

報道機関 各位

熊本大学

水からつくれて、見て左右がわかる — 円偏光発光を示すバルク無機キラル結晶 —

(ポイント)

- 円偏光発光 (CPL) を示す、キラルな無機結晶を発見。
- 水溶液を蒸発させるだけで、右手・左手型結晶が得られる。
- 偏光顕微鏡観察で色の変化から右手・左手型結晶を容易に識別可能。
- 完全な無機バルク結晶でもCPLを示すことがわかった。

(概要説明)

熊本大学大学院先端科学研究院の猪股雄介助教を中心とする研究グループは、無機バルク結晶として円偏光発光 (CPL) を示すキラルカリウムユウロビウム塩を発見しました。有機化合物に比べて無機結晶ではCPLを示す化合物はあまり探索されていませんでしたが、今回の発見により完全な無機物でもCPLを示す材料を作れることが期待されます。

本研究はJST創発的研究支援事業 (JPMJFR223D) の支援を受けて実施したものあり、その研究成果は令和7年12月31日に化学雑誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されました。

(説明)

[背景]

左・右の円偏光に偏りが生じる円偏光発光 (CPL)^{*1}は、紙幣や金券に代表されるセキュリティープリントや3Dディスプレイなどへの応用が期待されています。これまで円偏光発光を示す材料としてキラリティー^{*2}をもつ有機分子、超分子などが広く研究されていています。一方、近年キラルなナノ結晶やキラルな形態をもつ無機材料など無機化合物をベースとしたCPL材料が注目されていますが、有機材料と比較してその例は多くありません。キラリティーは分子構造や形態だけでなく、結晶構造においても発現します。カリウムとランタノイドからなる硝酸塩 $K_3[Ln_2(NO_3)_9]$ (Ln : ランタノイドイオン) は右手型・左手型の結晶構造をもつキラルな無機結晶の一つで、様々なランタノイドイオンを制御できる結晶です。このような非対称場を有するこの結晶に発光性イオンを導入することで、キラル光学特性を得られることが期待されています。

[研究の内容]

ユウロピウムイオン (Eu^{3+}) はランタノイドイオンの一つで赤色発光を示すイオンとして知られています。これまで $\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]$ にランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウムイオンを導入した例は知られていますが、ユウロピウムイオンからなる結晶は報告されていませんでした。そこで発光性イオンであるユウロピウムイオンをキラルなフレームワークをもつ $\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]$ に導入することで無機結晶からの円偏光発光が得られるのではないかと着想しました。本研究では $\text{K}_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$ の単結晶が得られ、この結晶が赤色のCPLを示すことを確認し、無機バルク結晶でもCPLを示すことを発見しました。

[成果]

$\text{K}_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$ の単結晶は硝酸カリウムと硝酸ユウロピウムを含む水溶液から、溶媒蒸発法によって得られました。結晶のサイズは最大で約8 mmであり大きな単結晶を得ることができました (図1a)。また、 $\text{K}_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$ は自然分晶^{*3}し、左手型・右手型の結晶に自発的に分かれて結晶化することがわかりました。この結晶は偏光顕微鏡測定によって旋光性を直接確認でき、観察される色の違いから左手型・右手型の結晶を容易に識別できました (図1b-d)。単結晶X線構造解析の結果、 $\text{K}_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$ は鏡像関係にあるキラルな結晶構造をもつことがわかりました (図2)。ユウロピウムイオンは酸素イオンと歪んだ20面体構造を形成し、中心対称性を欠く非対称な配位環境中に存在していました。さらに本化合物の単結晶はUVランプ照射下で赤色発光を示しました。光学特性を詳しく調査したところ (図3)、 $\text{K}_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$ はユウロピウムイオンのf-f遷移に由来したCPLスペクトルを示すことが確認されました。CPLの評価指標である $|g_{\text{lum}}|$ は0.023–0.026と比較的大きな値を示し、蛍光量子収率は96%と非常に高い値を示しました。

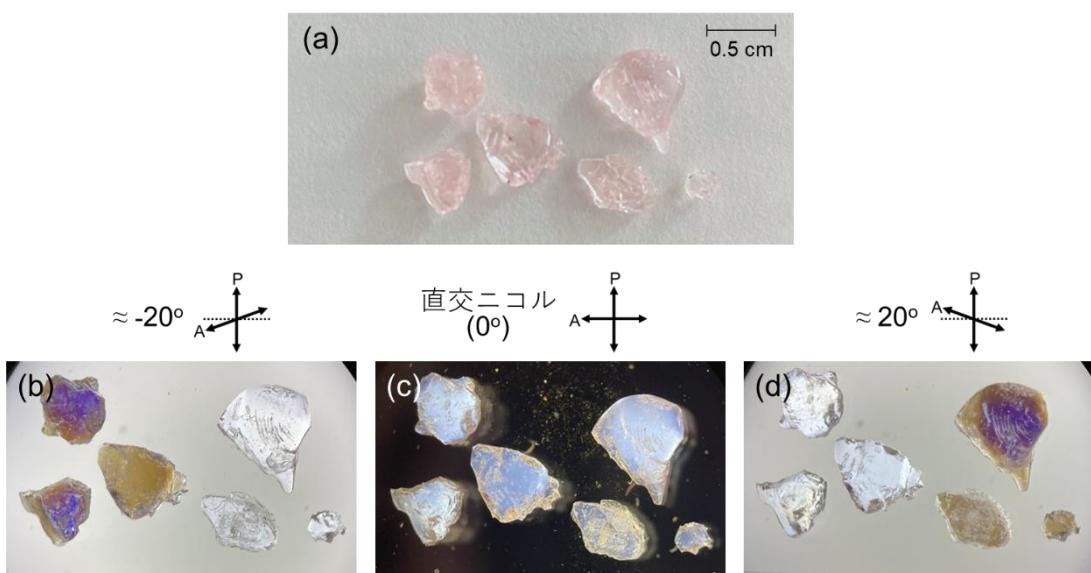


図1. (a) $\text{K}_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$ の単結晶. (b-d) 偏光子(P)と検光子(A)の角度を変化させた偏光顕微鏡像。左3つの結晶が左旋性、右3つの結晶が右旋性。

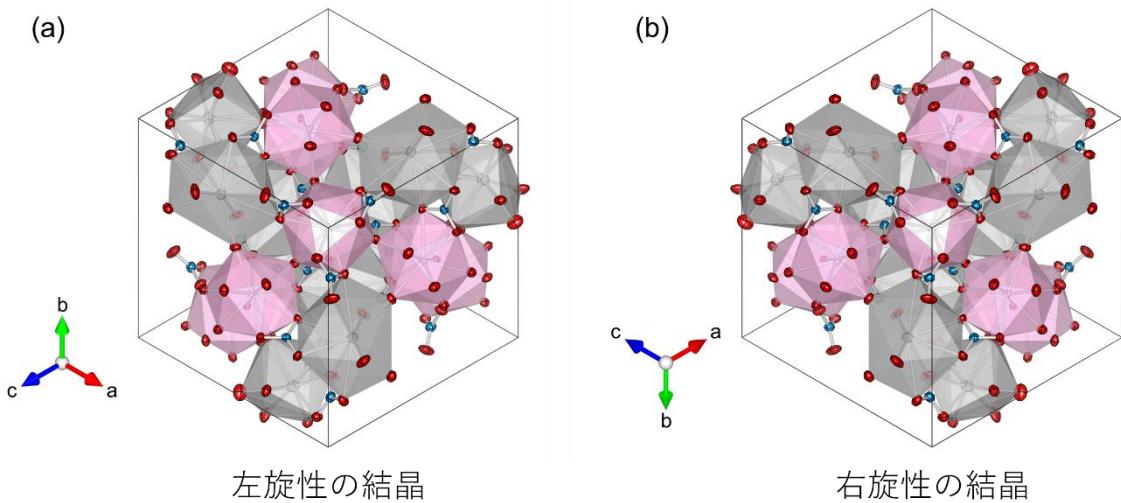


図2. 単結晶X線構造解析によって得られた(a) 左旋性と(b) 右旋性のK₃[Eu₂(NO₃)₉]の結晶構造。

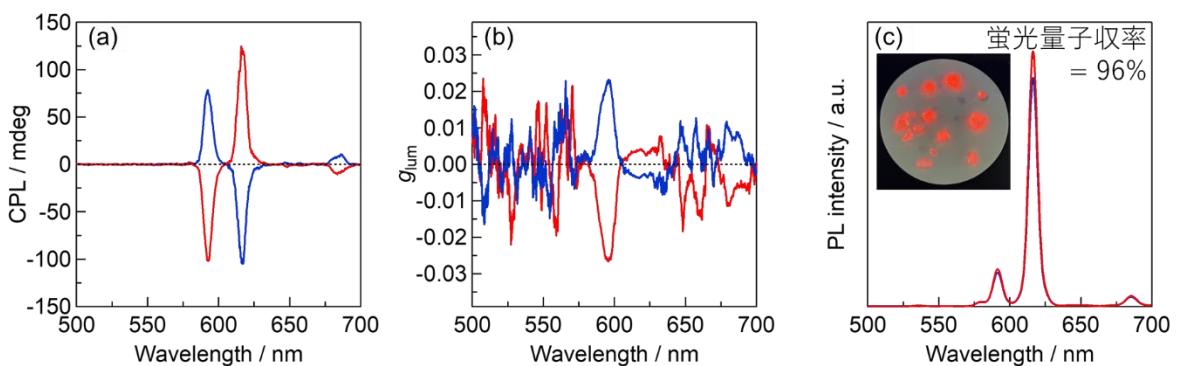


図3. $K_3[Eu_2(NO_3)_9]$ の(a) CPLスペクトル (b) g_{lum} 値および (c) 発光スペクトル。写真: UVランプ照射下での $K_3[Eu_2(NO_3)_9]$ の発光の様子。赤線: 左旋性の $K_3[Eu_2(NO_3)_9]$ 、青線: 右旋性の $K_3[Eu_2(NO_3)_9]$ 。

[展開]

本研究により、無機結晶においても結晶構造中のイオン配列を制御することでCPLを誘起可能であることが明らかとなりました。今後は、無機結晶でCPL材料を実現するための設計指針を明らかにしていく予定です。無機結晶の対称性を制御することにより、有機化合物に限らず完全な無機物からなる新しいCPL材料の創出が期待されます。

[用語解説]

*1 円偏光発光 (CPL): 光が進行方向に対して、左巻きまたは右巻きのらせんを描くように振動しながら放射される特殊な発光。

*2 キラリティー: 右手と左手のように、ある物体とその鏡像が互いに重ね合わさることのできない関係を指す性質。アミノ酸は代表的なキラル分子である。

*3 自然分晶：結晶化の過程で、右手型結晶と左手型結晶に分かれて生成する現象。1848年にルイ・パスツールにより、酒石酸ナトリウムアンモニウムにおける自然分晶が発見された。

(論文情報)

論文名 : Circularly Polarized Luminescence in Chiral Potassium Europium Nitrate

著者 : Yusuke Inomata*, and Tetsuya Kida

(*: corresponding author)

掲載誌 : *Journal of the American Chemical Society*

doi : 10.1021/jacs.5c15763

URL : <https://doi.org/10.1021/jacs.5c15763>

【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端科学研究所(工学系)

担当 : 猪股雄介 (助教)

電話 : 096-342-3665

e-mail : inomata@kumamoto-u.ac.jp