

キラル分子集積膜中におけるペロブスカイト量子ドットの合成と高純度円偏光発光特性の誘起

熊本県産業技術センター 材料・地域資源室 龍 直哉

Synthesis of Perovskite Quantum Dots in Chiral Molecular Assembly Films
and Induction of Highly-Pure Circularly Polarized Luminescence Property

Naoya Ryu

Materials Development Department, Kumamoto Industrial Research Institute

本研究では、キラルな分子集積体の薄膜中にてペロブスカイト量子ドット (PQD) を合成できること、そしてその薄膜中の PQD が円偏光発光 (CPL) 特性を有することを明らかにした。PQD 原料およびアミノ基を有するキラル自己集積分子の溶液を石英板上にキャストして室温にて乾燥後、加熱することにより PQD-キラル分子集積体複合フィルムを得た。得られた複合フィルムは、PQD の吸収帯域に円二色性シグナルを示し、さらに CPL を発することを確認した。このキラル光学特性の誘起は、キラル自己集積分子が PQD へ配位していること、そしてキラルな集積体を形成していることが重要であると考えられた。

In this paper, we demonstrate that perovskite quantum dots (PQDs) are synthesized in a thin film of chiral molecular assemblies, and the PQDs in the thin film show circularly polarized luminescence (CPL) property. The PQD-chiral molecular assembly composite film was obtained by casting a PQD precursor solution containing chiral self-assembling molecules with an amino group on a quartz plate, drying at room temperature, and heating. The obtained composite film showed a circular dichroism signal in the absorption region of the PQDs and a CPL signal. We have concluded that the key to attaining the induction of the chiral optical properties in PQDs was the coordination of the chiral assembling molecules to the PQDs and the formation of the chiral assemblies.

1. はじめに

円偏光を蛍光または燐光として発する材料は、ディスプレイ、セキュリティインク、植物成長促進フィルム、光学メモリ、光通信システムなど、高度な光・情報技術への応用が期待されており、近年、活発に研究されている。この分野における実用化に向けた課題の一つは、高い発光強度 (モル吸光係数 $\varepsilon \times$ 発光量子収率 ϕ) と高い円偏光純度 (g_{lum}) を両立することにある。これらの両立を目指し、とくに有機色素系を中心として、円偏光発光 (CPL) 材料の研究が進められてきた。申請者らもこれまで有機色素系にて CPL 材料に関する研究を進め、非常に高い“発光強度 $\times$ 円偏光純度”を有する系を見いだしている¹⁾。これはキラル分子集積体と有機色素を組み合わせたものであり、高い g_{lum} ($= 0.14$) だけでなく、高い ϕ ($= 0.70$) と高い ε ($= 3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を同時に示す。材料の発する円偏光の明るさ [circular polarization luminosity (A_{CPL}) = 吸収振動子強度 $\times \phi \times (|g_{lum}| / 2)$] という点においては、世界でもトップクラスであろう ($A_{CPL} = 4.9 \times 10^{-2}$)。しかしながら、他の研究者らの系も含め、発光強度と円偏光純度の実用レベルの両立は、未だ達成されていない。加えて、これらの両立が達成されたとしても、次にその応用に適した発光波長、発光ピーク幅、ストークスシフト幅、安定性、加工性などの課題が出てくるはずである。有機色素系においては、発光強度と円偏光純度だけでなく、これらの特性・性質も色素の構造に依存しており、その応用に満足のいくレベルの材料を見いだすのは容易ではない。

量子ドットは2~10 nmの発光性半導体ナノ結晶であり、実用に十分な輝度だけでなく、発光スペクトルがシャープで色純度が高く、その波長を粒径により制御できるという特徴をもつ。発光材料として有機色素より優位な点も多い。近年では、優れた発光特性に加え、低いコストと合成のしやすさからペロブスカイト量子ドット (PQD) に注目が集まっている。この PQD にも CPL 特性を付与する研究がいくつか報告されている。そのアプローチは、ホットインジェクション法のような一般的な手法にて合成された PQD をキラルテンプレート上に並べる方法²⁾、あるいは、PQD の合成時または合成後に配位子としてキラル分子を導入する方法³⁾にほぼ限られている (Fig. 1)。いずれの方法によっても、PQD の特徴的な発光特性は維持されており、多くの系で g_{lum} は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 台となっている。

本研究では、円偏光純度 (g_{lum}) の高い CPL 特性を有する PQD の作製を目指した新たなアプローチとして、キラル分子集積体の薄膜中、つまりキラルな場にて PQD を生成・成長させる方法について検討した (Fig. 2)。PQD への配位能を有するキラル自己集積分子を用いることで、PQD へのキラル分子の配位と PQD のキラルな配向の両方の効果が期待できる。また、PQD の合成という点から見ても、これまでに“非キラル”ポリマー薄膜中にて相分離的に PQD を生成させる方法は報告されている⁴⁾が、本研究のように低分子集積体のフィルム中で PQD 生成を試みた例はない。

2. 実験方法および結果・考察

2.1 キラル自己集積分子のフィルム化

キラル自己集積分子として、本研究では Fig. 2 左に示すようなアミノ酸誘導体を中心に検討した。まず、 N^{α}, N^{δ} -didodecanoyl-L-ornithine および N^{α}, N^{ϵ} -didodecanoyl-L-lysine を既報⁵⁾に従い合成し、縮合剤の存在下にて benzyl(2-aminoethyl)carbamate hydrochloride または benzyl(3-amino-propyl)carbamate hydrochloride と反応させた後、パラジウム炭素の存在下における接触還元により頭部基にアミンを有するアミノ酸誘導体を得た。なお、アミノ基とキラル炭素間のメチレン数 (x) が 2 および 3 の L-オルニチン誘導体 (m=3) をそれぞれ L-Orn-C₂-NH₂ および L-Orn-C₃-NH₂ と略記する。またメチレン数 (x) が 3 の L-リシン誘導体 (m=4) を L-Lys-C₃-NH₂ と略記する。

Fig. 2 中央に示す PQD 原料溶液の溶媒としては *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を

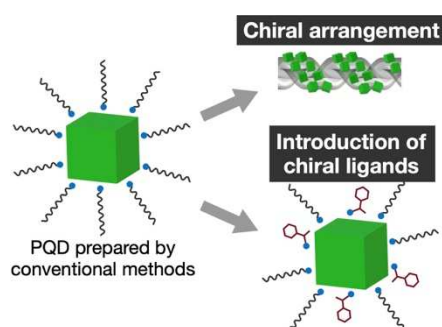


Fig. 1 Schematic illustration of conventional approaches for induction of CPL property in PQDs.

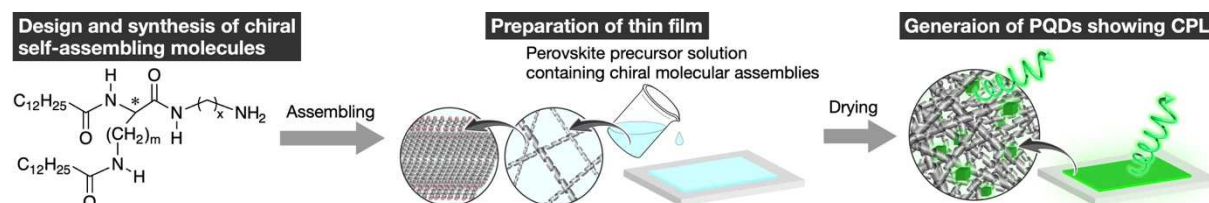


Fig. 2 Schematic illustration of preparation procedure of PQDs with CPL property in chiral molecular assembly film.

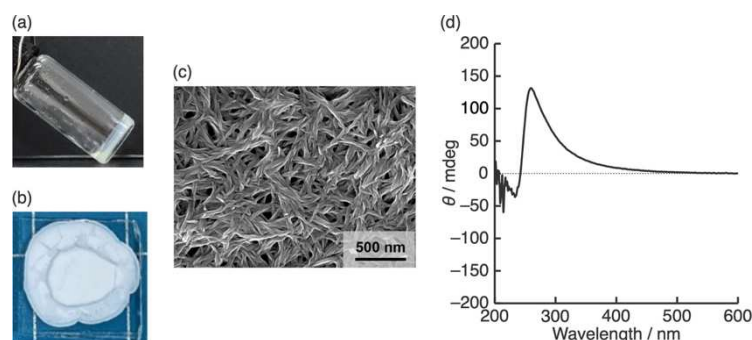


Fig. 3 Photographs of (a) L-Orn-C₃-NH₂ (100 mM) in DMF at ambient temperature (25 °C) and (b) cast film prepared from (a). (c) SEM image of (b). (d) CD spectrum of (b).

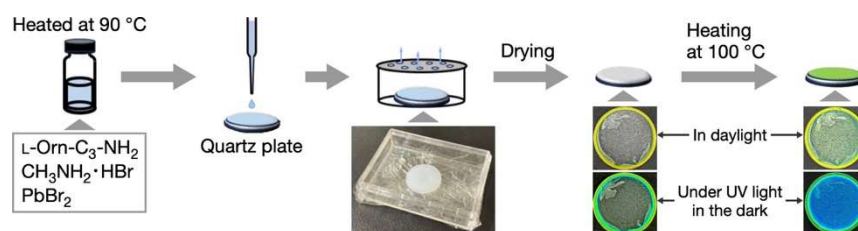


Fig. 4 Schematic illustration of preparation procedure of PQD-L-Orn-C₃-NH₂ composite film.

用いるため、まず、得られたアミノ酸誘導体の DMF 中、および成膜後の会合状態について評価した。DMF 中において、オルニチン誘導体 L-Orn-C₂-NH₂ および L-Orn-C₃-NH₂ (Fig. 3a) は、75 mM にて半透明のゲルを形成した。この結果は、これらの誘導体が DMF 中で細い繊維状の会合体を形成していることを示唆している。一方、リシン誘導体 L-Lys-C₃-NH₂ は、DMF 中、100 mM においてゲル化はするものの、白色の沈殿物も同時に生じた。これらのゲルを 90 °C にて加熱してゾル状態とした後、石英板上にキャストして室温にて乾燥した。その結果、L-Orn-C₂-NH₂ は透明なフィルムを形成し、L-Orn-C₃-NH₂ (Fig. 3b) は白濁したフィルムを形成した。L-Lys-C₃-NH₂ の場合は、膜状とならず、粉末が析出した状態となった。膜状となった L-Orn-C₂-NH₂ および L-Orn-C₃-NH₂ (Fig. 3c) は、その膜中において、ねじれた繊維状の会合体を形成していることを走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により確認した。また、これら L-Orn-C₂-NH₂ および L-Orn-C₃-NH₂ (Fig. 3d) の薄膜の円二色性スペクトル (CD) を拡散透過法にて測定したところ、アミド結合の吸収体域に大きな CD シグナルが現れた。この結果は、繊維状会合体中において、オルニチン誘導体分子がキラな配向状態にあることを示している。

2.2 キラル集積分子薄膜中における PQD の生成

L-Orn-C₃-NH₂ を用いた場合を例に、PQD-キラル集積分子複合フィルムの作製の流れを Fig. 4 に示す。キラル自己集積分子 (75.00 mM)、メチルアミン臭化水素酸塩 (56.25 mM)、および臭化鉛 (56.25 mM) を DMF に溶解し、90 °C に加熱したゾル状態で石英板状にキャストした。これを室温、大気圧下にて静置して乾燥し、さらに 100 °C で加熱することにより複合フィルムを得た。

Fig. 4 右に示すように、L-Orn-C₃-NH₂ を用いた場合、半透明フィルムが得られ、UV ライト (365 nm) 照射下において青色の発光を示した。この発光は加熱後に顕著になったことから、加熱過程において L-Orn-C₃-NH₂ 集積体薄膜中で PQD が生成・生長したと考えられる。X 線回折 (XRD) 分析においても、1 時間の加熱により PQD の 100 面と 200 面に相当するピークがそれぞれ 14.9° と 30.1° に現れ、また 110 面に相当するブロードなピークが 21.5° 付近に現れた (Fig. 5)。PQD 存在下における加熱後でも、L-Orn-C₃-NH₂ 分子は

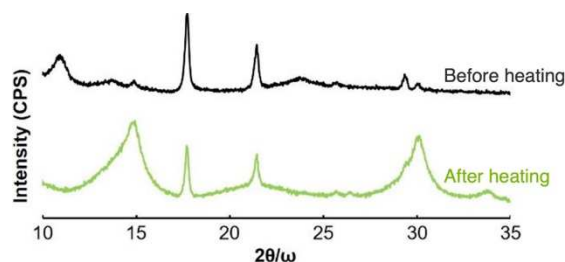


Fig. 5 XRD pattern of PQD-L-Orn-C₃-NH₂ composite film before and after heating at 100 °C

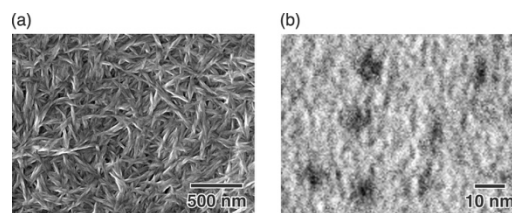


Fig. 6 (a) SEM image of PQD-L-Orn-C₃-NH₂ composite film. (b) TEM image of the cast film of PQD-L-Orn-C₃-NH₂ composite prepared from its toluene dispersion.

ねじれた繊維状複合体を保っていることを SEM 観察により確認した (Fig. 6a)。この複合フィルムをトルエンに分散させた後、透過型電子顕微鏡 (TEM) 用メッシュグリッドにキャストして乾燥し、これを TEM 観察した結果、Fig. 6b に示すように、およそ 10 nm の PQD の存在が確認できた。

一方、単独できれいな透明状のフィルムを形成した L-Orn-C₂-NH₂ を用いた場合、PQD 存在下においてはオレンジ色の粉体が堆積したような膜となり、UV ライト照射下においてもほとんど発光は見られなかった。これらの PQD 存在下における膜状態の違いは、PQD とキラル集積分子間の相互作用を示唆している。単独の時点で膜状とならなかった L-Lys-C₃-NH₂ を用いた場合は、PQD 存在下においてもやはり膜状とならず、黄色の粉末が析出した状態となり、こちらも蛍光性はほとんど見られなかった。

2.3 PQD-L-Orn-C₃-NH₂ 複合フィルムの光学特性評価

半透明のフィルムとなった PQD-L-Orn-C₃-NH₂ 複合体について、その光学特性を評価した。Fig. 7 に、加熱前および加熱後 (100 °C、1 時間) の PQD-L-Orn-C₃-NH₂ 複合フィルムの紫外-可視吸収スペクトル (拡散透過法)、蛍光スペクトル、CD スペクトル (拡散透過法)、および CPL スペクトルを示す。

蛍光スペクトル (Fig. 7b) から明らかなように、PQD-L-Orn-C₃-NH₂ 複合フィルムは加熱前においてはほとんど発光性がないが、加熱することにより大きく発光強度が増大し、

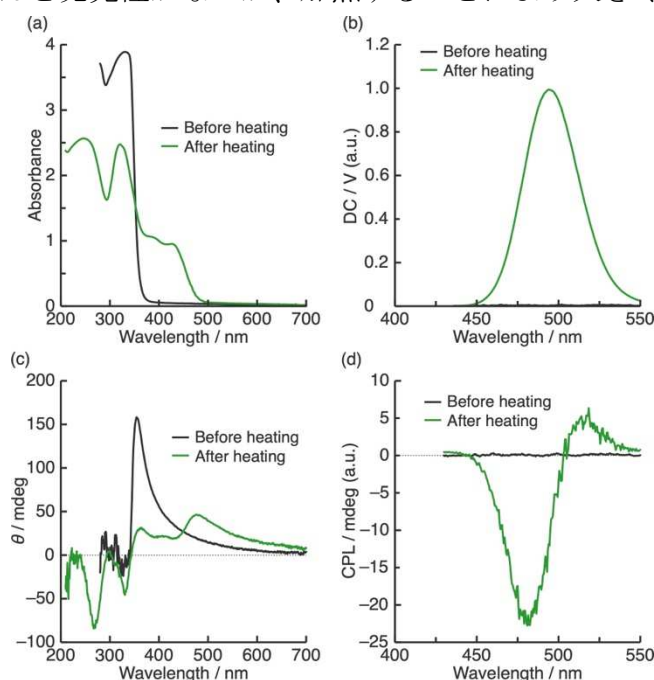


Fig. 7 (a) UV-visible absorption, (b) emission, (c) CD and (d) CPL spectra of PQD-L-Orn-C₃-NH₂ composite film before and after heating at 100 °C for 1 h; excitation wavelength for (b) and (d): 400 nm.

490 nm に発光ピークを示した。この発光強度の増大は、加熱過程における PQD の生成を支持している。この 490 nm という波長は、一般的な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ結晶の発光波長（約 530 nm）よりも短い。これは量子サイズ効果によるものと考えられ、L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 集積体膜中にて生成した PQD は、10 nm あるいはそれ以下の粒径であることが示唆される⁶⁾。

加熱前において、PQD-L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 複合フィルムは 330 nm に吸収ピークを示し（Fig. 7a）、さらに 355 nm に顕著な正の CD シグナルを示した（Fig. 7c）。このような CD シグナルは、 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ -L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 複合フィルムおよび PbBr_2 -L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 複合フィルムでは見られず、L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ および PbBr_2 が共存・複合化していることで現れることがわかった。加熱後は 330 nm の吸収ピークは減少し、380～480 nm に PQD 由来と思われる吸収が現れ、また 355 nm の CD シグナルも減少し、475 nm に新たな CD シグナルが現れた。この新たな CD シグナルは吸収端付近に位置していることから、励起子吸収に由来するものと考えられる⁷⁾。頭部基にアミノ基をもたず、代わりにベンジルオキシカルボニル基をもつ自己集積分子を用いた場合では、透明な複合フィルムは得られるものの、このような CD シグナルは現れなかった。よって、この PQD のキラル光学特性誘起は、アミノ基を介してキラル分子が PQD に配位している必要があると考えられる。また、PQD-L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 複合フィルムを L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ の良溶媒であるクロロホルム等に分散させるとこの CD シグナルは激減することから、L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ がキラルな集積体を形成していることも PQD にキラル光学特性を誘起するための要因であると考えられる。

加熱後の PQD-L-Orn- $\text{C}_3\text{-NH}_2$ 複合フィルムの CPL スペクトルを測定した結果、485 nm に負の CPL シグナルを示した（Fig. 7d）。このサンプルの角度依存性評価および直線偏光スペクトル測定の結果より、この CPL シグナルには直線偏光成分および直線複屈折成分が含まれてはいるものの、その影響は非常に小さく、この CPL シグナルが PQD 由来であると結論付けられた。この CPL の $|g_{\text{lum}}|$ は、最大で 3×10^{-3} と見積もられ、円偏光発光性 PQD として比較的高い値であることを確認した。

3. 結論

本研究は、キラルな分子集積体の薄膜の中で、PQD を生成できること、そしてその PQD にキラル光学特性を誘起できることを明らかにした。本研究のように、低分子集積体の薄膜中で PQD を生成した例はこれまで報告されておらず、本研究ではさらにキラル光学特性をも誘起している。このキラル光学特性の誘起には、キラル自己集積分子が PQD への配位能を有すること、そしてキラル集積体を形成していることが重要であると考えられた。本研究の成果が、円偏光発光性 PQD の開発に関する新たな知見、および新たな戦略をもたらすことを期待する。

4. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

5. 参考文献

- 1) N.Ryu, T.Harada, Y.Okazaki, K.Yoshida, T.Shirosaki, R.Oda, Y.Kuwahara, M.Takafuji, H.Ihara, and S.Nagaoka, Mater. Adv., 3, 3123 (2022).
- 2) P.Liu, W.Chen, Y.Okazaki, Y.Battie, L.Brocard, M.Decossas, E.Pouget, P.Müller-Buschbaum, B.Kauffmann, S.Pathan, T.Sagawa, and R.Oda, Nano Lett., 20, 8453 (2020).
- 3) Y.-H.Kim, Y.Zhai, E.A.Gaulding, S.N.Habisreutinger, T.Moot, B.A.Rosales, H.Lu, A.Hazarika, R.Brunecky, L.M.Wheeler, J.J.Berry, M.C.Beard, and J.M.Luther, ACS Nano, 14, 8816 (2020).

- 4) Q.Zhou, Z.Bai, W.-g.Lu, Y.Wang, B.Zou, and H.Zhong, *Adv. Mater.*, 28, 9163 (2016).
- 5) H.Hachisako, Y.Murata, and H.Ihara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2569 (1999).
- 6) L.Peng, A.Tanga, C.Yanga, and F.Teng, *J. Alloys Compd.*, 687, 506 (2016).
- 7) T.Kim, S.Jung, S.Ham, H.Chung, and D.Kim, *Small*, 15, 1900355 (2019).