

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能

2021 年度採択研究代表者

寺西 利治

京都大学 化学研究所

教授

原子層・結晶相自在配列による未踏ナノ物質群の創出

主たる共同研究者：

金光 義彦（京都大学 化学研究所 教授）

立津 慶幸（名桜大学 人間健康学部 上級准教授）

研究成果の概要

従来の安定平衡構造ナノ粒子の性能を凌駕する新奇ナノ物質を創出するため、ナノスケール原子層配列からメゾスケール結晶相配列に至る階層的自在配列手法を開拓し、準安定非平衡構造の基底電子構造（バンド構造、フェルミ準位）の自在変調と協奏機能発現を目指した。今年度はまず、六角形プレート状の $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ粒子（ナノプレート）と Mn^{2+} とのカチオン交換過程で、六角形のプレートが半月状になった後に再び六角形プレートに戻るといった特異な変形挙動を発見した。再生過程で様々な金属カチオンを適用することにより、種々のヘテロ構造ナノプレートの形成が可能であり、従来のボトムアップ的手法では難しい複雑な準安定形状のナノ粒子を合成する手段として新しい知見を得た。次に、熱力学的安定相として唯一 $L1_1$ 型構造の形成が可能な PtCu 合金をベースに $L1_1$ 型 PtCuCo ナノ粒子の合成に成功し、Co が選択的に Pt 原子層内に置換していることを明らかにした。また、 $L1_1$ -PtCu に比べて 1.4 倍高い酸素還元比活性を示すことが分かり、 $L1_1$ 型構造内の最密充填面の原子間距離の変調が、酸素還元反応に重要であることを実証した。一方、 Cu_{2-x}S ナノ粒子の自己集合により形成する三次元超構造体において、球状 Cu_{2-x}S ナノ粒子が *fcc* 構造に配列した三次元超格子の形成と、その後の異方的な粒子成長による超格子規則化度の低下およびディスク状 Cu_{2-x}S ナノ粒子ランダム凝集体への変化を発見した。超格子内で球状ナノ粒子の結晶方位がランダム配向していることが原因であり、反応性の高い硫黄源を用い核形成直後からプレート形状を取らせることで、プレートが一次元ラメラ状にスタックした規則構造体の形成に成功した。最後に、三次元超構造体の新奇協奏機能として、PbS ナノ粒子集積体において、隣り合う PbS ナノ粒子で共有されたマルチエキシトンが高次のコヒーレント信号を生み出すことで、信号増強が生じることを発見し、その原理を解明した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Saruyama, M. Matsumoto, K. Teranishi, T. *et al.* Pseudomorphic Amorphization of Three-Dimensional Nanocrystal Superlattices Through Morphological Transformation of Nanocrystal Building Blocks, *Chem. Sci.*, **15**, 2425–2432, (2024).
- 2) Cho, K. Yamada, T. Saruyama, M. Teranishi, T. Kanemitsu, Y. *et al.* Size Dependence of Trion and Biexciton Binding Energies in Lead Halide Perovskite Nanocrystals, *ACS Nano*, **18**, 5723–5729, (2024).
- 3) Tahara, H. Teranishi, T. Kanemitsu, Y. *et al.*, Coherent electronic coupling in quantum dot solids induces cooperative enhancement of nonlinear optoelectronic responses, *Nat. Nanotechnol.*, **19**, 744–750, (2024)
- 4) Takekuma, H. Matsumoto, K. Teranishi, T. *et al.* Intrinsic Visible Plasmonic Properties of Colloidal PtIn_2 Intermetallic Nanoparticles, *Adv. Sci.*, **11**, 2307055, (2024).
- 5) Kobiyama, E. Saruyama, M. Teranishi, T. Kanemitsu, Y. *et al.* Picosecond Trion Photocurrent Dynamics in FAPbI_3 Quantum Dot Films, *Appl. Phys. Lett.*, **122**, 252106, (2023).