

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21685003

研究課題名（和文）分離と組成評価に基づく発光性シリコンクラスターの精密合成法の開発と発光特性の解明

研究課題名（英文）Precise Synthesis and Optical Properties of Silicon Nanoclusters

研究代表者

根岸 雄一 (NEGISHI YUICHI)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・講師

研究者番号：20332182

研究成果の概要（和文）：本研究では、発光性シリコンナノクラスターのサイズ選択的合成法の確立とその発光特性の解明に取り組んだ。調製したクラスター混合物に対して、ゲル浸透クロマトグラフィーを適用することにより、シリコンクラスターをサイズ毎に複数の成分に分離することに成功した。分取成分の光学吸収スペクトル及び発光スペクトルより、シリコンクラスターにおいては、サイズの減少に伴い、バンドギャップが連続的に増大することが示された。さらに、極性カラムを用いたナノクラスターの高分解能なサイズ（組成）分離法の開発にも成功した。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in the size selective synthesis of the luminescent silicon nanoclusters. A mixture of silicon nanoclusters were successfully size-separated by a high-performance liquid chromatography (HPLC) system equipped with a stainless-steel column. Optical absorbance and photoluminescence spectroscopies revealed that band gap of the silicon nanoclusters increases with the decrease of the size. We also succeeded in the development of the size-separation method of the nanoclusters with the polarity columns.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2010年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	17,700,000	5,310,000	23,010,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：シリコンナノクラスター、発光特性、高分解能サイズ分離、化学組成

1. 研究開始当初の背景

バルクのシリコンは間接遷移型半導体（バンドギャップ約 1.1eV）であり、近赤外領域（約 1100nm）で弱い発光を示す。ところが 1990 年にナノ化したシリコンが可視領域で発光することが発見されて以来、シリコンナノクラスターの発光特性に対する関心は爆発的に高まった。可視領域で発光するシリコンナノクラスターは、光と電子をつなぐ次世代新材料であると言える。

シリコンを基盤として、発光波長の制御された発光素子を作成することができれば、例えばシリコンのみで構成されたカラーディスプレイ等への応用が期待できるなど、エレクトロニクスの分野を大きく進展させることが可能となる。そればかりかシリコンは従来の代表的な発光材料である II-VI 族化合物半導体などと異なり毒性がない上に、地球上に大量に存在する元素であり、地球環境保全の観点からも、シリコンを基

盤とした発光素子の開発は重要であり、注目を集めている。

こうした半導体ナノクラスターの光学特性は、サイズ（構成原子数）に加え、表面の状態（例えば酸化）などに大きな影響を受ける。したがって、発光特性を理解しながら発光波長が制御されたシリコン発光素子を創成するためには、まず第一に構成原子数や化学組成が厳密に制御されたシリコンナノクラスターを系統的に合成することが必要となる。しかしながらシリコンナノクラスターについてはこれまで、平均粒径が比較的制御された混合物を調製する方法は知られているものの、化学組成が厳密に制御されたクラスターをサイズ選択的に合成する方法については確立されていなかった。シリコンナノクラスターは、気相反応法、液相反応法および固相反応法のいずれの場合にも、発生したシリコン原子を凝集させることにより調製する。実験条件（たとえばレーザー強度や反応温度など）を変化させることで凝集速度をコントロールし平均粒径をある程度までは揃えることは可能であるが、シリコン原子の凝集過程には統計的なばらつきが存在するため、この方法により全てのナノクラスターのサイズや組成を最初から原子レベルで揃えて合成することは原理的に不可能である。

2. 研究の目的

本研究の目的は次の3つである。

- (1) シリコンナノクラスターのサイズ選択的調製法の開発
- (2) シリコンナノクラスターにおけるサイズとバンドギャップの相関の解明
- (3) 原子レベルの分解能でのナノクラスターのサイズ分離法の確立。

3. 研究の方法

(1) (2) : この実験では、まず、珪化マグネシウム (Mg_2Si) をオクタンに懸濁させ、これに臭素 (Br_2) を加え加熱還流することでシリコンクラスターを調製した。調製したクラスターをゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により3つのフラクション (1-3) に分離した (図 1)。流体力学直径にしておよそ 1nm ~ 9nm のクラスターを分離できるよう、カラムは分画分子量 500 ~ 20000 Da の Waters 社製 Styragel HR2 を使用した。移動相にはトルエンを使用し、流量は 0.5 ml/min に設定した。各々のフラクションを透過型電子顕微鏡観測 (TEM)、紫外可視吸収分光、蛍光分光により評価した。

(3) : 以上の実験にて合成されたシリコンクラスターは安定性については課題が残る。こうしたクラスターを対象とした実験では、更に高分解能なサイズ分離法を確立すること

は難しい。そこで、(3) については、まずは、安定なチオラート保護金クラスターを用いて研究に取り組んだ。実験ではまず、チオール ($C_{12}H_{25}SH$) の存在下で金イオン ($AuCl_4^-$) を水素化ホウ素ナトリウムにより還元することで、ドデカンチオラート保護金クラスター ($Au:SC_{12}H_{25}$) を調製した。調製溶液を乾固させた後、過剰量の $C_{12}H_{25}SH$ を加えて加熱攪拌し、安定種の絞り込みを行った。得られた金クラスターを極性カラムにより4つのフラクション (4-7) に分離した。各々のフラクションをレーザー脱離イオン化 (LDI) 質量分析、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析により評価した。

また、こうした実験と並行して、コアの化学組成が異なるクラスターを分離する方法の確立にも取り組んだ。この実験では、金—パラジウム二成分クラスターを対象に研究を行った。まず、塩化金酸 ($HAuCl_4$) と塩化パラジウム ($PdCl_2$) をテトラオクチルアンモニウムイオン (TOA^+) でトルエン相に移動させた後、 $C_{12}H_{25}SH$ と反応させ、(Au,Pd)- $SC_{12}H_{25}$ 錯体を調製した。これを水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) で還元することにより、(Au,Pd): $SC_{12}H_{25}$ を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトンを加えクラスター (8) を抽出した。さらに、極性カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより、8 を移動速度の早い成分 (9) と遅い成分 (10) に分離した。8-10 をマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析、粉末 X 線構造解析、紫外可視吸収分光により評価した。

4. 研究成果

シリコンナノクラスターのサイズ選択的調製法の検討と発光特性の解明

図 1 にシリコンナノクラスターの GPC クロマトグラムを示す。図 1 より、1-3 は保持時間が大きく異なっているようすが見て取れる。図 2 に各フラクションの TEM の写真を

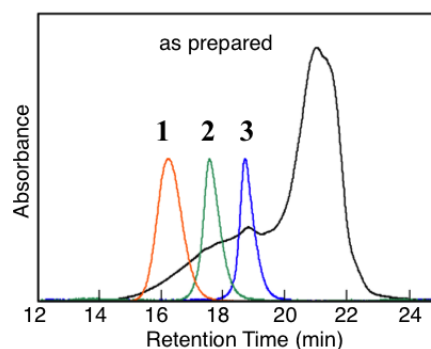


図 1. シリコンクラスターの GPC クロマトグラム。

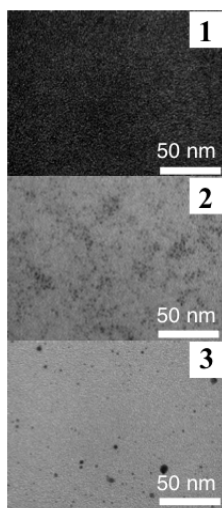


図 2. 1-3 の TEM 写真.

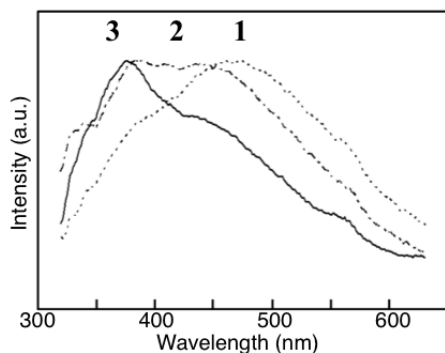


図 3. 1-3 のフォトルミネッセンススペクトル.

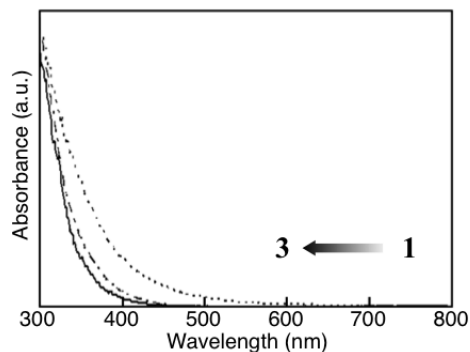


図 4. 1-3 の光学吸収スペクトル.

示す。1-3 のいずれのサンプルについても粒子像が観測された。粒径はそれぞれ、 $4.4 \pm 1.22 \text{ nm}$ 、 $2.0 \pm 0.54 \text{ nm}$ 、 $1.8 \pm 0.97 \text{ nm}$ であった。これらのサイズは、ゲル浸透クロマトグラフィーの原理と矛盾のないものとなっている。これらの結果より、ゲル浸透クロマトグラフィーはシリコンナノクラスターをサイズ毎に分離する上で有効な手段であることが明らかになった。一方、3 を詳細に見てゆくと、1 のサイズとほぼ同等の粒子が一部観測され

ており、このことは GPC の分析結果 (図 1) に矛盾する。これは試料を GPC カラムに通して 3 を分取してから TEM で観察するまでの間に、一次粒子の凝集を促す外的要因 (例えば電子線照射など) が作用したためと考えられる。このような凝集が 3 で観測されたのに対し、2 は緩く凝集するにとどまり、個々の一次粒子のサイズは保たれていることから、小さなクラスターほど容易に凝集すると解釈される。このことはシリコンクラスターのサイズ制御を超高水準で実現するには分離技術だけでなく物質の不動態化も検討する必要があることを示している。図 3 および図 4 にそれぞれ 1-3 のフォトルミネッセンススペクトル、紫外可視吸収スペクトルを示す。励起光には 280nm の紫外線を使用した。1-3 にかけて極大発光波長と吸収端共に連続的にブルーシフトしてゆく様子が見取れる。サイズ減少に伴い、クラスター内の電子状態が離散化したため、バンドギャップが大きくなったと解釈される。

極性カラムによる金ナノクラスターの高分解能サイズ分離

図 1 のクロマトグラムにおいては明確なピークは観測されない。このことは、ゲル浸透クロマトグラフィーではクラスターを高分解能でサイズ分離することは困難であることを示している。そこで、逆相カラムを用いたクラスターのサイズ分離法の確立にも取り組んだ。

図 5 に安定金クラスターのクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数のピークが観測された。図 6 に各フラクション (4-7) の LDI 質量スペクトルを示す。各フラクションには異なった質量領域にピークが観測され、解析の結果 4,6 にはそれぞれ $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ のみが含まれていることがわかった。このことは極性カラムによって金クラスターが高分解能でサイズ分離されたことを示している。チオラート保護金クラスターの界面においては、金からチオラートへ部分的な電荷移動が生じている。クラスターのサイズ変化に伴い、界面の割合が変化し、クラスター全体の極性が変化するため、このように極

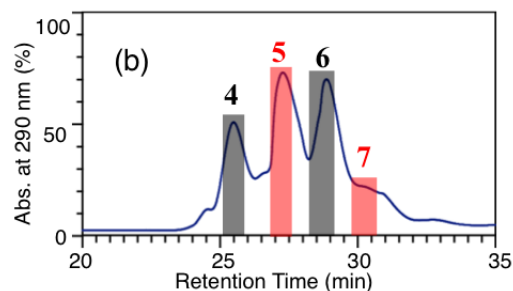


図 5. 金ナノクラスターのクロマトグラム.

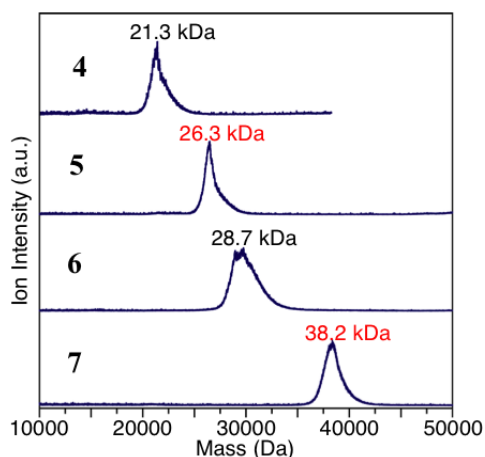


図 6. 4-7 の MALDI 質量スペクトル.

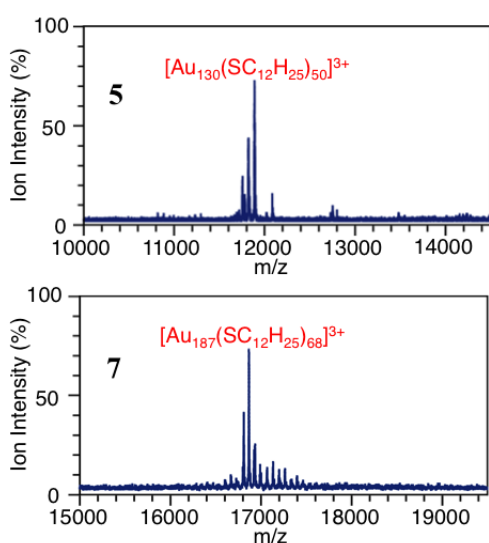


図 7. 5 と 7 の ESI 質量スペクトル.

性カラムによりクラスターがサイズ毎に分離されたものと解釈される。こうした極性カラムを利用したサイズ分離により、これまで単離の報告のない金クラスター (5 と 7) を単離することにも成功した。図 7 に 5 と 7 の ESI 質量スペクトルを示す。解析の結果、5 と 7 に含まれるクラスターはそれぞれ $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ および $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ と帰属された。これらのクラスターについては価電子の総数がそれぞれ 80 および 120 個と計算され、その値は閉殻電子構造を満たしていない。このことから、5 と 7 は幾何構造が主要因となって安定に生成したクラスターであると解釈される。

極性カラムによる金-パラジウム二成分ナノクラスターの高分解能分離

我々はさらに、コアの化学組成が異なるクラスターを分離する方法の確立にも取り組んだ。

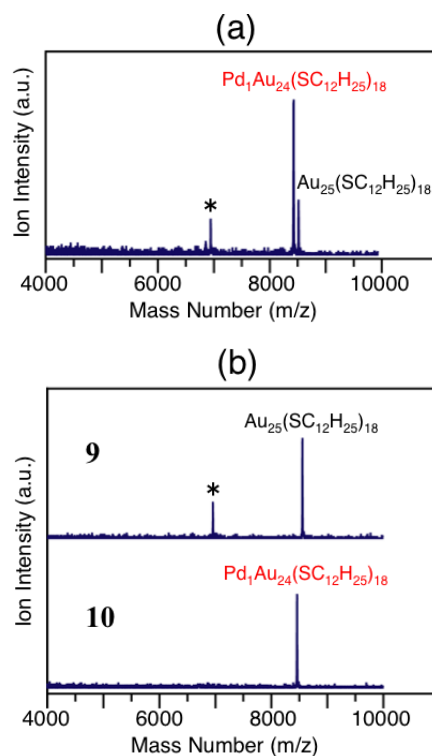


図 8. 金-パラジウム二成分クラスターにおける最小成分の MALDI 質量スペクトル.

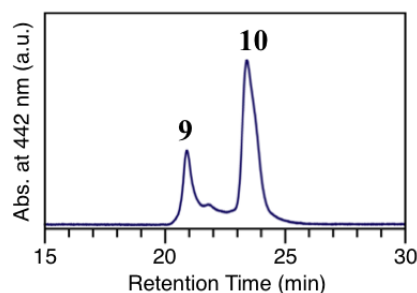


図 9. 金-パラジウム二成分クラスターにおける最小成分のクロマトグラム.

図 8(a)に、アセトン抽出成分 (8) の負イオンモードの MALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ (MW \approx 8459) と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ (MW=8549) に帰属されるピークのみが観測された。このことは、生成物は、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ とその一つの金原子がパラジウムに置き換わったクラスター ($\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$) の混合物であることを示している。

こうして合成された混合物は、逆相モードの HPLC により高分解能で分離された。図 9 に逆相モードの HPLC における 8 のクロマトグラムを示す。クロマトグラムには、20.9 分 (9) および 23.4 分 (10) の保持時間においてそれぞれ鋭いピークが観測された。9 と 10 を分取し、それらの質量スペクトルを測定した。図 8(b)に 9 と 10 の負イオンモードの

MALDI 質量スペクトルを示す。9 のスペクトルには $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に帰属されるピークのみが、10 のスペクトルには $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に帰属されるピークのみが確認された。このことは、9 には $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のみが、10 には $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のみが含まれていることを示している。10 について、確認のため、TEM 写真を測定したところ、~1 nm 程度の粒子がかろうじて観測された。また XPS スペクトルを測定したところ、スペクトル中には Au 4f(84.5 eV, 88.2 eV) および Au 4d(335.4 eV, 353.4 eV) に帰属されるピークともに、Pd 3d(337.2 eV, 342.7 eV) に帰属される弱いピークが観測された。これらの結果はいずれも、10 が $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ であるという帰属と矛盾はない。以上のように、溶媒抽出と逆相モードの HPLC を用いることにより、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ を高純度で単離することに成功した。

以上のように、本研究では、シリコンナノクラスターのサイズ分離法を確立することに成功した。また、金クラスター及び金-パラジウム二成分クラスターを対象とした研究より、クラスターをさらに高分解能でサイズ毎に分離する方法の確立にも成功した。今後は、こうした分離法をシリコンナノクラスターに適用することで、シリコンナノクラスターの精密化学合成の実現と発光特性のより詳細な解明に取り組んでゆきたい。

5. 主な発表論文等

(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 22 件)

- ① Y. Negishi, C. Sakamoto, T. Ohyama, T. Tsukuda, "Synthesis and the Origin of the Stability of Thiolate-Protected Au_{130} and Au_{187} Clusters" *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 1624-1628 (2012). 査読有り
- ② W. Kurashige, Y. Negishi, "Synthesis, Stability, and Photoluminescence Property of $\text{PdAu}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ Cluster" *J. Cluster Science*, 23, 365-374 (2012). 査読有り
- ③ Y. Negishi, K. Igarashi, K. Munakata, W. Ohgake, K. Nobusada, "Palladium Doping of Magic Gold Cluster $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$: Formation of $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ with Higher Stability than $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ " *Chem. Commun.*, 48, 660-662 (2012). 査読有り
- ④ Y. Negishi, W. Kurashige, U. Kamimura, "Isolation and Structural Characterization of Octaneselenolate-Protected Au_{25} Cluster"

Langmuir (Letters), 27, 12289-12292 (2011). 査読有り

- ⑤ M. Imamura, J. Nakamura, S. Fujimasa, H. Yasuda, H. Kobayashi, Y. Negishi, "Photoluminescence Dynamics of Organic Molecule-Passivated Si Nanoclusters" *Eur. Phys. J. D*, 63, 289-292 (2011). 査読有り
 - ⑥ Y. Negishi, R. Arai, Y. Niihori, T. Tsukuda, "Isolation and Structural Characterization of Magic Silver Clusters Protected by 4-(tert-butyl)benzyl Mercaptan" *Chem Commun.*, 47, 5693-5695 (2011). 査読有り
 - ⑦ Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, "Continuous Modulation of Electronic Structure of Stable Thiolate-Protected Au_{25} Cluster by Ag Doping" *Chem. Commun.*, 46, 4713-4715 (2010). 査読有り
 - ⑧ Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, "Isolation, Structure, and Stability of A Dodecanethiolate-Protected $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}$ Cluster" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6219-6225 (2010). 査読有り
 - ⑨ K. Kimura, N. Sugimoto, S. Sato, H. Yao, Y. Negishi, T. Tsukuda, "Size Determination of Gold Clusters by Polyacrylamide Gel Electrophoresis in a Large Cluster Region" *J. Phys. Chem. C*, 113, 14076-14082 (2009). 査読有り
- [学会発表] (計 89 件、内、依頼講演 18 件)
- 以下は依頼講演。
- ① 根岸雄一、サブナノスケールの金属クラスターの精密合成と構造・物性及び高機能化、電気学会「光・量子ビームによるナノダイナミクス応用技術調査専門委員会」講演会、2012年6月11日、東京理科大学神楽坂校舎
 - ② Yuichi Negishi、Isolation and Functionalization of Magic-Numbered Metal Clusters、Canada-Japan Joint Symposium on Supramolecular Nanomaterials Science、2012年5月14日、Whistler (Canada)
 - ③ Yuichi Negishi、Isolation and Functionalization of Magic Gold Clusters、Discussion Meeting on Noble Metal Clusters、2012年4月25日、Indian Institute of Technology, Madras (India)
 - ④ Yuichi Negishi、Precision Synthesis and Fundamental Properties of Thiolate-Protected

Gold Clusters, International Conference and Workshop on Nanostructured Ceramics and other Nanomaterials ICWNCN, 2012年3月15日、University of Delhi (India)

⑤ Yuichi Negishi, Isolation and Functionalization of Magic-Numbered Metal Clusters, Special Seminar in Department of Chemistry, 2012年1月25日、Indian Institute of Technology, Madras(India)

⑥ 根岸雄一, 機能性ナノクラスターの創製と応用への展開、原子炉工学研究所新春セミナー、2012年1月6日、東京工業大学原子炉工学研究所

⑦ Yuichi Negishi, Isolation and Structural Characterization of Thiolate-Protected Metal Clusters, The 14th Asian Chemical Congress 2011, 2011年9月7日、Bangkok (Thailand)

⑧ Yuichi Negishi, Isolation and Functionalization of Magic-Numbered Metal Clusters, First China-Japan Joint Symposium on Supramolecular Nanomaterial Science, 2011年6月17日、Nanjing University (China)

⑨ Yuichi Negishi, Isolation, Stability, and Optical Properties of Ligand-Protected Bimetal Clusters, International Symposium on Monolayer-Protected Clusters ISMPC11, 2011年6月8日、Jyvaslyla (Finland)

⑩ Yuichi Negishi, Isolation, Stability, and Optical Properties of Ligand-Protected Bimetal Clusters, The 91th the Chemical Society of Japan Spring Meeting "Asian International Symposium", 2011年3月29日、Kanagawa Univ.

⑪ Yuichi Negishi, Precise Synthesis and Highly Functionalization of Magic-Numbered Gold Clusters, Catalysis Center Seminar, 2011年1月18日、Ruhr University Bochum (Germany)

⑫ Yuichi Negishi, Precise Synthesis and Characterization of Thiolate-Protected $Au_{25-n}M_n$ (M = Pd or Au) Bimetallic Clusters, PACIFICHEM2010, 2010年12月19日、Sheraton Waikiki (USA)

⑬ Yuichi Negishi, Precise Synthesis and Fundamental Properties of Thiolate-Protected Metal Clusters, Molecular Photoscience Research Center International Symposium "New Horizons of Cluster Chemistry", 2010年10月10日、Kobe Univ.

⑭ Yuichi Negishi, Precise Synthesis and Fundamental Properties of Thiolate-Protected

Metal Clusters, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, JAPAN, 2010年9月27日、Osaka Univ.

⑮ 根岸雄一, 魔法数金クラスターの精密合成と高機能化、元素科学国際センター有機化学セミナー、2010年6月22日、京都大学化学研究所

⑯ 根岸雄一, 二成分複合金属クラスターの精密合成と構造解析、第90回日本化学会春期年会「特別企画講演」、2010年3月26日、近畿大学本部キャンパス

⑰ 根岸雄一, チオラート保護金属クラスターの精密合成と界面構造・物性、第58回高分子討論会、2009年9月18日、熊本大学工学部

⑱ 根岸雄一, 安定クラスターの精密合成と高機能化、第3回超分子若手懇談会、2009年8月27日、晴海グランドホテル

〔図書〕 (計4件)

① 根岸雄一, C & I Communication, 魔法数金クラスターの高機能化を目指して—異原子のドーピング—, 2011年、第36巻、 p.16-17.

② 高谷光、齊藤和徳、根岸雄一, 化学、超電導で量る分子の質量-フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計、2011年、第66巻、p.22-27.

③ 根岸雄一, 金属と分子集合—最新技術と応用— (シーエムシー出版)、金クラスターの精密合成・構造・物性とその高機能化、2010年、p.43-55.

④ 根岸雄一, 化学、白金の使用量が 1/13 に? -0.9nm の白金微粒子が示すサイズ特異的触媒能-, 2010年、第65巻、p.64-65.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/ronnbunn.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根岸 雄一 (NEGISHI YUICHI)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・講師

研究者番号：20332182