-clusters with Optical Wave Guide Spectroscopy
研究代表者
中嶋 敦（NAKAJIMA ATSUSHI）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：30217715

研究代表者の専門分野：物理化学、クラスター科学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：ナノクラスター、有機金属、光導波路分光、ソフトランディング、光物性、マグネトロン

1. 研究計画の概要

本研究は、独自に開発したソフトランディング単離法を駆使して、種々の低次元ネットワーク構造を有する有機金属ナノクラスターを有機マトリックス上あるいは内部に非破壊的に単離・担持し、吸着構造（吸着配向）が制御された有機金属ナノクラスターの光吸収特性ならびに発光特性の解明を行なうことを目的にしている。この目的に向け、本研究では新たな機能評価法として、光導波路を利用した超高感度な in-situ 電子スペクトル測定法を開発し、有機金属ナノクラスターの吸着構造と光応答性の相関を明らかにする。本研究で対象とする遷移金属原子あるいは希土類金属原子を π 電子系有機分子と複合化したナノクラスターでは、低次元構造に基づく擬似バンド構造の形成や長さが 10 nm 程度にまで及ぶ一次元錯体の形成が明らかにされている。このようなナノクラスターを有機マトリックスによってソフトランディング単離し、その電子状態間の遷移に基づく光吸収・発光特性を明らかにし、構造特異的な「光応答機能」を見い出す。

2. 研究の進捗状況

これまでにソフトランディング単離法を用いて、種々の低次元ネットワーク構造を有する有機金属ナノクラスターを非破壊的に単離・担持し、配向を含めた吸着構造が制御された有機金属ナノクラスターの物性評価を進めた。

有機金属クラスターの担持状態を評価として、蒸着された有機金属ナノクラスターの

担持状態を走査型トンネル顕微鏡による可視化に成功し、単分散状態を確認するとともに表面上でのクラスターの高さや長さを測定した。また、クラスター担持のための自己組織化単分子膜の多様化を進め、カルボキシル基末端をもつ単分子膜や炭化水素の水素原子をすべてフッ素化した単分子膜へのソフトランディングを行った。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ため、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しないことがわかった。そこで、サンドイッチクラスターのベンゼン環にアミノ基を導入してソフトランディングしたところ、カルボキシル基末端とアミド結合を形成して、クラスターを位置選択的に単分子膜上に固定することに成功した。

さらに、ソフトランディングさせるための有機金属ナノクラスターとして、マグネトロンスパッタリング法を用いた連続ビームによるクラスター源の開発を行なった。非磁性金属ターゲットを直流モードでスパッタリングした際に、100 量体程度まで金属クラスターが生成できることを飛行時間型質量分析計によって確認することができた。また、有機金属ナノクラスターの大量合成を液相合成によって確立することを目指して、特に有機金属ナノクラスターの溶媒中での分散性を高めるために、有機配位子へのメチル基などの官能基の導入を進め、有機金属ナノクラスターの可溶性の向上と酸化反応への耐性を確認した。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している

[理由] 光導波路分光法の装置開発に加えて、マグネトロンスパッタリング法などによるクラスター生成、自己組織化単分子膜の多様化、走査型トンネル顕微鏡などによる担持状態の評価法などの基盤技術が着実に進展しているため。

4. 今後の研究の推進方策

今後は、有機マトリックス上あるいは内部に非破壊的に単離・担持された有機金属ナノクラスターの光吸収特性について解明を進めるために、これまでに導入した光導波路分光システム、走査型トンネル顕微鏡、マグネトロンスパッタリング法を用いた高強度クラスター源を統合・高度化させながら、有機金属ナノクラスタービーム源と担持状態評価システムの統合化とスペクトル測定、ならびに大量合成された有機金属ナノクラスターの光吸収・発光特性の解明を進める。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① T. Nakamura, K. Miyajima, N. Hirata, T. Matsumoto, H. Tada, Y. Morikawa, A. Nakajima, “Electronic structure of hydrogen-terminated silicon surfaces [H-Si(111)] studied by two-photon photoemission” Applied Physics A, 98 (2010) 735-743. 査読有り
- ② K. Ikemoto, S. Nagaoka, T. Matsumoto, M. Mitsui, A. Nakajima, “Soft-landing experiments of Cr(benzene)₂ sandwich complexes onto a carboxyl-terminated self-assembled monolayer matrix” The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 4476-4482. 査読有り
- ③ S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, A. Nakajima, “Soft-landing isolation of gas-phase synthesized transition metal - benzene complexes into a fluorinated self-assembled monolayer matrix” The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 5824-5831. 査読有り
- ④ S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui, A. Nakajima, “Soft-landing isolation of multidecker V₂(benzene)₃ complexes in an organic monolayer matrix: an infrared spectroscopy and thermal desorption study” Journal of

the American Chemical Society, 129 (2007) 1528-1529. 査読有り

[学会発表] (計 18 件)

- ① 中村恒幸, 平田直之, 長岡修平, 中嶋 敦 「サイズ選別された金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を介した多光子光電子放出」ナノ学会第7回大会 2009年5月9日 東京大学 本郷キャンパス