

構成原子数の揃った(CdSe)_n ナノ粒子の CP/MAS NMR による構造解析

○野田泰斗¹, 山同精一郎¹, 粕谷厚生², 前川英己¹
¹東北大学大学院工学研究科, ²東北大学国際高等融合領域研究所

Structure Analysis of Atomically Precise (CdSe)_n 1nm-particle by CP/MAS NMR

Yasuto Noda¹, Seiichiro Sando¹, Atsuo Kasuya², Hideki Maekawa¹

¹Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University

²Institute for International Advanced Interdisciplinary Research, Tohoku University

Small 1 nm-particle of CdSe showing a sharp photoabsorption peak at 350 nm has been selectively synthesized as a single species in solution. Solid CP/MAS NMR spectra of ¹¹³Cd and ⁷⁷Se exhibited a single narrow peak with much larger chemical shift anisotropy and finite asymmetry compared with the essentially isotropic bulk CdSe. The result is interpreted that this extremely small nanoparticle has most of atoms on the surface deforming from the bulk fragment of sp³ configuration into an assembly consisting of all apex of equivalent symmetry on the surface to be particularly stable and grown preferentially.

【背景と目的】

ナノ粒子はバルク結晶とは大きく異なる原子配置をとり、特に表面原子の配置は発光や光触媒反応といった物理的・化学的な物質機能に重要な役割を果たす。ナノ粒子に特有の物質機能の研究は、測定に耐える十分な量の原子レベルで整った構造のナノ粒子を作製し構造と機能の関係を理解することが必要である。化合物半導体ナノ粒子、中でも CdSe のナノ粒子は、量子閉じ込め効果により粒径だけで発光波長を可視光全領域に渡って制御できる。2nm より大きな粒子の構造はウルツ鉱型バルク結晶に近いことが透過型電子顕微鏡などにより観測されている。1nm 台の粒子は作製と評価が困難になりその詳細は明らかにされていない。これまでに我々は Fig. 1 に示すような鋭い吸光ピークを波長 415nm に現す大きさ 1.5nm の (CdSe)₃₄ ナノ粒子が選択的に溶液中に生成することを報告してきた[1]。本研究では界面活性剤を (CdSe)₃₄ トルエン溶液に添加することで Fig.1 に示すように波長 350nm に吸光スペクトルを現す原子数と化学量論比が定まった大きさ 1nm の (CdSe)_n ナノ粒子を選択的に作製し、表面に存在する界面活性剤の ¹H による CP/MAS NMR を用いてその構造を明らかにすることを目的とした。

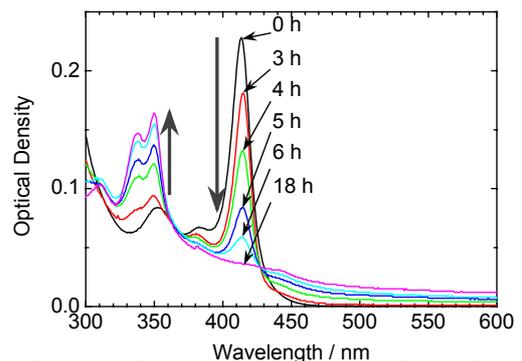


Fig.1 Time-resolved photoabsorption spectra of (CdSe)_n nanoparticles growing after addition of a surfactant to (CdSe)₃₄ toluene solution.

キーワード: 半導体ナノ粒子, 固体 NMR, CP/MAS, 構造解析, 表面

著者ふりがな: のだ やすと, さんどう せいいちろう, かすや あつお, まえかわ ひでき

【実験方法】

溶液法により作製した(CdSe)_nトルエン溶液にメタノールを添加して(CdSe)_n ナノ粒子を沈殿させ、遠心分離で不純物から分離して回収したのち自然乾燥させて黄緑色の(CdSe)_n 粉末固体を得た。この粉末試料を4mmローターに詰め¹¹³Cdと⁷⁷Se CP/MASをMASの回転数と接触時間を変えて測定した。分光器はBruker DRX 400を用いた。

【結果と考察】

Fig. 2にMASの回転数を変えて測定した(CdSe)_n ナノ粒子の¹¹³Cd(左)と⁷⁷Se(右)のCP/MASスペクトルを示す(灰色はバルクCdSeのシングルパルス)。矢印で示した(CdSe)_n ナノ粒子の等方化学シフト(δ_{iso})の信号は¹¹³Cdと⁷⁷Seの両方とも鋭い1本のピークのみである。ピーク位置と半値幅の値はそれぞれ¹¹³Cdでは576 ppmと6.6 ppm,⁷⁷Seでは-671 ppmと12.5 ppmである。また化学シフトテンソルの主値(δ_{11} , δ_{22} , δ_{33})を¹¹³Cdと⁷⁷Seのそれぞれのスペクトルのスピニングサイドバンドを解析することで決定し、化学シフト異方性の大きさ($\Delta\delta = \delta_{33} - (\delta_{11} + \delta_{22})/2$)と非対称性因子($\eta = (\delta_{22} - \delta_{11})/(\delta_{33} - \delta_{iso})$)をCdSeナノ粒子で初めて求めた(Table 1)。さらに交差分極の接触時間 τ を変えて信号強度 $M(\tau)$ を測定し、 $M(\tau) = M_0 (\exp(-\tau/T_{1\rho}) - \exp(-\tau/T_{IS})) / (1 - T_{IS}/T_{1\rho})$ でフィッティングし交差緩和時間 T_{IS} を求めたところ、¹¹³Cdでは3.10 ms,⁷⁷Seでは2.22 msを得た。

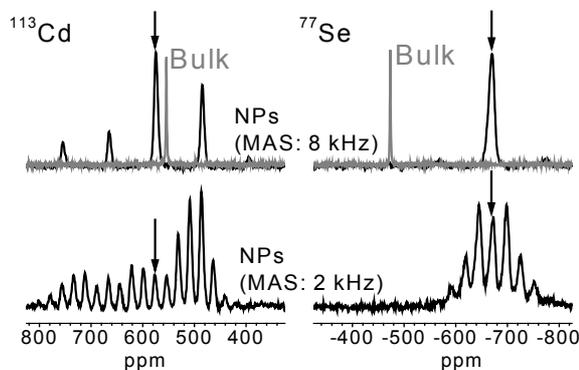


Fig.2 ¹¹³Cd (left) and ⁷⁷Se (right) CP/MAS NMR spectra of (CdSe)_n nanoparticles (NPs) and single pulse NMR spectra of bulk CdSe. Arrows denote the isotropic shift.

これまでに報告された大きさ2nm以上のCdSeナノ粒子の⁷⁷Se NMRでは、ファセットと稜、頂点のサイトで化学シフトの値はそれぞれ-635ppm, -592 ppm, -550 ppmである[2]。一方で[(SeCd₈(SePh)₁₆)]²⁻錯体の¹¹³Cd溶液NMRでは、内側のサイトの信号は509 ppm, 外側のサイトは549 ppmに現われる[3]。 $\Delta\delta$ はバルクの値に対し数倍以上大きく、バルクのsp³結合とは異なる構造で安定化していることを示唆している。またc軸を持つバルク構造ではCdとSeは結晶学的に同じサイトに属するため両方とも η が0になるのに対し、(CdSe)_nナノ粒子ではCdは1に近いがSeは大きく異なる値になり、CdとSeが違うサイトに属していると考えられる。また T_{IS} は⁷⁷Seの方が短いことからSeがより表面に出ている可能性を示唆している。以上のことから、大きさ1nmの(CdSe)_nナノ粒子の表面は全て等価な頂点からなる構造に変化することで安定化していると結論付けた。

Table 1. ¹¹³Cd and ⁷⁷Se peak profiles of CdSe nanoparticles (NPs) and bulk CdSe.

	δ_{iso} (ppm)	δ_{11} (ppm)	δ_{22} (ppm)	δ_{33} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	η
¹¹³ Cd _{NPs}	576	464	475	789	320	0.05
⁷⁷ Se _{NPs}	-671	-588	-669	-756	-128	0.95
¹¹³ Cd _{Bulk}	554	534.3	534.3	593.3	59	0
⁷⁷ Se _{Bulk}	-473	-502.3	-458.3	-458.3	-44	0

【参考文献】

- [1] A. Kasuya, Y. Noda, I. Dmitruk, V. Romanyuk, Y. Barnakov, K. Tohji, V. Kumar, R. Belosludov, Y. Kawazoe, and N. Ohuchi, Eur. Phys. J. D **34**, 39 (2005).
- [2] M. G. Berrettini, G. Braun, J. G. Hu, and G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc. **126**, 7063 (2004).
- [3] P. A. W. Dean, J. J. Vittal and N. C. Payne, Inorg. Chem. **26**, 1683 (1987).