

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Optically active luminescent nanocrystals complexed with chiral silica nanoribbons
(キラルシリカナノリボンと複合化した光学活性発光ナノ結晶)

申請者 Peizhao Liu (刘 培朝)

最終学歴 令和 3年 9月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
(研究指導認定退学)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 佐川 尚

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 石原 慶一

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Peizhao Liu
論文題目	Optically active luminescent nanocrystals complexed with chiral silica nanoribbons (キラルシリカナノリボンと複合化した光学活性発光ナノ結晶)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、らせん構造及びツイスト構造をもつキラルシリカナノリボンに複合化した発光性の CsPbBr₃ あるいは CdSe または CdSe/CdS ナノ結晶のキラリティ発現と光学活性の制御を行った結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、有機および/あるいは無機のナノ材料にキラリティを誘起するこれまでの研究を整理し、キラル配位子、自己組織化、あるいはキラルテンプレートを利用したキラリティ誘起と発光特性を有する半導体ナノ結晶の開発動向と意義について紹介し、本論文の背景とキラリティを誘起する技術の課題を述べている。</p> <p>第2章では、本論文で取り組んだ技術的課題及び研究の目的を示している。らせん構造及びツイスト構造をもつ中空キラルシリカナノリボンをテンプレートとして、テンプレートの外側表面に配位子を修飾してナノ結晶を複合化する材料設計と、中空テンプレートの内部においてナノ結晶を成長させる材料設計について議論し、シリカナノリボン断面の幅が 22~30 nm であり、断面のリボンの厚さが 3.5 nm で、空洞のサイズは 6.5 nm×14~23 nm であること、アミノ基を末端に有するアルコキシシラン配位子をシリカ表面にグラフト化してシリカ表面にアミノ基を導入することでナノ結晶表面の配位子置換を行う方法について述べている。</p> <p>第3章では、キラルな酒石酸と界面活性剤の自己組織化により調製されたシリカナノリボンにおいて、らせん構造及びツイスト構造のシロキサンに由来する振動円偏光二色性を赤外領域に有することは既に報告されていたが、薄膜化した固体状態では紫外領域でキラル光散乱を示すことを明らかにし、10⁻² オーダーの比較的大きな光学活性 g 因子が得られると共に、入射光に対してリボンの長軸が平行な場合と垂直な場合では、コットン効果の符号が逆転することを明らかにした。</p> <p>第4章では、らせん構造をもつシリカナノリボンの表面にアミノ基を末端に有するアルコキシシラン配位子をグラフト化して配位子置換によりペロブスカイト CsPbBr₃ ナノ結晶を固定化した複合体は、トルエン中に分散した場合には円偏光二色性 (CD) と円偏光発光 (CPL) は確認されなかったものの、薄膜化してナノ結晶が配向した状態では右巻きあるいは左巻きらせん構造に相応する CD と CPL を確認している。さらに、コロイド溶液状態では CPL を示さないこと、CPL を示す固体フィルムを溶媒 (トルエン) に浸すと CPL を示さず、再度乾燥させると CPL が復元することが判明した。この現象について、斜射入射小角 X 線散乱測定と透過型電子顕微鏡観察及び Coupled Dipole 法によるシミュレーションから、ナノ結晶間距離が 4 nm から 1 nm に短くなることにより、隣接するナノ結晶との電子カップリングが促進され、その結果、電子軌道の重なりが増え、らせん状シリカを足場としていることに基づくキラリティの転写が有効に発現したと結論づけている。</p> <p>第5章においては、シリカナノリボン上に CdSe ナノ結晶を固定化した薄膜のキラル光学特</p>			

性に関して、ナノ結晶のグラフト固定化密度の増大に比例して光学活性 g 因子が増大すること、低極性溶媒に分散させた試料から薄膜化する温度を 20°C から 4°C に低下させると g 因子が相対値で 20 倍に増大すること、ポリメチルメタクリレート添加するとナノ結晶の自己組織化が阻害され CD を示さないことを確認した。また、CD 実測値とシミュレーションから、キラル光学特性はシリカナノリボンのらせん構造及びツイスト構造のピッチと半径の大きさ及び CdSe ナノ結晶の固定化位置に依存し、ピッチと半径の大きさを固定すると、最大の g 因子を示す固定化位置が予測できることを示した。一方、短軸に対する長軸の長さ (アスペクト比) が異なるコア/シェルロッド状 CdSe/CdS ナノ結晶をツイストシリカナノリボン上に固定化した場合は、ロッドの固定化密度に依存してその配向角度が変化し、ロッド長軸がヘリックス軸に対して平行な場合と垂直な場合では、CD 強度が増減して符号が逆転することを明らかにした。この結果はシリカナノリボンテンプレート上にコア/シェルロッド状半導体ナノ結晶を固定化したキラル光学薄膜を作製する上での重要な設計指針となる。

第 6 章は、中空構造のらせん状シリカナノリボンの分散液と CsPbBr_3 の原料となる CsBr 及び PbBr_2 の混合物を薄膜化したフィルムと、シリカナノリボンの薄膜を作製した後に CsBr と PbBr_2 を滴下したフィルムをそれぞれ作製すると、いずれの場合も CsBr と PbBr_2 が中空シリカナノリボンの内部に浸透してらせん状の CsPbBr_3 ナノ構造体が中空内部に形成し、CD と CPL が観測され、光学活性を示すことを確認した。また、シリカナノリボンの表面に CsPbBr_3 ナノ結晶を固定化した場合と対比して、中空シリカナノリボンをテンプレートとしてその空洞内部でらせん状の CsPbBr_3 ナノ構造体を成長させることにより CD 及び CPL が増大すると共に 10^2 オーダーの比較的大きな光学活性 g 因子を実現した。

第 7 章は結論であり、第 3 章から第 6 章までの研究成果を総括し、結論として要約すると共に、将来の展望について述べている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、らせん構造及びツイスト構造をもつキラルシリカナリボンに複合化した発光性の CsPbBr₃あるいは CdSe または CdSe/CdS ナノ結晶のキラリティ発現と光学活性の制御を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. キラルな酒石酸と界面活性剤の自己組織化により調製されたシリカナリボンは、薄膜化した固体状態で右巻きあるいは左巻きのらせん構造及び右巻きあるいは左巻きのツイスト構造に起因するキラル光散乱を示すことが観測された。さらに、入射光に対してリボンの長軸が平行な場合と垂直な場合では、コットン効果の符号が逆転することを明らかにした。
2. らせん構造をもつシリカナリボンの表面に正六面体状のペロブスカイト CsPbBr₃ ナノ結晶を固定化した複合体は、トルエン中に分散した場合には円偏光二色性 (CD) と円偏光発光 (CPL) は確認されなかったものの、薄膜化してナノ結晶が配向した状態では右巻きあるいは左巻きらせん構造に相応する CD と CPL が観測された。斜入射小角 X 線散乱測定と透過型電子顕微鏡観察及び Coupled Dipole 法によるシミュレーションから、ナノ結晶間距離が短くなることにより、隣接するナノ結晶との電子カップリングが促進され、その結果、電子軌道の重なりが増え、らせん状シリカを足場としていることに基づくキラリティの転写が有効に発現したことがわかった。
3. シリカナリボン上に CdSe ナノ結晶を固定化した薄膜のキラル光学特性に関して、ナノ結晶の固定化密度、薄膜化温度、溶媒、ポリメチルメタクリレート添加効果を検討し最適化した。また、CD 実測値とシミュレーションから、シリカナリボンのらせん構造及びツイスト構造のピッチと半径の大きさと CdSe ナノ結晶の固定化位置がキラル光学特性に影響することが示された。一方、長軸の長さが異なるコア/シェルロッド状 CdSe/CdS ナノ結晶をツイストシリカナリボン上に固定化した場合は、固定化されたロッドの配向状態がキラル光学特性に影響することがわかった。
4. シリカナリボンは中空構造であり、らせん状シリカナリボンの分散液と CsBr 及び PbBr₂ の混合物を薄膜化したフィルムと、シリカナリボンの薄膜を作製した後に CsBr と PbBr₂ を滴下したフィルムをそれぞれ作製すると、いずれの場合も CsBr と PbBr₂ が中空シリカナリボンの内部に浸透してらせん状の CsPbBr₃ ナノ構造体が中空内部に形成し、CD と CPL が観測され、光学活性を示すことを確認した。また、シリカナリボンの表面に CsPbBr₃ ナノ結晶を固定化した場合と対比して、シリカナリボンの中空内部でらせん状の CsPbBr₃ ナノ構造体を成長させることにより CPL の増大を実現した。

以上の結果は、らせん構造及びツイスト構造をもつ中空のシリカナリボンを足場としてその表面あるいは中空内部に発光性の CsPbBr₃あるいは CdSe または CdSe/CdS ナノ結晶を固定化した複合体の光学特性制御に関する指針を提言したものであり、キラル選択触媒、円偏光特性を活用したディスプレイ用素子、バイオセンサーやがん治療用機能材料などへの応用も可能であり、エネルギー科学分野の基礎から応用に至る広範囲での貢献が期待できる。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年9月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降