

4P-073

シリコンクラスターのサイズ選択的合成—精密合成を目指して—

(東理大院総合化学) ○吉田昌史 松浦良樹 新堀佳紀 根岸雄一

**Size Controlled Synthesis of Silicon Cluster
(Tokyo Univ. of Science)**

**Masafumi Yoshida, Yoshiki Matsuura, Yoshiki Niihori,
Yuichi Negishi**

【序】地殻埋蔵量が多いことや無害性からシリコンは材料として特に優秀である。シリコンは半導体特性を示すことから電子デバイスに欠かせない基幹材料となっている。近年になって、ポラスシリコンから発光が観測されたことを皮切りに、シリコンはナノサイズにすることで発光を示すことが様々な研究によって明らかにされてきた。間接遷移型のシリコンが発光を示すこの現象は、ナノサイズにおいて電子構造が変化することを意味し、多数の科学者の興味を惹きつけた。シリコンクラスターの発光現象はそれ自体有用な現象で、発光デバイスとしての応用研究もなされている。シリコンは安価で豊富に存在することからレアメタルで構成される既存の LED に取って代わることも期待されている。またその無害性から、医療分野からも注目を集めておりマルチモーダルイメージングのプローブや細胞染色剤としての研究は特に盛んに行われている。近年では化学触媒活性を示すなど、シリコンクラスターはその応用分野を飛躍的に拡大している。応用研究が盛んに行われている一方で、シリコンクラスターの発光起源に関しても数多くの実験がなされてきた。しかし、確定的な解明、すなわち電子構造の決定には至っていない。これらが明らかにされない理由として、シリコンクラスターは高純度で単離することが難しく、単結晶 X 線回折による構造解析など組成決定が行えないことが挙げられる。そこで本研究では電子構造の決定など、より厳密にシリコンクラスターの分析を可能にするため、質量分析による組成決定及び精密合成法の確立を目的とした。質量分析を行うにあたり、サンプルの純度が大きな問題となるが、これに対しては高速液体クロマトグラフィーを通用することで対処を試みた。

【実験】四塩化ケイ素(SiCl_4)を、テトラオクチルアンモニウムを溶解させたトルエン中に加え、還元することで水素終端のシリコンクラスターを調製した。これを白金触媒中、ヒドロシリル化により配位子を結合させた。得られたクラスターを高速液体クロマトグラフィーによって分離した。各フラクションについて質量分析(ESI-TOF-MS、MALDI-TOF-MS)、透過型電子顕微鏡観察、X 線光電子分光、紫外可視吸収分光、蛍光分光分析により評価した。質量分析をできる限り可能にするため、配位子には Styrene(1)、allylamine(2)を用いた。高速液体クロマトグラフィーでは thermo 社製の BDS Hypersil Phenyl カラム及び waters 社製の Styragel HR2 カラムを用いた。(2)に関しては膜透析も通用した。

【結果と考察】当日は(1)と(2)のサンプルに関して報告を行うが、ここでは(1)すなわちスチレン保護シリコンクラスターについて記述する。上記合成法より得られたクラスターを極性カラムの HPLC によって純度上げを行った。カラムには phenyl カラムを用い、移動相にはテトラヒドロ

フランを用いた(図 1)。粒子の生成は TEM 観察によって行った。クラスターがシリコン由来であることは XPS 光電子分光により確認した。配位子の結合は赤外分光より Si-C 振動を確認したこと、¹H-NMR より二重結合ピークが消失したことより確認した。クラスターは Si コアの表面を有機配位子が覆った構造と仮定し考察を行った。分取したクラスターに対し MALDI-TOF-MS 分析を行った結果、3900Da 付近に顕著なピークが観測された(図 2)。レーザー強度の操作により 3880Da のピークを親ピークと決定した。質量スペクトルから組成の見積もりを行ったところ、コアの Si は 30 から 50 個で構成されることが予想された。また赤外吸収分光から Si-O-Si に帰属される酸化の存在が確認された。

以上の結果から、シリコンクラスターの組成を Si_aO_bR_c(R=styrene)と表すと以下のリストのような組成が考えられた(表 1)。このクラスターの蛍光分析スペクトルを示す(図 3)。極大蛍光波長は励起波長 355nm のとき 430nm であった。HPLC クロマトグラフより液相合成では不純物を含め多成分が含まれてしまうこと、MALDI スペクトルでは一成分のピークが観測されたことよりシリコンクラスターの精密合成に HPLC が有効であることが明らかになった。また、質量分析をシリコンクラスターに通用することで組成に関する知見を得られることがわかった。これらの結果からシリコンクラスターをサイズ分離・評価に HPLC と質量分析が有効であるといえる。

表 1.組成候補一覧

Si	O	R	MS
42	11	24	3879.35
36	15	25	3880.00
35	10	26	3880.98
34	12	26	3877.07
33	7	27	3878.06
31	4	28	3879.05
29	1	29	3880.03

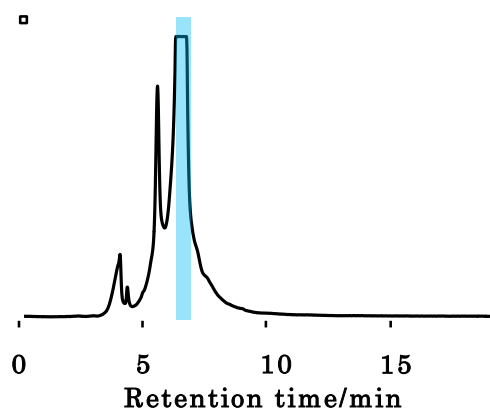


図 1.RPC クロマトグラム

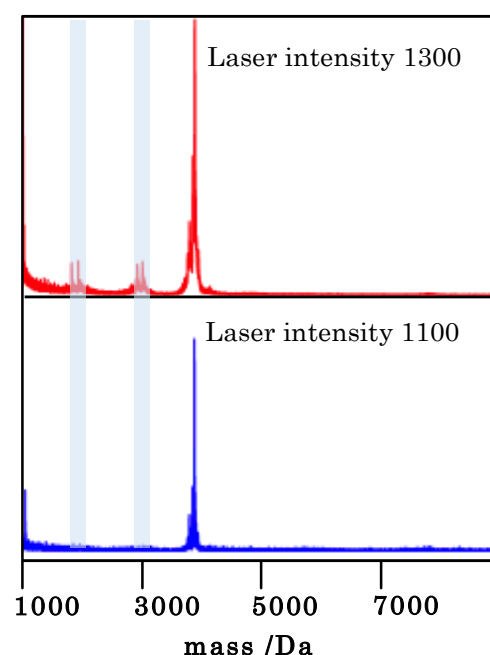


図 2.MALDI-TOF-MS スペクトル

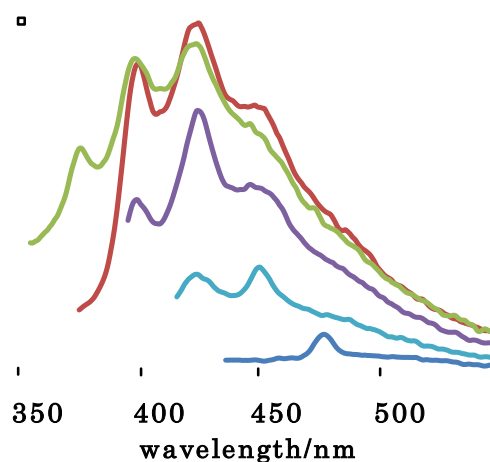


図 3.吸収・蛍光スペクトル
(クロロホルム溶媒中)