

Title	機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明
Sub Title	Study on advanced interface formation with functional nanocluster monolayers and their electronic properties
Author	中嶋, 敦(Nakajima, Atsushi) 角山, 寛規(Tsunoyama, Hironori) 渋谷, 昌弘(Shibuta, Masahiro)
Publisher	
Publication year	2019
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2018.)
Abstract	<p>本研究では、数個から千個程度の原子が集合したナノクラスターを機能物質単位として位置づけ、機能ナノクラスター単位の創製研究として金属内包シリコンクラスターと希土類金属 - 有機分子サンドイッチクラスターの物性評価、および芳香族分子を単層膜化した秩序化分子膜の電子物性、の2つに取り組んだ。主な成果として、(1) 有機配位子保護金属ナノクラスターおよび金属内包シリコンクラスターなどの複合膜作製、(2) 2光子光電子放射顕微鏡を利用した複合界面超薄膜の評価、(3) 精密合成された白金ナノクラスターの触媒活性機構の解明、の成果を得た。</p> <p>Since nanoclusters, consisting of several to a thousand atoms, can be regarded as minimum functional units, the physical properties are evaluated in order to fabricate functional nanocluster units such as metal-encapsulating silicon clusters and rare earth metal-organic molecular sandwich clusters, including the electronic properties of ordered organic molecular films. The main results are (1) preparation of composite films such as organic ligand-protected metal nanoclusters and metal-encapsulating silicon clusters, (2) spectroscopic evaluation of composite interfaces by ultrathin nanocluster films using a two-photon photoemission microscopy, and (3) elucidation of the catalytic activity mechanism of size selective platinum nanoclusters.</p>
Notes	研究種目：基盤研究 (A) (一般) 研究期間：2015～2018 課題番号：15H02002 研究分野：物理化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15H02002seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和元年5月29日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02002

研究課題名(和文) 機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明

研究課題名(英文) Study on Advanced Interface Formation with Functional Nanocluster Monolayers and Their Electronic Properties

研究代表者

中嶋 敦 (NAKAJIMA, ATSUSHI)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：30217715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、数個から千個程度の原子が集合したナノクラスターを機能物質単位として位置づけ、機能ナノクラスター単位の創製研究として金属内包シリコンクラスターと希土類金属・有機分子サンドイッチクラスターの物性評価、および芳香族分子を単層膜化した秩序化分子膜の電子物性、の2つに取り組んだ。主な成果として、(1) 有機配位子保護金属ナノクラスターおよび金属内包シリコンクラスターなどの複合膜作製、(2) 2光子光電子放射顕微鏡を利用した複合界面超薄膜の評価、(3) 精密合成された白金ナノクラスターの触媒活性機構の解明、の成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではクラスター科学を液相中におけるナノクラスターの精密化学へ展開し、さらに清浄表面評価を軸とする表面科学との融合を図り、また、反応機構解析の物理化学や有機金属錯体に関する合成化学と融合を果たした。さらに、マイクロリアクターの世界最高精度の精密合成手法の高度化を進めた。パルスマグネトロンスパッタリング法(HiPIMS法)を用いたナノクラスターの選択的大量合成装置の開発、2光子顕微光電子分光法の構築、気相合成における生成収量の向上と独自の液相直接捕捉、SAM膜上での光ダイナミクス、フラーレン/クラスター界面特性など、クラスター以外の分野にも広く興味を持たれる現象と知見を見出した。

研究成果の概要(英文)：Since nanoclusters, consisting of several to a thousand atoms, can be regarded as minimum functional units, the physical properties are evaluated in order to fabricate functional nanocluster units such as metal-encapsulating silicon clusters and rare earth metal-organic molecular sandwich clusters, including the electronic properties of ordered organic molecular films. The main results are (1) preparation of composite films such as organic ligand-protected metal nanoclusters and metal-encapsulating silicon clusters, (2) spectroscopic evaluation of composite interfaces by ultrathin nanocluster films using a two-photon photoemission microscopy, and (3) elucidation of the catalytic activity mechanism of size selective platinum nanoclusters.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノクラスター マグネトロンスパッタリング 表面光電子分光 マイクロ混合器 金属内包シリコン
超原子 有機半導体 単分子膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ナノクラスターの探索とその物性解明の研究は、電子比熱、磁性の特異化に関する久保亮五博士によるナノスケール領域での電子物性の理論予測を源流として、世界で目覚しく進展してきた。炭素ケージ体 C_{60} の発見、常磁性を示す金属パラジウムがナノサイズ(8 nm)で強磁性化する現象や、金ナノ粒子(2~5 nm)が一酸化炭素の酸化触媒作用を示すことは、「ナノ物質」の新しい機能を示している。また、申請代表者は、金属原子内包シリコンケージナノクラスターにおいて中心金属原子の置換による超原子としての挙動や、有機金属ナノクラスター(1~5 nm)における強磁性スピン配列を見出してきた。原子・分子レベルで有限多体系として構造制御したナノクラスターを単位とする単層膜では、グラフェンやシリセンなどの原子を集積した単層膜とは異なる電子の挙動が起こり、新たな機能デバイスの起点となることが期待される。

申請代表者は、ナノクラスター機能単位から新たなエネルギー関連デバイスの構築することを念頭に、気相におけるナノクラスターの探索やその物性解明、さらにはナノクラスターのソフトランディング法に関する研究を進めてきた。とりわけ、機能ナノクラスターにおいては、原子1個が入れ替わるだけで機能の増強や失活が起こるため、ナノクラスターから構成される二次元超薄膜物質の機能を最大限に引き出すためには、構造と組成、さらに配列を、原子レベルで精密に峻別した研究が重要である。実際、分子集積薄膜へのナノクラスターのソフトランディングによって、深さ方向に対して極めて急峻な界面構造を形成できる。これまで広く用いられてきた原子蒸着源では、異種物質の接する複合界面が原子侵入により乱れて二次元膜が三次元混合層となってしまうが、この課題が本手法によって克服できると位置づけられる。すなわち、ナノクラスター蒸着を用いると界面を制御的に作製でき、二次元性を顕在化させる物質系が構築できることが期待される。さらに、機能性薄膜の物性計測法の高度化は、機能ナノクラスターを単位とする機能デバイス創製、および、その機能原理の解明において不可欠である。走査型トンネル顕微鏡やレーザー分光によるナノクラスター薄膜の形態観察と物性評価に対して、一層の顕微化と高速化が求められている。近年、プラズモンによる電場増強を利用した分光計測では桁違いの高感度化を達成されており、表面の電子励起過程を経て放出される光電子分光をプラズモンポラリトンによって高感度化する我々の試みがこの起点になる。

2. 研究の目的

本研究提案では、次世代省エネルギーデバイスの構成要素である機能性薄膜として、原子・分子単位の集積を超えたナノクラスターを単位とする単層膜に焦点を定め、異なるナノクラスター単層膜の積層による複合超薄膜の構築とその複合界面における電子物性の解明を進め、新しい機能をもつ複合界面の構築を行うことを目的としている。ナノクラスターの気相生成と選択的蒸着法を基礎として、ウェット複合プロセスによる機能ナノクラスターの精密合成とエレクトロスプレー法を用いた均一単層膜の生成手法を構築して、秩序性の高いナノクラスター単層膜の積層による複合界面を作製する。その上で、光とプラズモンの結合により生成された表面プラズモンポラリトンを利用した光電子の高感度顕微計測評価、ならびに触媒活性評価を行い、その構造と電子物性、ダイナミクス、触媒機能から、ナノクラスター単層膜の複合による機能創出を行う。

3. 研究の方法

(1) 有機配位子保護金属ナノクラスターおよび金属内包シリコンクラスターなどの複合膜作製

多段マイクロ流体混合器を用いて精密合成された有機配位子保護金属ナノクラスターは、エレクトロスプレー法を用いて真空槽内に導入して、その非破壊蒸着によってナノクラスター単層膜を作製する。質量分析法として広く使われているエレクトロスプレー法を有機配位子保護金属ナノクラスターに用いる上では、キャピラリー管の温度制御に検討課題があることを念頭に、これまでの類似した装置の開発経験を活かしてエレクトロスプレー法によるナノクラスター単層膜作製装置を自作する。この装置開発では、質量範囲、質量分解能、多価イオン生成の点から質量数 4000 までの四重極質量分析器(既存)を駆動電源だけを新たに購入して組み込み、現有のソフトランディング装置との融合を進める。

有機配位子保護金属ナノクラスターの単層膜が作製できる条件を、現有設備の反射型赤外吸収分光装置を用いてナノクラスターの赤外吸収スペクトル測定から検証する。その単層膜化条件の最適化の後に、下地基板に気相ナノクラスターを単層化させた基板を用いてナノクラスター単層膜を複合化させた基板を複合界面超薄膜として作製し、反射型赤外吸収分光法、光電子分光法などで複合膜間の電荷移動の挙動を含めて物性評価を行う。

(2) 2光子光電子放射顕微鏡を利用した複合界面超薄膜の評価

プラズモンなどを利用した光電子の高感度顕微測定法を用いて、まず異種の気相ナノクラスターによる単層膜の電子物性の評価を進める。この際、ナノクラスターの気相生成の生成量増大のためにマグネトロンスパッタリング源のパルス化を進め、凝集反応場の時間的特異化で魔法数的挙動を示すナノクラスターの効率的単層膜生成を行なう。ナノクラスターを均一集積させると電子と正孔が効率よく電荷分離できるという申請者の知見は、光電変換における電荷分離過程の制御方法の指針になり得る。本研究項目では、長距離の秩序性を表面プラズモンの伝搬に基づく光電子放出で空間情報を評価するために、光電子顕微鏡技術を組み合わせる。すなわち、表面ナノ構造の電子状態を表面準位の情報と併せて測定するために、光電子顕微鏡法(PEEM)を複合させたフェムト秒レーザーによる時間分解2光子光電子分光を用いて、真空プロセスによって作成したナノクラスター複合単層膜の電子物性を計測する。

さらに、ウェットプロセスによる有機分子の単層膜および複合超薄膜を対象として、芳香族分子ナノクラスターを最上層として電荷移動に着目した異種接合による複合界面の電子物性を、プラズモンを利用した光電子の高感度顕微測定法で明らかにする。

(3) 精密合成された白金ナノクラスターの触媒活性機構の解明

高い触媒活性の実現を念頭に有機配位子保護をなくした金属ナノクラスターを対象として、単層薄膜もしくは同一サイズ、同一環境下における触媒活性の評価とその機構の解明に取り組む。酸化チタンなどの既存の光触媒では金属ナノ粒子を助触媒として用いるものの、その担持の秩序性、選択性は乏しく、電子もしくは正孔を授受して活性サイトを補うだけで、精密な電子制御には至っていない。本研究項目では、金属ナノクラスターのサイズ特異的な電子構造に着目し、ナノクラスターの単層膜化もしくは均一担持によって、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)などの金属酸化物基板に制御性の良い触媒機能を付与する。 SrTiO_3 の光触媒活性を評価するとともに、光を用いない通常の触媒(熱触媒)では、バルク金属とは異なる幾何構造に由来した新規な触媒活性が出現すると期待される。

4. 研究成果

本研究では、数個から千個程度の原子が集合したナノクラスターを機能物質単位として位置づけ、機能ナノクラスター単位の創製研究として金属内包シリコンクラスターと希土類金属-有機分子サンドイッチクラスターの物性評価、および芳香族分子を単層膜化した秩序化分子膜の電子物性、の2つに取り組んだ。主な成果として、(1) 有機配位子保護金属ナノクラスターおよび金属内包シリコンクラスターなどの複合膜作製、(2) 2光子光電子放射顕微鏡を利用した複合界面超薄膜の評価、(3) 精密合成された白金ナノクラスターの触媒活性機構の解明、の成果を得た。

(1) 有機配位子保護金属ナノクラスターおよび金属内包シリコンクラスターなどの複合膜作製

ナノクラスターの生成手法として、パルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)法による気相合成法、およびシングルマイクロメートルまで微細化させたマイクロ混合器、を開発した。その上で、機能ナノクラスター単位の創製として、金属内包シリコンクラスターと遷移金属-有機分子サンドイッチクラスターの電子物性評価を進めた。

HiPIMS法におけるナノクラスターの生成機構を速度論的解析を用いて評価したところ、高イオン濃度では、正イオンと負イオンの中和過程がナノクラスター生成に寄与することを明らかにした。また、HiPIMS法を用いて、16個のシリコン原子が1個のタンタル金属原子(Ta)を球状に包み込む金属内包シリコンクラスター(Ta@Si_{16} ナノクラスター)を超原子として気相合成することに成功した。この Ta@Si_{16} 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)を用いて評価したところ、Si原子とTa原子のいずれも化学的環境が単一で、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。また、 Ta@Si_{16} 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を明らかにした。

また、ユウロピウム希土類金属原子(Eu)の有機金属クラスターの創製では、単環9員環のシクロナテトラエンを配位子にすることによって、Eu単核のサンドイッチクラスターを合成した。軌道相互作用を量子化学計算から考察して、青緑色の発光を示すはじめての+2価のEu化合物としての物性を解明した。

さらに、マイクロ混合器による金属ナノクラスターの精密化学合成では、流路幅を5ミクロンまで超微細化したことで均一な金属イオン還元反応が実現できる。金ナノクラスター合成をモデルとして、このマイクロ混合器による速度論的制御を評価したところ、最小サイズの金ナ

ノクラスターを選択的に生成できた。これらの単層膜の作製では、当初予定していたエレクトロスプレー法よりも、ラングミュア・シェーファー法による単層膜作製がその秩序性の点から優れていることがわかった。その単層膜の構造特性を反射型赤外吸収分光法を用いて、その温度依存性やクラスターサイズ依存性から検証し、有機配位子の空間的な広がりや単層膜内のダイナミクスを支配する因子であることを明らかにした。

(2) 2光子光電子放射顕微鏡を利用した複合界面超薄膜の評価

電子物性評価の高感度顕微計測として、グラファイト上に形成されたフラーレンの島状構造をモデルとして、フェムト秒レーザーを光源とした2光子光電子放射顕微鏡(PEEM)を用いて局所電子励起ダイナミクスの計測を行った。励起電子の寿命はその島状構造の局所形態に依存することが示され、有機分子薄膜における局所励起電子の実空間イメージング、ならびにその時間発展を追跡することに成功した。表面光電子分光を用いてC₆₀分子薄膜をモデルとして、光励起後の電荷分離過程を観測した。光励起された電子が最低非占有準位に収容され、C₆₀分子間を伝導しながら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。

また、複合界面超薄膜として、芳香族分子を単層膜化した秩序化分子膜を金基板上の自己組織化膜として形成させ、その構造と電子状態を、走査トンネル顕微鏡、反射赤外分光、表面光電子分光で明らかにした。芳香族分子にアントラセン分子を用いたところ、ヘリングボーン構造のアントラセンの単層膜を室温で形成できた。また、表面光電子分光から鏡像準位の電子がアントラセンのエキシトンの消光によって電子放出されることを見出し、エキシトン消光自動イオン化過程という電子放出過程を明らかにした。

(3) 精密合成された白金ナノクラスターの触媒活性機構の解明

金属ナノクラスター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、金属ナノクラスター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)ナノクラスター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(SrTiO₃)基板に特定サイズの白金ナノクラスター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。白金ナノクラスターの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白金ナノクラスターの原子総数を同一にした条件下で、白金ナノクラスターの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る。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 27 件)

1. H. Tsunoyama, M. Akutsu, K. Koyasu, and A. Nakajima 査読有 “Stability for binary Al₁₂X nanoclusters (X = Sc and Ti): Superatom or Wade’s polyhedron” *J. Phys. Condensed Matter* **30**(49), 494004 (7 pages) (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aeabde>
2. H. Tsunoyama, H. Ito, M. Komori, R. Kobayashi, M. Shibuta, T. Eguchi, and A. Nakajima 査読有 “Liquid-phase Catalysis by Single-size Palladium Nanoclusters Supported on Strontium Titanate: Size-specific Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling” *Catalysis Science and Technology* **8**(22), pp. 5827-5834 (2018). DOI: 10.1039/c8cy01645c
3. M. Shibuta, T. Niikura, T. Kamoshida, H. Tsunoyama, and A. Nakajima 査読有 “Nitric Oxide Oxidation of Ta Encapsulating Si Cage Nanocluster Superatom (Ta@Si₁₆) Deposited on an Organic Substrate; Si Cage Collapse Indicator” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**(41), pp. 26273–26279 (2018). *Selected as 2018 PCCP HOT Articles.* <http://dx.doi.org/10.1039/C8CP05580G>
4. T. Eguchi, N. Hirata, M. Shibuta, and A. Nakajima 査読有 “Formation of highly-ordered semiconducting anthracene monolayer rigidly connected to insulating alkanethiolate thin film” *J. Phys. Chem. C* **122**(45), pp. 26080-26087 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08907
5. M. Shibuta, T. Kamoshida, T. Ohta, H. Tsunoyama, and A. Nakajima 査読有 “Alkali-Like Superatom Chemistry of Group-5 Metal Encapsulating Si₁₆ Cage; M@Si₁₆ (M = V, Nb, Ta)” *Open Access Communications Chem.* **1**, 50 (9 pages) (2018). <https://doi.org/10.1038/s42004-018-0052-9>
6. H. Tsunoyama, M. Shibuta, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima 査読有 “Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Superatoms” *Accounts of Chemical Research* **51**(8), pp. 1735–1745 (2018). *Front Cover Issue.* DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00085

7. T. Yokoyama, N. Hirata, H. Tsunoyama, Y. Negishi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Characterization of Floating-gate Memory Device with Thiolate-Protected Gold and Gold-Palladium Nanoclusters” *AIP Advances* **8**, 065002 (9 pages) (2018). doi: 10.1063/1.5025509
8. M. Shibuta, M. Ogura, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Energy Level Alignment of Organic Molecules with Chemically Modified Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers” *J. Phys. Chem. C* **121**(49), pp. 27399–27405 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07955
9. H. Tsunoyama, Y. Yamano, C.-H. Zhang, M. Komori, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Size-Effect on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction by Single-Size Platinum Nanocluster Catalysts Immobilized on Strontium Titanate” *Topics in Catalysis*, **61**(1), pp. 126-135 (2018). DOI: 10.1007/s11244-018-0884-7
10. M. Shibuta, K. Yamamoto, K. Yamagiwa, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Photoexcited Electron Transfer Properties at C₆₀ Film on Graphite and on Au(111) Interfaces Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy” *Chem. Lett.* **46**(10), pp. 1528-1531 (2017). DOI: 10.1246/cl.170641
11. M. Akutsu, K. Koyasu, J. Atobe, K. Miyajima, M. Mitsui, H. Tsunoyama, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Geometric and electronic properties of Si-atom doped Al clusters: Robustness of binary superatoms against charging” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(31), pp. 20401-20411 (2017). *Selected as 2017 PCCP HOT Articles.* DOI: 10.1039/C7CP03409A
12. H. Tsunoyama, H. Akatsuka, M. Shibuta, T. Iwasa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Development of integrated dry-wet synthesis method for metal encapsulating silicon cage superatoms of M@Si₁₆ (M = Ti and Ta)” *Open Access J. Phys. Chem. C* **121**(37), pp. 20507–20516 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06449
13. H. Tsunoyama and [A. Nakajima](#) 査読有 “Anion photoelectron spectroscopy for rubrene: Molecular insights into energetics for singlet fission” *J. Phys. Chem. C* **121**(38), pp. 20680–20686 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06900
14. K. Kawasaki, R. Sugiyama, T. Tsuji, T. Iwasa, H. Tsunoyama, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Designer Ligand Field for Blue-green Luminescence of Organoeuropium(II) Sandwich Complexes with Cyclononatetraenyl Ligands” *Chem. Commun.* **53**(49), pp. 6557-6560 (2017). *Front Cover Issue* DOI: 10.1039/C7CC03045B
15. K. Yamagiwa, M. Shibuta, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Two-Photon Photoelectron Emission Microscopy for Surface Plasmon Polaritons at the Au(111) Surface Decorated with Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(21), pp. 13455 – 13461 (2017). DOI: 10.1039/C7CP01693J
16. N. Hirata, M. Sato, E. Tsunemi, Y. Watanabe, H. Tsunoyama, M. Nakaya, T. Eguchi, Y. Negishi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Fabrication and characterization of floating memory devices based on thiolate-protected gold nanoclusters” *J. Phys. Chem. C* **121**(20), pp. 10638–10644 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09339
17. M. Shibuta, N. Hirata, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Photoexcited state confinement in two-dimensional crystalline anthracene monolayer at room temperature” *ACS Nano* **11**(4), pp. 4307–4314 (2017). DOI: 10.1021/acsnano.7b01506
18. N. Hirata, S. Suga, Y. Noguchi, M. Shibuta, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Carboxy- and Ester-Terminated Alkanethiol on Au(111): Infrared Absorption and Hyperthermal-Deposition Experiments with Cr(benzene)₂ Ions” *J. Phys. Chem. C* **121**(12), pp. 6736–6747 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00292
19. T. Masubuchi, Y. Sugawara, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Adiabatic electron affinity of pentacene and perfluoropentacene molecules studied by anion photoelectron spectroscopy: Molecular insights into electronic properties” *J. Chem. Phys.* **145**(24), 244306-1 - 244306-6 (2016); doi: 10.1063/1.4973012
20. M. Shibuta, K. Yamagiwa, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Imaging and spectromicroscopy of photocarrier electron dynamics in C₆₀ fullerene thin films” *Appl. Phys. Lett.* **109**(20), 203111 (5 pages) (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967380>
21. T. Masubuchi, T. Iwasa, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Multiple-Decker and Ring Sandwich Formation of Manganese-Benzene Organometallic Cluster Anions; Mn_nBz_n⁻ (n=1-5 and 18)” *Open Access Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(37), pp. 26049-26056 (2016). DOI: 10.1039/C6CP05380G
22. T. Ohta, M. Shibuta, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Charge Transfer Complexation of Ta-Encapsulating Ta@Si₁₆ Superatom with C₆₀” *J. Phys. Chem. C.* **120**(28), pp. 15265–15271 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04955
23. M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Direct observation of photocarrier electron dynamics in C₆₀ films on graphite by time-resolved two-photon photoemission” *Open Access Scientific Reports* **6**, 35853 (9 pages) (2016). doi:10.1038/srep35853
24. C.-H. Zhang, H. Tsunoyama, Y. Feng, and [A. Nakajima](#) 査読有 “Extended Smoluchowski Model for the Formation of Size-Selected Silver Nanoclusters Generated via Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering” *J. Phys. Chem. C.* **120**(10), pp. 5667–5672 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10531

25. A. Nakajima 査読有 “Interplay between experiments and calculations for organometallic clusters and caged clusters” AIP Conference Proceedings 1702, 090031-1 - 090031-6 (6 pages) (2015); doi: 10.1063/1.4938839
26. M. Shibuta, T. Ohta, M. Nakaya, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and A. Nakajima 査読有 “Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si₁₆ Cage” *Open Access J. Am. Chem. Soc.* **137**(44), pp. 14015–14018 (2015). *Highlighted in JACS Spotlights* DOI: 10.1021/jacs.5b08035
27. M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima 査読有 “Excitation and relaxation dynamics of two-dimensional photo-excited electrons on alkanethiolate self-assembled monolayers” *J. Phys. Chem. C.* **119**(40), pp. 22945–22953 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06549

[学会発表] (計 85 件)

国際会議招待講演 11 件 + 国内会議招待講演 9 件 + 国内外一般発表 65 件

【国際会議招待講演】 11 件 講演者はすべて、中嶋 敦

1. “Superatom Periodic Table of Caged Nanoclusters” The 19th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XIX), Hangzhou, China, Aug. 12-17, 2018.
2. “Synthesis and Characterization of a New Form of Silicon Cage Compounds” The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15), Uji Obaku Plaza in Uji campus of Kyoto University, Uji, Japan, June 24 – 29, 2018.
3. “Superatom Chemistry of Metal-Encapsulating Tetrahedral Silicon-Cage (METS) Immobilized on C₆₀ Surface” 2018 Cluster Surface Interactions Workshop, the Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway, June 19 – 21, 2018.
4. “Monodispersed Immobilization and Island Formation of M@Si₁₆ Superatom” The Cluster Surface Interactions 2016 Workshop, Argonne National Laboratory, May 31-June 3, 2016.
5. “Alkali-Like Binary Superatom of a Ta-Encapsulating Si₁₆ Cage” Symposium on Size Selected Clusters (S3C) 2016, Davos, Switzerland, February 28-March 4, 2016.
6. “Formation of Superatom Monolayer Using Nanocluster Ion Source Based on High-Power Impulse Magnetron Sputtering” 2015 Gordon Research Conference (GRC) “Clusters and Cluster Assembled Materials”, the Melia Golf Vichy Catalan Business and Convention Center, Spain, July 5-10, 2015.

【国内会議招待講演】 9 件 講演者はすべて、中嶋 敦

1. 金属ナノクラスターの触媒活性のサイズ効果：気相と液相の革新的実験アプローチ
分子研研究会「触媒の分子科学：理論と実験のインタープレイ最前線」 2016年3月9, 10日 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター小会議室

【国内外一般発表】 65 件

1. 嶋志田寿明、洪田昌弘、太田 努、角山寛規、○中嶋 敦 「クラスター表面相互作用の有機分子制御による超原子の酸化反応性」 日本化学会 第99春季年会 2019年3月16日～19日 甲南大学 岡本キャンパス 兵庫

[図書] (計 2 件)

1. A. Nakajima “Formation of Superatom Monolayer Using Nanocluster Ion Source Based on High-Power Impulse Magnetron Sputtering” *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, ed. Klaus Wandelt (Editor-in-Chief), vol. 3, pages 442-451 (2018); Elsevier.
2. 中嶋 敦 「クラスタービーム生成」 (pp. 767-770) 最新 実用真空技術総覧 エヌ・ティー・エス 2019年 ISBN 978-4-86043-559-2 C3043

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：マイクロミキサー、マイクロミキサーエレメントおよびその製造方法

発明者：田中克敏、齊藤 亨、中嶋 敦、角山寛規

権利者：東芝機械、慶應義塾

種類：特許

番号：特願 2016-033117、特開 2017-148796

出願年：2016年、2017年

国内外の別： 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 <http://sepia.chem.keio.ac.jp/Nakalab/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者 研究協力者氏名：角山寛規 准教授、洪田昌弘 特任准教授

ローマ字氏名： Dr. Hironori Tsunoyama, Dr. Masahiro Shibuta

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。