

レーザーアブレーションによる SiI_4 の重合反応の理論的解析○菊地英樹¹、高橋まさえ¹、川添良幸¹、渡辺明²、DMITRUK. Andriy³、粕谷厚生³

1 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

2 東北大学多元物質科学研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

3 東北大学学際科学国際高等研究センター (〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)

【緒言】

ケイ素は炭素と同族であるが、ポリアセチレンのような一次元鎖状平面 π 共役ポリマーを形成できないと考えられていた。我々は、最近、第一原理計算により、ジシリル (RSiSiR) を単位として電子をドープすることで、ケイ素でも一次元鎖状平面 π 共役オリゴマーが形成されることを示した[1]。最近発表されたジシリルの合成[2]は、ハロゲン化テトラシランのハロゲン脱離により得られている。本研究では、ジシリルポリマーの前駆体としてのハロゲン化ポリシランの生成を目的とし、ハロゲン化シラン SiI_4 のレーザーアブレーションによる重合反応を試み、その生成物の構造について理論的解析を行った。

【方法】

レーザーアブレーションの試料は、粉末の SiI_4 を用い、生成物について質量分析を行った。計算はGaussian 03で行い、密度汎関数法B3LYPと基底関数LANL2DZを用いた。得られたすべてのクラスター構造について振動解析を行い、ミニマムを確認した。

【結果】

生成物の質量分析の結果、3つの段階的クラスター成長が観測された。

第一段階のクラスターの組成は $\text{Si}_n\text{I}_{2n+1}^+$ であった。第二段階では、ケイ素の数が増えるに従い、一定間隔でヨウ素が2個ずつ脱離していた。第三段階では、ケイ素数に対しヨウ素数が急激に減少した。

これら各段階でのクラスター構造を計算で求めた。(1) クラスター組成から第一段階のクラスターは、直鎖型または分岐型の鎖上ポリマーと予想された。最適化構造のエネルギー比較の結果、直鎖型のほうが安定であった。 $n = 3$ 以上のクラスターでは図1のようなキー構造が形成された。この構造がポリマーを安定化し、特にクラスターの中心にある場合最安定となった。(2) ヨウ素が脱離した場合、鎖状より、環を含む構造が安定であり、特に5員環を含む構造が最安定となった。第二段階では、鎖が一定長に達したときに、ヨウ素脱離を起こし5員環を形成する過程を繰り返し、5員環が連結した構造を形成していると予想された。(3) 第三段階では、急激なヨウ素の脱離により、図2のような籠状クラスターを形成していると考えられる。

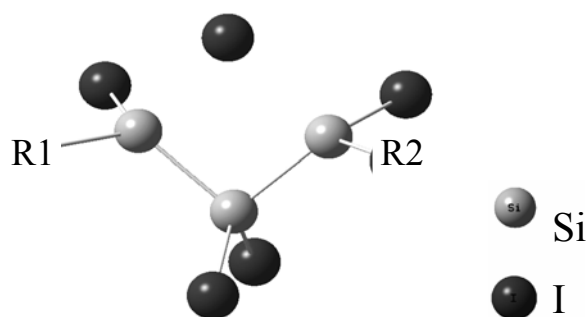


図1 鎖状アニオンクラスターにおけるキー構造

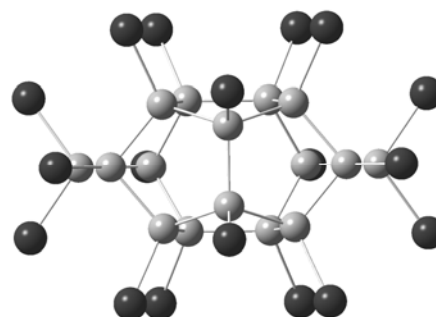


図2 籠状クラスター

- 参考文献： [1] M. Takahashi, Y. Kawazoe *Organometallics*, **2005**, 24, 2433.
[2] A. Sekiguchi et al. *Science*, **2004**, 305, 1755.