

研究題目「ナノクラスターの秩序集積によるシステム化学」(基礎化学・生物学分野)

1) 研究活動内容

本研究では、数個から千個程度の原子が集めたナノクラスター(NC)を機能物質単位として位置づけ、そのNCの「集積体」を対象に、集積における秩序性と均一性が織りなす物性を『システム化学』として明らかにすることを目的としている。主な成果として、(1)秩序集積のためのNC単位の「超原子」の創製とその化学的特性評価、(2)高度に秩序化した有機分子薄膜における電子ダイナミクスの解明、(3)精密合成されたNCの機能評価、(4)超原子NC化学の構築、の成果を得た。

1-1) 秩序集積のためのナノクラスター単位の「超原子」の創製とその化学的特性評価

ナノクラスター(NC)の物理・化学的性質は、原子数や組成、荷電状態によって制御でき、触媒、電子デバイス、磁気デバイスなどへの応用が期待されている。特に、エレクトロニクス分野では、シリコンなど半導体材料のNCを積み木のように組み上げて、新たな機能をもつ超微細集積構造を生み出す技術が注目されている。本課題では、パルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)法を用いた気相NC作製装置(nanojima®)を独自に開発し、特定の原子数のNCを高強度で生成させることを可能にしてきた。NCをHiPIMS法によって高イオン濃度で気相合することによって、その生成メカニズムの解明、さらにNC超原子の単離蒸着研究を進めた。

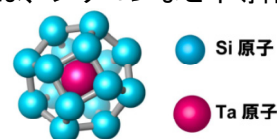


図1. タンタル(Ta)-シリコン(Si)のTa@Si₁₆ナノクラスターの超原子.

HiPIMS法では、パルスの高い電圧を印加することによって、NCを中性状態ではなくイオンとして生成できる。このNCイオンの生成量増大は、原子数を精密に峻

別したNCの集積体の創製に不可欠であり、その生成機構を速度論的解析を用いて評価した。その結果、高イオン濃度では、正イオンと負イオンの中和過程がNC生成に寄与することを新たに明らかにした(論文2)。

さらに、NCを材料として活用するためには、その化学的・熱的安定性は大切な性質である。しかし、これまで気相NCの構造や反応変化の様子を的確に追跡する手段が乏しかったために、材料応用の視点からその化学的特性を評価することは極めて困難であった。本課題では、16個のシリコン原子が1個のタンタル金属原子を球状に包み込む金属内包シリコンNC(Ta@Si₁₆ NC: 図1)を超原子として気相合成することに成功し、このTa@Si₁₆超原子をグラファイト基板上に蒸着し、化学的特性をX線光電子分光法(XPS)を用いて評価した(図2)。Si原子とTa原子のそれぞれのXPSスペクトルでは、いずれの原子も化学的環境が同じで、その両者の組成比は16:1であることがわかった。これは、Si原子16個がTa原子1個を中心原子として取り囲むように球状になっていることを示している。このXPSスペクトルによって、Ta@Si₁₆超原子が金属内包球状構造であることを初めて分光学的に実証した。また、Ta@Si₁₆超原子が、シリコン単体よりも酸化されにくく、400°C程度まで安定であることも明らかにした(論文1)。

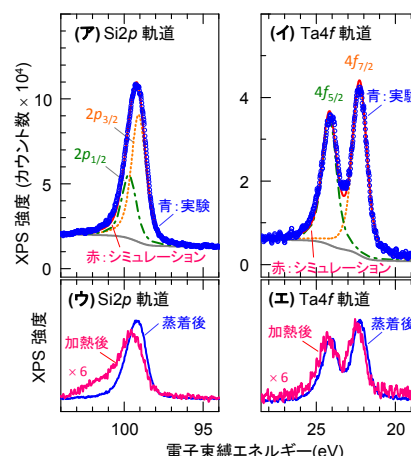


図2. 基板表面に固定されたTa@Si₁₆ナノクラスターのXPSスペクトルと温度変化(論文1)。

1-2) 有機分子薄膜における電子ダイナミクスの解明

有機薄膜による有機太陽電池や有機発光(EL)デバイスの光電変換効率を飛躍的に向上させるためには、有機薄膜内の励起子や電荷の空間的な広がりが重要であり、従来の真空蒸着法やスピコート法を用いた作製では、薄膜の均一性と結晶性を高めることに限界があった。本研究では、有機分子を規則的に配列させて均一な有機薄膜にするための新しい基盤技術の構築を進めた。また、光吸収によって生成する励起子の形成から電荷生成までの過程を、フェムト秒からピコ秒の超高速の時間分解能をもつ計測によって明らかにした。

超高速フェムト秒レーザー光を励起源とする表面光電子分光を用いて、C₆₀分子薄膜をモデルとして光励起後の有機薄膜の電荷分離過程を観測した。光励起された電子がC₆₀分子薄膜の最低非占有準位に収容され、C₆₀分子間を伝導して基板に緩和する過程について、時間分解計測によってその速度定数を決定した(論文3)。また、光励起された電子がC₆₀分子薄膜内を伝播する様子を、光電子顕微鏡(PEEM)を用いて空間分布の広がりとして実時間観測し、可視化することに成功した(論文4)。

さらに、分子が自己組織化する現象を利用して、アントラセン分子に鎖状のアルカンチオールを連結させた分子を金基板上に自己組織化させてアントラセン単分子薄膜を作製した(図3)。この薄膜試料について、走査型トンネル顕微鏡(STM)などで表面形態を調べるとともに、表面光電子分光を用いて薄膜試料における

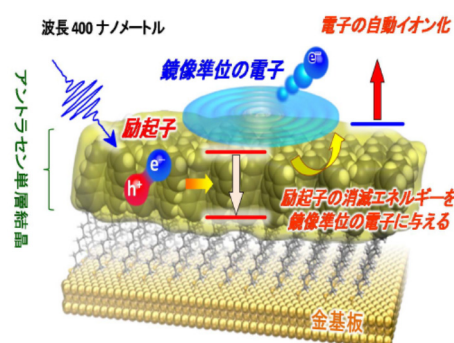


図3. アントラセン単分子薄膜とその光励起、光電子放出過程(論文5)。

電子の振る舞いを観測した。その結果、金表面に吸着したアルカンチオール分子の配列が幾何的に無理のない集合構造をとり、さらに末端のアントラセン分子同士が室温において単層で結晶化することがわかった。また、鏡像準位の電子が単層結晶内の励起子と相互作用して表面から飛び出す、という新しい現象を見出した。この成果は、有機光電変換デバイスにおける電荷分離の過程において、電荷が拡散できる範囲を広げることが有効であり、有機分子を整列させた結晶化が電荷分離の効果を高めることを初めて実験的に示した（論文5）。

1-3) 精密合成されたナノクラスターの機能評価

NC は触媒活性などの化学的および物理的性質が構成原子数に応じて大きく変化するため、NC を機能単位とした物質科学の構築では、原子数単位で精密に合成することが重要である。本研究グループでは、本研究では、燃料電池で注目される白金 (Pt) NC の触媒作用を対象に、電気化学的水素発生過程における原子数依存性を観測した。

チタン酸ストロンチウム (STO) 基板に特定サイズの PtNC をソフトランディングさせて、NC 担持電極基板を作成した。図4はPtNCの15量体を蒸着して得られる走査トンネル顕微鏡 (STM) 像とその高さ変化であり、個々の NC が単分散されて基板固定されている。この基板を用いて電極触媒としての水素発生反応の様子を観測したところ、電極上に蒸着させる PtNC の原子総数を同一にした条件下で、PtNC の 3, 15, 30, 45 量体のうち 30 量体が最も高い活性を示した。この結果は、バルク金属からナノ粒径、さらには原子数を精密制御することの重要性を示している。担持基板との相互作用を含めて、金属触媒における分子論を可能にするとともに、界面電子状態の精密なバンドエンジニアリングへの展開が期待されている（論文6）。

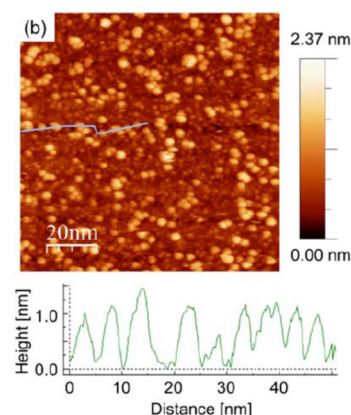


図4. STO 基板に担持した PtNC の 15 量体の STM 像 (論文6)。

1-4) 超原子ナノクラスター化学の構築

HiPIMS 法による気相合成装置 (nanojima®) に NC を直接液体中に打ち込む技術 (DILET) を組み合わせることで (図5)、NC を大量に合成する技術を開発した。その一例として金属内包シリコン NC $M@Si_{16}$ 超原子 (図1) を従来の 10 万倍以上の効率で合成できるようになり、Ti および Ta を内包した $M@Si_{16}$ ($M=Ti, Ta$) の分散液を作製することに成功した。この手法によって 20 時間程度の時間で、100 ミリグラム程度の NC 物質を合成できる。

$M@Si_{16}$ 超原子の構造評価として、Si 原子に関する核磁気共鳴法 (^{29}Si -NMR) によって、 $M@Si_{16}$ 超原子 NC の構造が、正四面体対称性のシリコンかご型構造内に中心金属が内包された構造であることを明らかにした。この構造は、これまでに知られている軌道混成に基づく Si-Si 結合に比べて配位数が高く、結合角も広がっており、遷移金属原子との複合化によって超原子を形成することで新しい結合様式の Si-Si 結合が形成されたものと理解できる（論文7）。

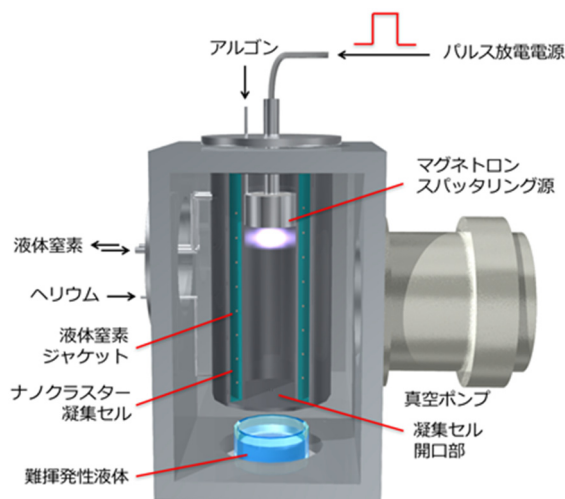


図5. パルスマグネトロンスパッタリング装置 (nanojima®) + 液中捕捉装置の概念図 (論文7)。

2) 研究成果 原著論文 33 編 (2018 年 7 月 31 日時点)

1. Masahiro Shibuta, Tsutomu Ohta, Masato Nakaya, Hironori Tsunoyama, Toyooki Eguchi, and Atsushi Nakajima, Chemical characterization of an alkali-like superatom consisting of a Ta-encapsulating Si_{16} cage, J. Am. Chem. Soc. 137, pp. 14015–14018 (2015). (Highlighted in JACS Spotlights). (プレスリリース: JST、慶應義塾 2015 年 11 月 4 日)
2. Chuhan Zhang, Hironori Tsunoyama, Yuanxin Feng, and Atsushi Nakajima, Extended Smoluchowski Model for the Formation of Size-Selected Silver Nanoclusters Generated via Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering, J. Phys. Chem. C. 120, pp. 5667–5672 (2016).
3. M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima*, “Direct observation of photocarrier electron dynamics in C_{60} films on graphite by time-resolved two-photon photoemission”, Scientific Reports 6, 35853 (9 pages) (2016).
4. M. Shibuta, K. Yamagiwa, T. Eguchi, and A. Nakajima*, “Imaging and spectromicroscopy of photocarrier electron dynamics in C_{60} fullerene thin films”, Appl. Phys. Lett. 109, 203111 (5 pages) (2016).
5. M. Shibuta, N. Hirata, T. Eguchi, and A. Nakajima*, “Photoexcited state confinement in two-dimensional crystalline anthracene monolayer at room temperature”, ACS Nano, 11, pp. 4307–4314 (2017). (慶應義塾プレスリリース、2017 年 4 月 14 日)
6. H. Tsunoyama, Y. Yamano, C. Zhang, M. Komori, T. Eguchi, and A. Nakajima*, “Size-effect on electrochemical hydrogen evolution reaction by single-size platinum nanocluster catalysts immobilized on strontium titanate”, Topics in Catalysis, 61, pp. 126–135 (2018).
7. H. Tsunoyama, H. Akatsuka, M. Shibuta, T. Iwasa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, and A. Nakajima*, “Development of integrated dry-wet synthesis method for metal encapsulating silicon cage superatoms of $M@Si_{16}$ ($M=Ti$ and Ta)”, J. Phys. Chem. C, 121, pp. 20507–20516 (2017). (慶應義塾プレスリリース、2017 年 9 月 14 日)