サイズ選別された機能ナノクラスターの ソフトランディング

中 嶋 敦^{1,2}¹慶應義塾大学理工学部 ☎ 223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1²JST-ERATO ☎ 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1

(2010 年 8 月 17 日受理)

Soft-landing Experiments of Size-selected Functional Nanoclusters

Atsushi NAKAJIMA^{1,2}¹Keio University, Yokohama, Kanagawa 223-8522²JST-ERATO, Kawasaki, Kanagawa 213-0012

(Received August 17, 2010)

Organometallic sandwich clusters of M (benzene)₂ (M = V and Cr) synthesized in gas phase reaction are soft-landed onto a self-assembled monolayer of *n*-alkanethiol (C4-C22 SAM) at a collision energy of 10–20 eV. The resulting adsorption states and thermal desorption kinetics of the soft-landed clusters are studied with infrared reflection absorption spectroscopy and temperature-programmed desorption. The clusters keep their native sandwich structure intact on the SAM substrate. The soft-landed cluster are oriented with their molecular axes largely tilted off the surface normal of the SAM substrate, and exhibit unusually large desorption activation energies ($E_d = \sim 130$ kJ/mol). The desorption of the embedded clusters in the SAM is suppressed to around room temperature, and may be associated with the crystal-rotator phase transitions of the SAM matrix.

KEYWORDS : soft-landing, organometallic clusters, self-assembled monolayer

1. は じ め に

原子が数個から数千個程度凝集してできたナノメートル (nm) オーダーの直径のクラスター (以下では、ナノクラスター) は、バルク固体に比較すると、二つの大きな特徴をもつ。一つは構造上の特徴で、内部原子に比べて表面原子の割合が大きい点であり、もう一つは電子状態の特徴で、電子準位間隔が広がり室温程度での熱と競合する点である。このため、ナノクラスターは、高い表面活性を有するとともに新奇な合金形成が可能となり、また、電子スピン状態を含む新たな電子物性の発現などが誘起される。したがって、ナノクラスターでは、構成する総原子数のわずかな差異によって構造や電子物性が先鋭化して変化する。その上、複数の元素を混合さ

せた複合ナノクラスターでは、総原子数とともに混合比をパラメーターとして多様な物性が発現するため、新奇な機能性を発現する物質単位として位置づけられる。実際、近年では高機能電子材料や高選択的光触媒の創成を可能にする新しい物質系として、複合ナノクラスターが注目を集めている。本稿では、複合クラスターの機能性とその表面修飾の視点から、複合クラスターを物質単位とする表面科学の新展開を、ナノクラスターを非破壊蒸着するソフトランディング法の有用性ととも紹介する。

2. 気相ナノクラスターの特徴

ナノクラスターは、孤立状態の原子・分子の気相と、液体・固体の凝集相 (バルク) との「中間相」として考えられ、溶液や固体中における様々な構造、電子状態、反応を、微視的に理解するための基礎科学上のモデルとして位置づけられる。1980 年代以降、レーザー蒸発法、

イオンスパッタリング法などの生成法の開発によって、気相中において原子や分子のナノクラスターが容易に生成できるようになった。そして、ナノクラスターの物性を構成原子数を精密に区別した研究が進められ、正 20 面体構造や電子殻構造などの新しい構造や物性が明らかにされてきた。さらに、気相反応場からフラーレンやカーボンナノチューブをはじめとする様々な新物質が生み出されてきたことは周知の事実であるが、最近では遷移金属原子と有機分子とを複合化した 1 次元多層有機金属ナノクラスターや、ケージ構造をもつシリコン複合クラスターなどが新たに生成され、一次元伝導体や光磁気機能材料としての可能性が気相中の研究から具体的に示されている^{1,2)}。

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、1-5 nm 前後の物質、すなわち原子や分子が数個から千個凝集したナノ構造体であることを踏まえると、気相中で次々と生み出される「機能」ナノクラスターをサイズ・組成等を選択しながら機能性材料へ組み上げる方法論は、真のボトムアップ材料創成ならびに表面修飾技術と捉えることができる。この実現のためには、気相中で生成したナノクラスターを、質量選別しながら、その構造を壊すことなく固体表面上に担持させる必要がある。また、基板蒸着されたナノクラスターの固定化では、配向や周期構造を含めて、制御性よく表面ナノ構造を構築する方法論の確立が重要である。

3. 一次元有機金属ナノクラスターの生成

一般に有機金属錯体の化学合成は、不活性ガス雰囲気下の溶媒中で行われる。さらに溶媒も取り除いて真空中における気相反応を利用すると、溶媒などの周囲の環境因子のない条件下で、反応単位の金属原子と有機配位子とを直接に反応させることができる。この「気相反応場」では、励起状態の失活やエネルギー散逸が抑制されるため、反応に関わるエネルギーを局所空間内に集中させ、極めて短い時間内に反応を進行、完了させることができる。

このような気相反応場での物質創成は、通常の溶液内の反応では生成しない特異なナノクラスターの生成を可能とする。また、真空中で行われるこの物質創成では、種々の物理化学的な物性評価の手法の利用が容易であるため、ナノクラスターの電子状態、光物性、磁性などを詳細に解明できる。以下では、この気相反応場を用いて生成されるナノクラスターの例として、多層サンドイッチ構造を有する有機金属ナノクラスターについて紹介する。

真空装置内でレーザー蒸発法を用いて遷移金属蒸気を発生させ、さらに有機配位子としてベンゼン(C_6H_6)分

Fig. 1. (color online). Mass spectrum for V-benzene (C_6H_6) clusters.

子の蒸気を反応させると、構成単位同士の効率的な気相反応によって、Fig. 1 のような光イオン化質量スペクトルが得られる。特異的に生成されるバナジウム金属の有機金属ナノクラスターは、ベンゼン分子の数がバナジウム原子の数よりも 1 分子多く、 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ の一定組成をもつ。この組成の構造は、化学吸着実験¹⁾、イオン移動度³⁾による研究から、V 原子と C_6H_6 分子が交互に重なった多層サンドイッチ構造 (Fig. 1 の構造) であることがわかった。また、この V- C_6H_6 ナノクラスターのイオン化エネルギーを測定すると、その値は多層構造の成長につれて急激に低下し、例えば、1 層から 4 層まで変化すると、6 eV から 4 eV 以下に低下することがわかった。これは、V 原子の d 電子が、 C_6H_6 分子の π 軌道を介して分子軸方向に非局在化して擬似バンドを形成するため⁴⁾、V- C_6H_6 ナノクラスターは、層の増加に伴って光吸収が段階的に長波長シフトする。

また、この V- C_6H_6 ナノクラスターの電子スピンの強磁性的配列を示すことが見出された。V- C_6H_6 ナノクラスターでは、前述の分子軸に沿って非局在化する d 電子とは別に、各 V 原子上に孤立した d 電子が 1 個ずつ存在する。この d 電子のスピンの配列を、シュテルン・ゲルラッハ型磁場偏向測定によって調べたところ、各 V 原子上の電子スピンは強磁性的な配列をすることが明らかになった⁵⁾。電子物性のこれらの特徴は、この多層サンドイッチ構造をとる V- C_6H_6 ナノクラスターが、波長選択的な光応答とともに分子磁石の単位であることを示しており、光を用いた磁気スイッチングの機能単位としての可能性を示している。

4. ナノクラスターのソフトランディング法

上記のようなナノクラスターの種々の物性を利用して、特定のサイズ・組成のナノクラスターが有する機能を活かした材料創製を実現させるためには、ナノクラス

ターをサイズ選別して大量に集積することが必要である。さらに、機能表面の作製では、単にサイズ・組成を選別するばかりでなく、構造と電子状態を保持してナノクラスターを表面に固定化することが求められる。そこで、以下に述べるようなソフトランディング技術を Fig. 2 に示す装置として開発した⁶⁾。

一般に、質量分析をする際には、ナノクラスターイオンは数十 eV 以上の運動エネルギーをもっており、そのまま蒸着させるとナノクラスターが壊れてしまう。一方、イオンの運動エネルギーを小さくすれば、空間電荷効果によりイオンビームが発散してしまい、十分な量のイオンを基板上に蒸着することが難しくなる。この解決手法として、アルカンチオール分子の自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) の利用を提案した (Fig. 2 挿入図)^{6~10)}。アルカンチオール分子の SAM 膜程度の厚みを有する薄膜上では、金属基板からナノクラスターイオンに電子が供与されるので、蒸着された正イオンは速やかに中性化され基板上に降着する。さらに、ナノクラスターによる機能表面を実現するには、基板上でのナノクラスターの配向や二次元配列といった吸着状態を制御することが重要である。SAM 膜では、構成する分子鎖末端を様々に化学修飾できるので、適切な官能基等の導入によって、ナノクラスターと膜末端との間に生じる分子間相互作用をデザインできる特徴をもつ。

さて、レーザー蒸発法によって生成させたバナジウム-ベンゼン 1:2 ナノクラスター $V(C_6H_6)_2$ をアルカンチオール SAM 上にソフトランディングをした。基板上に蒸着されたナノクラスターの構造と吸着状態は、赤外反射吸収分光法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy: IRAS) などの分光学的手段から定量的に評価した。基板には、金 (111) 基板表面上に作成したヘキサデカンチオール ($C_{16}: CH_3(CH_2)_{15}SH$) の SAM (C16-SAM) を使用した。SAM 基板の作成では、金基板をピ

ランハ溶液 (濃硫酸: 過酸化水素 = 3:1 の混合溶液) に浸漬させて化学的に表面を研磨した後、C16 エタノール溶液 (2 mM) 中に、24 時間振とうさせながら浸漬させ、洗浄後に超高真空槽に導入して基板温度約 70°C で、10 時間ほどアニーリング (annealing) する。基板上に C16-SAM が形成したことは、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry: CV) 法や IRAS 法によって確認した。

4.1 ナノクラスターの分光測定

$V(C_6H_6)_2$ の正イオン: $V(C_6H_6)_2^+$ を、C16-SAM 基板の上に蒸着したところ、Fig. 3 のような赤外吸収スペクトル (700–1000 cm^{-1}) を観測した。ナノクラスターの蒸着量は、クラスター正イオンが金属基板で中性化する際に流れるトンネル電流から求められる。この波数領域には、中性状態の $V(C_6H_6)_2$ の振動に由来した 3 本の吸収ピークが観測される。最も低波数側 (740–750 cm^{-1}) に観測されるバンドは、 C_6H_6 分子の CH 基が同位相で面外変角振動するモードであり、956 cm^{-1} のバンドは二つの C_6H_6 分子の炭素骨格が逆位相で振動するモードである。この二つの振動モードでは $V(C_6H_6)_2$ の主軸方向 (Fig. 3 挿入図) に遷移双極子モーメントが発生する。一方、最も高波数側の 986 cm^{-1} に観測されているバンドは、 C_6H_6 分子の CH 基が面内において同位相で変角振動する二重縮重モードである。この振動モードは $V(C_6H_6)_2$ の主軸に対して垂直方向にその遷移双極子モーメントをもつので、 $V(C_6H_6)_2$ の主軸が基板表面に対して平行に近くなるほど強く観測される。ここで、IRAS の表面選択律から、遷移双極子モーメントが基板表面の法線方向と平行に近いほど、その赤外吸収が強く観測されるので、これらの振動モードの強度比から、基板上での $V(C_6H_6)_2$ の配向を知ることができる。

Ar マトリックス中での無配向の $V(C_6H_6)_2$ によって得られる赤外吸収スペクトルに観測されるピーク強度比と比べると、C16-SAM 基板の場合では、747, 956 cm^{-1}

Fig. 2. (color online). Apparatus for soft-landing experiment toward SAM.

Fig. 3. (color online). IR spectrum for $V(C_6H_6)_2$ cluster and assignments.

のピークに比べて、 986 cm^{-1} のピークが非常に強く観測された。これは前述の表面選択律から、C16-SAM 基板上的 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ は、その主軸を基板表面とほぼ平行にして、配向が揃った状態で吸着していることを示している。ピークの強度比から、C16-SAM 上の $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ はその主軸が基板の法線方向から約 80° 傾いて吸着していることがわかった⁶⁾。この配向挙動は、 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ が SAM の分子鎖中に侵入することにより、Fig. 4 のように生じていると考えられる。実際、SAM の分子の炭化水素鎖の水素原子をすべてフッ素原子に置換したところ、この配向角は大きく変化することがわかった⁷⁾。これは、炭素鎖の周囲の局所的な相互作用によって、 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ が配向が決定されることを示しており、SAM の化学修飾によってナノクラスターの配向を制御できることを示唆している。

4.2 ナノクラスターの基板上での挙動

本節では、C16 のアルカンチオール炭素鎖長を C4 まで短く、もしくは C22 まで長くした場合、どのような熱力学的安定性や脱離過程になるかを述べる。Fig. 5

Fig. 4. (color online). Schematic image for $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ cluster inside SAM.

Fig. 5. (color online). TPD spectra for $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ from C4-C22 SAM.

にはソフトランディングした $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (蒸着量: 4×10^{13} 個) について、基板温度を昇温して得られる昇温脱離 (Temperature Programmed Desorption: TPD) スペクトルを示した。C16 よりも鎖長を短くすると脱離しきい温度が低温側に、鎖長を長くすると高温側にシフトする。しきい値付近の挙動から各基板上での $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 脱離の活性化エネルギーを求めると、C4-SAM では 58.7 kJ/mol 、C8-SAM では 60.3 kJ/mol で、SAM 修飾前の Au(111) での 57.6 kJ/mol とほぼ同程度であった。これに対して、C16-SAM では活性化エネルギーが 124 kJ/mol と増大し、C22-SAM では化学吸着熱に匹敵する値 ($E_d \sim 150\text{ kJ/mol}$) へと著しく増大していることがわかった^{6,8)}。

さらに、TPD スペクトルの形状は、C4 から C22 へと鎖長が長くなるにつれて対称な形状から徐々に非対称なピーク形状へと変化した。このピーク形状の変化は、脱離過程が2次脱離 (対称ピーク) から1次脱離 (非対称ピーク) に変化することを示している。すなわち、C4-SAM の場合には、 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ クラスタは表面に物理吸着しているだけで、基板温度の上昇とともに基板上で拡散衝突が起こり、2次脱離が進行する。一方、ナノクラスターの大きさに対して鎖長が十分に長い C16 以上になると、クラスタは蒸着時に SAM 内部に侵入して強く捕捉され、基板温度が上昇しても拡散することなく直接脱離 (一次脱離) したものと考えられる。

この様子をさらに確かめるために、 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 錯体を異なる手法で基板蒸着して、その脱離過程を観測した。この $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 錯体は、サンドイッチ型 $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ クラスタの V 原子を Cr 原子に置換したもので、化学的安定性の指標である 18 電子則を満たす安定な錯体分子である。このため、固体試料から中性状態の蒸気を得ることが可能である。Fig. 6 (b) に C18-SAM にソフトランディング単離された $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ の TPD スペクトルを示す。また比較として、気相堆積法 (PVD) によって

Fig. 6. (color online). Two TPD spectra for $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ from C18 SAM.

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 錯体の固体試料からの蒸気を熱蒸着 (~ 25 meV) によって C18-SAM へ蒸着させた際の TPD スペクトルも合わせて示した (Fig. 6 (a))。熱蒸着させたクラスターの TPD スペクトルは脱離のピーク温度が約 265 K と室温よりも低い温度で熱脱離が始まり、またブロードなピーク形状を示している。このブロードな形状はクラスターが SAM 表面上で熱拡散を伴いながら脱離していることを示唆している。一方、ソフトランディング単離されたクラスターは脱離のピーク温度が 300 K と高温側へシフトし、またそのシャープな非対称のピーク形状から SAM 基板上での熱拡散も抑制されていることがわかる。この結果から、ソフトランディング法によって単離されたナノクラスターは SAM マトリックス内部に捕捉されていることがわかった。

4.3 ナノクラスターの捕捉メカニズム

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。すなわち、ナノクラスターの SAM 内部での固定化の原理は、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 (Fig. 7)。実際、捕捉したナノクラスターを脱離させるための活性化エネルギーはアルキル鎖長が長いほど大きく、また、その鎖長依存性は Fig. 8 に示したようにアルキルチオール分子固体の相転移に伴うエンタルピー変化の鎖長依存性と極めてよく一致しており、クラスターの脱離が自己組織化単分子膜の 2 次元融解と関連している⁸⁾。

さらに SAM の 2 次元融解を振動スペクトルの点から検証した。Fig. 9 は、SAM の振動のうち C-H 反対称伸縮振動モード (d^-) の積分強度を基板温度に対してプロットした結果を示している。図からわかるように、振動ピークの積分強度は 150–250 K の領域と 300–350 K の領域で、それぞれ単調に変化している。これらの温度領域はアルカンチオール分子の 3 次元凝集相と対応しており、150–250 K の低温側は秩序相である crystal 相に、一方、300–350 K の高温領域は、分子軸周りの回転にゴーシュ (gauche) 型のねじれが誘起された rotator 相に対応している。このことから、アルカンチオール分子が金基板上に単分子膜として 2 次元化されると、3 次元凝集相と同様の crystal-rotator 相転移が起こり、C18-SAM における相転移温度は、振動ピークの強度の傾きが変化する 290 K であることがわかる。この温度は Fig. 5 で得られ

Fig. 7. (color online). Mechanism for the trapping of $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ cluster inside SAM.

Fig. 8. (color online). Desorption energy of $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ from various SAM.

Fig. 9. (color online). IRAS spectra for C18-SAM at 150–350 K (a), and temperature dependence of CH anti-symmetric vibration (b).

るクラスターの脱離しきい温度と一致している。すなわち、SAMの crystal-rotator 相転移がナノクラスターを単分子膜内部から放出する（脱離させる）過程に対応していると結論できる⁸⁾。つまり、単分子膜内に打ち込まれたサンドイッチ錯体は、SAMの2次元融解によって脱離することがわかる。

5. お わ り に

以上のように、気相反応場から生み出されたナノクラスターを、実際のナノ構造機能材料へと展開していくための方策と最近の研究成果について紹介した。ソフトランディング技術によって、気相ナノクラスターをサイズ選別して壊すことなく基板表面上へ大量集積することが可能となり、ナノクラスターの材料化へ大きく前進した。実際、このSAMを用いるソフトランディング法によって、クラスター磁石と位置付けられる $V_2(C_6H_6)_3$ の単離に成功している⁹⁾。さらに、ナノクラスターを蒸着する基板表面を自己組織化単分子膜のような周期秩序をもった集合体で修飾しておく、基板表面上におけるナノクラスターの配向を制御できることが明らかとなった。今後、基板表面上でのナノクラスターの吸着状態を化学修飾によって精密に制御する方法の拡充を進めるとともに¹⁰⁾、ナノ集合体修飾基板の電子物性を評価することと併せることによって、気相生成されたナノクラスターが磁気素子や光応答素子などの新機能性ナノ構造体材料として供給されるものと確信している。

謝 辞

本稿の内容は、三井正明博士（現、静岡大学）、長岡修平博士、松本剛志君、池本佳織さんらとの実験研究によるもので、この一部は、科学研究費補助金基盤研究(A)ならびに特定領域研究「実在系の分子理論」の研究助成を受けて行われた。

文 献

- 1) A. Nakajima and K. Kaya : J. Phys. Chem. A **104**, 176 (2000).
- 2) 菅野 暁, 近藤 保, 茅 幸二/編: “新しいクラスターの科学” (講談社, 2002).
- 3) P. Weis, P.R. Kemper and M.T. Bowers : J. Phys. Chem. A **101**, 8207 (1997).
- 4) K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, A. Nakajima and K. Kaya : J. Phys. Chem. A **106**, 10777 (2002).
- 5) K. Miyajima, S. Yabushita, M.B. Knickelbein and A. Nakajima : J. Am. Chem. Soc. **129**, 8473 (2007).
- 6) S. Nagaoka, T. Matsumoto, E. Okada, M. Mitsui and A. Nakajima : J. Phys. Chem. B **110**, 16008 (2006).
- 7) S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui and A. Nakajima : J. Phys. Chem. C **112**, 15824 (2008).
- 8) S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui and A. Nakajima : J. Phys. Chem. C **112**, 6891 (2008).
- 9) S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui and A. Nakajima : J. Am. Chem. Soc. **129**, 1528 (2007).
- 10) K. Ikemoto, S. Nagaoka, T. Matsumoto, M. Mitsui and A. Nakajima : J. Phys. Chem. C **113**, 4476 (2009).