



Z 型配位子として機能する銅錯体を介した硫化亜鉛ナノ結晶への銅イオンドーピング

小林 洋一, 小橋 俊介
立命館大学

キーワード：ナノ結晶, ナノ構造, Z 型配位子, 金属錯体, フォトクロミズム

1. 背景と研究目的

近年我々は、Cu をドーブした ZnS ナノ結晶（平均粒子直径が 3 nm）の光応答特性とナノ結晶表面の配位環境の相関を明らかにしている[1]。一方、ドーブ Cu の局所環境を分子レベルで制御する手法は確立されていない。本研究では、Cu 錯体を Z 型配位子として ZnS ナノ結晶表面に配位させ、Cu の配位環境を制御することを目的とした。その Cu の局所構造を放射光硬 X 線 XAFS 分析により明らかにした。

2. 実験内容

表面にアミン系長鎖アルキル（ステアリン酸、オレイルアミン）が配位したコロイド ZnS ナノドットを合成し、これにフェナントロリン配位子を 1 つもしくは 2 つ有する Cu 錯体をそれぞれ約 1%および 4%ドーブした 4 種類（No. 1~4）の複合材料を調整した。BL5S1 の硬 X 線 XAFS 装置を用い、Cu K 端の分析から、化学状態及び配位環境に関する知見を得た。

3. 結果および考察

硬 X 線 XAFS 測定より、Figure 1(a)(b)には、Cu K 端におけるフーリエ変換 EXAFS (FT-EXAFS) スペクトルを示す。第一シェルのピーク (1.72 Å) は Cu-S 距離を示し、第二シェルのピーク (2.4 Å) は Cu-Cu 距離を示し、No.1, 2 および No.3, 4 試料間でこれらのピーク強度が異なるのは、Cu イオン同士の凝集度合を示している。従って、より分子構造として立体的な障害が大きい No.3, 4 の方が No.1, 2 よりも、ZnS NCs 表面での Cu イオン同士の凝集を防いでいることが明らかになった。さらに、Figure 1(b) における、1.35 Å に No.4 だけがわずかに肩のようなピークが現れている。これは、Cu-N 距離に対応しているため、フェナントロリン配位子が Cu に配位したまま、ZnS NCs 表面に存在していることを示唆している。今後、これらの EXAFS 分析に対して、光機能とナノ構造との相関について明らかにし、それらの知見をもとに、ナノ結晶表面を分子レベルで制御する手法を確立する予定である。

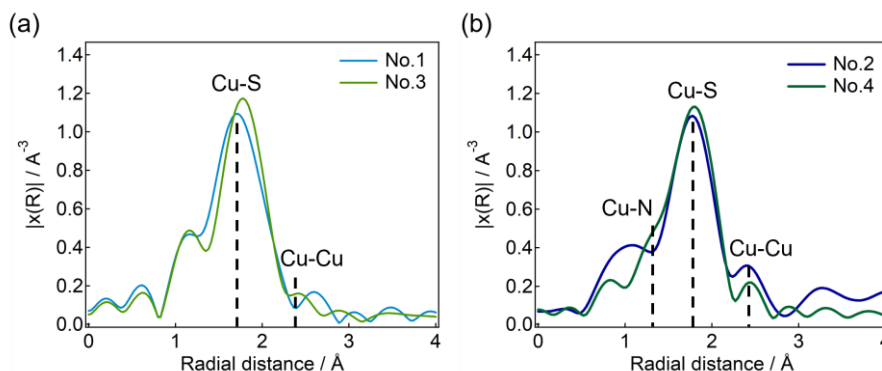


Figure 1. Extended X-ray Absorption Fine Structure from Cu K-edge of No.1-4 at room temperature.

4. 参考文献

[1]. Kimura, M., Yoshioka, D., Chang, I. Y., Irizawa, A., Shibata, D., Imada, S., & Kobayashi, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2025, e202423776.