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

2022 年度 年次報告書

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 リベラルアーツ機構 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、 Roxbyite 構造をもつ六角柱状 Cul.8S ナノ粒子の逐次カチオン交換反応により、Cu2xS 準安定相の 安定化について検討した。 六角柱状 CuぇsS ナノ粒子に対し Co²+と Cu+による逐次カチオン交換を 繰り返すと、ccp 構造(Co₉S₈)と hcp 構造(Cu_{1.94}S)の相変化を繰り返すことが明らかとなり、新奇 Cu_{2-x}S 準安定相の形成には至らなかったものの、原子配列の安定化は数十 nm の結晶全体の形 状を大きく変えてしまうほどの駆動力をもつことを再確認できた。擬二元非平衡規則化合金ナノ粒 子に関しては、Z3 構造 Fe(Pd,In)3 規則化合金相形成において非平衡過程での元素間相溶性の 重要性を明らかにするとともに、新たに FePtIr規則化合金ナノ粒子の合成に成功した。一方、Cu2xS 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、超構造体の形状およびナノ粒 子配列状態が、Cu_{2-x}S ナノ粒子の形状に大きく依存することを見出した。これら超構造体の偏光分 解顕微透過イメージング測定を行った結果、超構造体内部の微細な配列の均一性が積層配列に よって生じる協奏的な光学特性に影響することが明らかとなった。さらに、立方体形状を有し集積 化が容易なペロブスカイトナノ粒子の本質的な光学特性解明のため、CsPbBr3 ナノ粒子の単一ドッ ト発光分光を行った。励起子ーフォノン結合(Huang-Rhys 因子)はナノ粒子サイズに大きく依存し、 ナノ粒子内の励起子とトリオンの電荷分布の違いが反映されていると結論した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) "Stabilization of Unprecedented Crystal Phases of Metal Nanomaterials", Trends Chem., vol. 5, No. 3, pp.201-213, 2023
- 2) "Exciton-Phonon and Trion-phonon Couplings Revealed by Photoluminescence Spectroscopy of Single CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals", Nano Lett., vol. 22, No. 18, pp.7674-7681, 2022