

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888009

研究課題名(和文) 固体NMRを用いたマジックサイズクラスターの構造と保護分子との相互作用の解明

研究課題名(英文) Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Magic-Sized Cluster Structures Involving Interactions with the Capping-Molecules

研究代表者

野田 泰斗 (Noda, Yasuto)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00631384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：CdSeクラスターを保護分子しているシステインの状態を様々に制御して合成し、CdSeマジックサイズクラスター(以下MSC)の成長過程を調べた。さらに、固体NMR法という分子と分子の相互作用を測定できる実験手法や元素分析、熱重量分析を行い、CdSe MSCと保護分子であるシステインの相互作用を含めた構造を解析した。Cd前駆体水溶液がpH>11かつシステイン/Cd比<4のときにCdSe MSCが成長することを明らかにした。固体NMRよりCdSe MSCを保護しているシステイン分子はNH₂がCdSe MSCと結合しているものとしていないものと同じ程度の量存在することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The growth process of CdSe magic-sized clusters (MSCs) was investigated by controlling the function groups in L-cysteine as a capping molecule. The CdSe MSC structures involving interactions between CdSe MSC and L-cysteine were analyzed by using solid-state NMR, which allows to extract information on interaction between molecules from solids even in amorphous state, elemental analysis, and thermogravimetric analysis. CdSe MSCs were grown with the Cd precursor aqueous solutions of pH > 11 and L-cysteine/Cd ratio < 4. The L-Cysteine capping CdSe MSCs, especially prepared with the Cd precursor aqueous solutions of pH of 13 and the L-cysteine/Cd ratio of 4, has almost the same amount of two type NH₂ group, the one binds to CdSe MSCs and the other not.

研究分野：ナノ粒子、固体NMR

キーワード：CdSe マジックサイズ クラスタ ナノ粒子 固体NMR 構造 相互作用 システイン

1. 研究開始当初の背景

半導体をバルクからナノメートルサイズまで細分化していくと、「ナノ粒子」、「クラスター」を経て原子にいたる。ナノ粒子については、バルクを切り出した構造を保ち、直径などからスケーリングして物性を予測できる場合が多い。一方、大きさ1 nm 台のクラスターでは、バルクやナノ粒子とは本質的に異なる幾何構造を持ち、構成原子数(サイズ)に依存する物性を示すことが孤立気相系の実験的研究や理論的研究から明らかとなっている。近年、化合物半導体である CdSe について、溶液中に大量合成された CdSe クラスタが特定の構成原子数でのみ安定であると質量分析から明らかになった。このようなクラスターはマジックサイズクラスター(以下、MSC)とよばれ、数値計算から特異な籠状構造であることが示されているが、実験的にはほとんど不明なままである。

報告者はこれまでに脂肪族アミンを保護剤として用いて CdSe MSC を合成し、それが $(\text{CdSe})_{34}$ であることを見出した。この $(\text{CdSe})_{34}$ のトルエン溶液に脂肪族アミンを添加し冷却すると $(\text{CdSe})_{34}$ が $(\text{CdSe})_{13}$ に分解することを発見し、バルク CdSe とは全く異なり、Cd 原子と Se 原子が4員環 6員環を作り切頂八面体の頂点に配置していることを固体 NMR により明らかにした。さらに、 $(\text{CdSe})_{34}$ のトルエン溶液に脂肪族アミンを添加し加熱すると、 $(\text{CdSe})_{34}$ が自己集散的に均一な厚みのナノシートを形成することを見出した。固体 NMR から、その表面構造がバルク CdSe のウルツ鉱構造の(110)面であることを示した。しかし、 $(\text{CdSe})_{13}$ や CdSe ナノシートの出発原料である $(\text{CdSe})_{34}$ がどのような構造で安定化し、脂肪族アミンの過剰添加により不安定化するのかが分かっていないのが現状である。

これまで $(\text{CdSe})_{34}$ の構造が不明な理由は、安定性が温度や脂肪族アミンの濃度に敏感なため固体化できず、詳細な構造解析が困難であったためであったが、アミノ基しか持たない脂肪族アミンの代わりに、アミノ基とチオール基、カルボキシル基をもつ L-システインを保護剤に用いて安定に固体化することに成功した。この $(\text{CdSe})_{34}$ は $(\text{CdSe})_{13}$ のように表面サイトの他に内部サイトも持つと予測される。したがって、L-システインで保護された $(\text{CdSe})_{34}$ の内部サイトと表面サイト区別して構造解析を行い、表面サイトと保護剤との相互作用を特定し、安定性を包括的に理解するという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、大きさが1 nm 台で特定の構成原子数(サイズ)でのみ安定な CdSe マジックサイズクラスター(MSC)の構造を明らかにして CdSe MSC の特異な安定性を保護剤との相関も含めて包括的に理解し、物質科学に資することを目指す。構造と相互作用を解明することで、材料合成・設計の指針を得る

ことが可能となる。

以上を達成するために、具体的な研究目的を次のように設定した。

- ・状態を制御した前駆体を用いて合成し、粒子の成長過程を追跡することにより保護分子との相関を明らかにする。
- ・固体 NMR により CdSe MSC を安定化している保護剤の官能基と表面サイトの相互作用を特定する。

3. 研究の方法

(1) 合成条件の再検討

CdSe MSC は、Cd システイン錯体のアルカリ性水溶液である Cd 前駆体水溶液と、 Na_2SeSO_3 水溶液である Se 前駆体水溶液を混合することで得られる。Cd 前駆体水溶液では pH とシステイン/Cd 比(以降、Cys/Cd 比)を変えると、アミノ基の状態 Cd に配位するシステインの数が変わるため、Cd-システイン錯体の状態を制御できる。どのような前駆体で MSC が成長するか分かれれば、MSC と保護分子であるシステインとの相互作用の情報が得られる。Cd システイン錯体の形成速度は遅いため Se 前駆体水溶液と混合する前に pH と Cys/Cd 比を様々に制御した Cd 前駆体水溶液と Se 前駆体水溶液を混合し、粒子の成長過程を光吸収スペクトルで追跡した。

(2) 固体高分解能 NMR による CdSe マジックサイズクラスターの評価

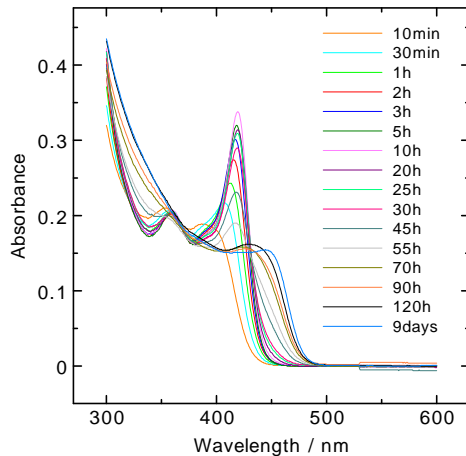
CdSe MSC 水溶液から CdSe MSC 単結晶を得ることは困難であるため、構造解析で多く用いられている単結晶 XRD は適用できない。そこで、アモルファスな固体からでも構造情報を引き出せる固体 NMR 法を用いた。

4. 研究成果

(1) 合成条件の再検討による分子間相互作用の推定

Cd 前駆体水溶液の pH を7から13まで1つずつ変えたものそれぞれについて、Cys/Cd 比を2, 4, 8, 12 に調整し、Se 前駆体水溶液と混合して吸光測定で成長を追跡した。その結果、粒子の成長の仕方は大きく3つに分類された。すなわち、A) $8 < \text{pH} < 10$ かつ Cys/Cd = 2, 4 と $\text{pH} > 8$ かつ Cys/Cd = 8, 12 : 波長 400 nm あたりにピークが出現し、波長 422 nm に向けてレッドシフトするとともにピーク幅が細くなりピークの移動が止まるもの、B) $\text{pH} > 10$ かつ Cys/Cd = 2, 4 : 波長 400 nm あたりにピークが出現し 425 nm 付近に向けてレッドシフトするとともに一度ピーク幅が細くなるが、ピークの移動は止まらず連続的にレッドシフトし、それとともにピーク幅も太くなっていくもの、C) $\text{pH} < 8$: 沈殿を生じるもの、である。A) と B) の典型的な吸光スペクトルを図1に示す(上 : Cys/Cd = 8, pH = 9 で合成した A) と、下 : Cys/Cd = 4, pH = 13 で合成した B))。

Cys/Cd = 8, pH = 9



Cys/Cd = 4, pH = 13

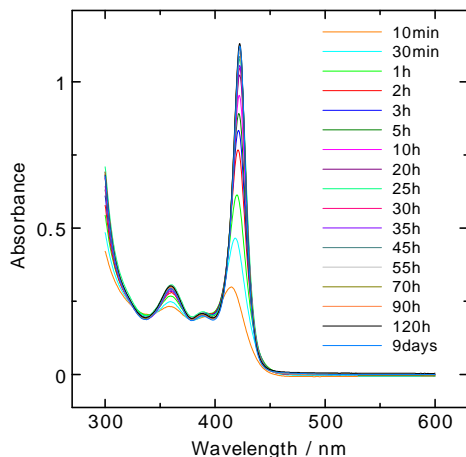


図1 Se前駆体と異なる条件で調整されたCd前駆体を混合してから測定した光吸収スペクトルの時間変化。

半導体ナノ粒子の吸収スペクトルは、量子閉じ込め効果により粒径が小さいほど短波長側に吸収端を示す。そのため、吸収ピーク位置から粒子のおおよその大きさが、半値幅から粒径分布が、強度から粒子の数を読み取ることができる。したがって、A)は前駆体の混合により形成された核がモノマーを取り込んで大きくなるとともに粒径分布が一度揃うが、粒子は粒径分布を広げながら成長していつていることを示す。これは初期のモノマーの濃度が高い時に見られる成長の仕方であり、連続的に大きさが変わることからMSCは形成されていない。一方のB)では、途中まではA)とよく似た成長の仕方をする。しかし、波長422 nmで吸収ピークが止まり線幅狭くなっていくことから、粒子の成長がとまり粒径の分散が収束していく、つまり、波長422 nmに対応する粒径が特異的に安定であることを示し、MSCが形成されている。

しかし、観測時間が足りないだけで時間が経過すればA)のように通常のナノ粒子の成長をする可能性もある。A)の成長機構は初期のモノマー濃度が大きく関わっており、モ

ノマー濃度が薄くなると小さい粒径で一度揃うことが知られている。もし本当にMSCを形成するのであれば、初期のモノマー濃度によらずB)と同じ成長の仕方をするはずである。そこでCd前駆体水溶液とSe前駆体水溶液を10分の1、20分の1に調整して混合し同様に成長を追跡した。その結果、モノマー濃度に依らず波長422 nmでレッドシフトが止まり線幅も狭くなっていった。このことから、確かに波長422 nmに鋭い吸収ピークを示すCdSeナノ粒子はCdSe MSCであることが確認された。

MSCに成長する条件と通常のナノ粒子に成長する条件ではCdシステイン錯体が異なっている。通常のナノ粒子に成長する条件では、Cdには4つのSが配位しているのに対し、MSCが成長する条件では少なくとも1つのSがNに置き換わっている。Cdに4つSが配位する条件ではCdSeナノ粒子と錯体間で平衡反応になることが知られている。このため粒子が不安定化し連続的に成長したと考えられる。一方、MSCが成長する条件ではSよりもCdに対する結合力の弱いNがCdに配位していると考えられる。

(2) 固体 NMR

CdSe MSCと保護分子であるシステインがどのように相互作用をしているか調べるために、Cys/Cd = 4に固定しpHを変えて調整したCd前駆体水溶液から合成したCdSeナノ粒子の¹H MAS NMRと¹³C CP/MAS NMRを測定した。

まず¹H MAS NMRを用いて、粒子を保護しているシステインの官能基がCd前駆体水溶液のpHによりどのように変化するか観測した。どのpHでもチオール基とカルボニル基から水素が脱離していることが示された。一般にチオールは金属と結合するため、チオールはCdSe MSCのCdと結合していると考えられる。また、高いpHで調整されたCd前駆体から合成されているほど、アミノ基がNH₃⁺からNH₂へと変化していることが判明した。このことは、アミノ基の状態がCdSe MSCの形成に重要な役割を果たしていることを示している。

次に¹³C CP/MAS NMRの結果を図2に示す。下からシステイン単体、pH = 7, 9, 11, 13に調整したCd前駆体から合成したCdSeナノ粒子を保護しているシステインの¹³C NMR信号である。システイン単体の信号は左から、カルボニル基炭素、アミノ基に結合した炭素(炭素)、チオール基に結合した炭素(炭素)である。

CdSeを保護しているシステインの信号線はシステイン単体と比べて幅広化している。これは官能基が複数の状態を取っていることを示している。沈殿を生じたpH = 7のCd前駆体から合成されたCdSeのNMRスペクトルでは、カルボニル炭素の信号が鋭くシステイン単体と同じ化学シフトを示し、炭素の信号線も同様の傾向を示している。これはシステイン単体と同じようにCOO⁻とNH₃⁺が水素結合していることを示している。液中で結合が

形成されることで沈殿を生じたと考えられる。pH = 9 の Cd 前駆体から合成された CdSe の NMR スペクトルでは、pH = 7 とは異なりカルボニル炭素の信号位置はシステイン単体から高周波側へシフトしている一方で、炭素はシステイン単体と同じ化学シフトを示すものと高周波側へシフトしたものと大きく 2 つ存在する。pH > 11 の Cd 前駆体から合成された CdSe のスペクトルでは、炭素の 2 つのピークの割合が変化し、よりシステイン単体に近いピークが強度を増している。以上の結果を合成条件と併せて考察すると、pH が高くなるほどアミノ基は NH_3^+ から NH_2 を形成することから、システイン単体に近い信号は NH_2 、高周波側の信号は結合していない NH_3^+ であると考えられる。最近の数値計算によると、アルカリ水溶液中のシステインは S が結合している Cd に N が結合すると報告されており、我々の結果と一致する。以上より、MSC を保護しているシステインは、S と N が Cd と結合しているものと、S は結合しているが N が結合していないものと 2 つあることが明らかとなった。現在、以上の結果をまとめて論文準備中である。

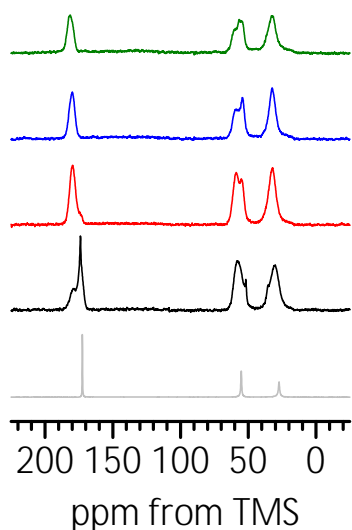


図2 CdSe ナノ粒子を保護しているシステインの ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル。

続いて、CdSe MSC 本体の ^{77}Se と ^{113}Cd の NMR を測定した。しかし、線幅は $(\text{CdSe})_{13}$ や CdSe ナノシートとは異なり極めて幅広いものとなった。この線幅は様々なサイトがあることから生じており、CdSe MSC は極めて複雑な表面構造を有していることが判明した。

(3) 固体 NMR 法の開発

低感度な ^{13}C や ^{77}Se 、 ^{113}Cd といった核種の固体高分解能 NMR の測定は一般に困難である。そこで通常、交差分極 (Cross Polarization; CP) 法という、感度の高い ^1H から低感度な核種へ磁化を移動させることにより低感度な核種の感度を向上させる手法を用いて測定する。しかし、今回の CdSe MSC は線幅が非常に太いために CP が有効に働かず S/N が極

めて悪くなった。既存の CP 法では CP を起こすためには横磁化に共鳴周波数のラジオ波を照射しロックするが、線幅が広い信号をロックするためには線幅を凌駕する強度のラジオ波を照射しなければならず、そのような強力なラジオ波を照射するとプローブを破損する場合がある。そこで既存の CP 法とは異なり、スピンロックを行わず縦磁化で CP を行う新しい CP 法である CPZ 法を開発した。

今回の研究では質量分析による構成原子数の同定も試みたが、イオン化時に粒子が不安定化してしまい満足な結果が得られなかった。固体 NMR では多量子コヒーレンスを利用して物質内部にあるスピンの個数を調べる手法がある。この手法を使えば非破壊にスピン数、つまり原子数を数えることが可能である。多量子コヒーレンスはスピンの配置、つまり原子配置に敏感であり、多量子コヒーレンス生成の時間発展の仕方から原子配置の情報が引き出せることは知られていた。しかしスピン数が増えると指数関数的に計算時間が増えるため大きな系では使えなかった。今回、統計的なアプローチからスピン配置の次元を引き出せる解析手法を考案した。

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 2 件)

[1] T. Kamihara, M. Murakami, Y. Noda, K. Takeda, and K. Takegoshi, "COMPOZER-based longitudinal cross-polarization via dipolar coupling under MAS", *J. Magn. Reson.* 245, 94-97 (2014). (査読有り)
DOI: 10.1016/j.jmr.2014.06.003

[2] Y. Mogami, Y. Noda, H. Ishikawa, and K. Takegoshi, "A statistical approach for analyzing the development of 1H multiple-quantum coherence in solids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 7403-7410 (2013). (査読有り)
DOI: 10.1039/C3CP43778G

[学会発表](計 6 件)

[1] T. Kurihara, Y. Noda, and K. Takegoshi, "Redispersibility of solid state cysteine-capped CdSe nanoparticles depending on pH values of these aqueous solution", 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, September 7-12, 2014 Fukuoka, Japan.

[2] Y. Noda, I. Sawakami, T. Kurihara, and K. Takegoshi, "Preparation and redispersible solidification of monodisperse CdSe nanoparticles capped with cysteine in water", 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, September 7-12, 2014 Fukuoka, Japan.

[3] Y. Noda, K. Takeda, K. Takegoshi, A.

Kasuya, "Solid-State NMR Study of Surface Structure of CdSe Magic-Sized Nanoparticles", The 5th Asia-Pacific NMR Symposium, October 27-31, 2013 Brisbane, Australia.

[4] 栗原拓也、野田泰斗、竹腰清乃理、「pHを変えて固体化したシステイン保護 CdSe ナノ粒子の表面状態の固体 NMR」、第 53 回 NMR 討論会、大阪大学・大阪大学コンベンションセンター、2014 年 11 月 4~6 日。

[5] 野田泰斗、澤上勲、栗原拓也、竹腰清乃理、「水溶性マジックサイズ CdSe クラスタの固体化と多核固体 NMR による構造解析」、ナノ学会第 12 回大会、京都大学・おうばくプラザ、京都、2014 年 5 月 22~24 日。(若手優秀ポスター発表賞受賞)

[6] 神原孝之、村上美和、野田泰斗、武田和行、竹腰清乃理、「MAS 下の新 CP 法：異方性による低効率化の克服」、第 52 回 NMR 討論会、石川県立音楽堂 邦楽ホール、金沢、2013 年 11 月 12~14 日。(若手ポスター賞受賞)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特に無し。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野田 泰斗 (NODA, Yasuto)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：00631384