

面不斉分子からなる六角形お椀型マイクロ結晶の異方的成長と円偏光発光

Unidirectional Growth and Bowl-like Hexagonal Microcrystals from Chiral Cyclophane with Circularly Polarized Luminescence

筑波大数理物質¹, 関西学院大理工² 金沢大自然科学³○大木 理¹, 山岸 洋¹, 山本 洋平¹, 森崎 泰弘², 生越 友樹³Grad. Sch. Pure Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Kwansei-Gakuin Univ², Kanazawa Univ³
Osamu Oki¹, Hiroshi Yamagishi¹, Tomoki Ogoshi³, Yasuhiro Morisaki², Yohei Yamamoto¹

E-mail: s-oki@ims.tsukuba.ac.jp

【緒言】円偏光発光(CPL)は、3D ディスプレイや光暗号通信等、次世代型光情報技術のツールとしての応用が期待されている。近年、高効率な CPL の非対称因子(g_{lum})を示す有機分子の開発と、その分子集合状態やキラルな光学特性の制御に関する研究の進展は目覚ましい^[1]。特に、[2.2]パラシクロファンを核とする π 共役系面不斉分子は、高効率な through-space 相互作用とその剛直な骨格により高発光性の円偏光発光(CPL)を示す分子として注目されている^[2]。本研究では、[2.2]パラシクロファンを核とした X 字型の π 共役系面不斉分子 **1** の自己集合化について検討した。その結果、不斉空間を有する六角形お椀型マイクロ結晶が成長することを見出し、このマイクロ構造体からの円偏光発光を確認した。

【実験】分子 **1** を加熱したエタノールに溶解し、石英基板上に滴下後、蓋をしてゆっくり冷却・乾燥させることで、石英基板上に結晶を作製した (Fig. 1a)。結晶の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、単結晶 XRD、粉末 XRD、偏光顕微鏡 (POM) により、生成した構造体中の分子配列構造を同定した。また、これらの結晶の CPL を測定した。

【結果・考察】SEM 観察の結果、分子 **1** は石英基板上で六角形お椀型マイクロ結晶を形成し、基板に対して垂直な方向へ異方的に成長した(Fig. 1b-d)。結晶が成長した基板の粉末 XRD を測定した結果、 $2\theta = 27.5^\circ$ (面間距離 $d = 3.2 \text{ \AA}$) に強い回折ピークを観測した。単結晶 XRD の結果より、この回折ピークは面指数(0 0 12)に対応し、この結晶が不斉空間群 $P6_5$ の不斉空間軸を光学軸 (結晶格子 c 軸)方向に成長していることを明らかにした(Fig. 1e)。これらの結晶の CPL を測定した結果、右巻きの円偏光を確認し、その観測 g 値は 0.003 を示した (Fig. 1f)。

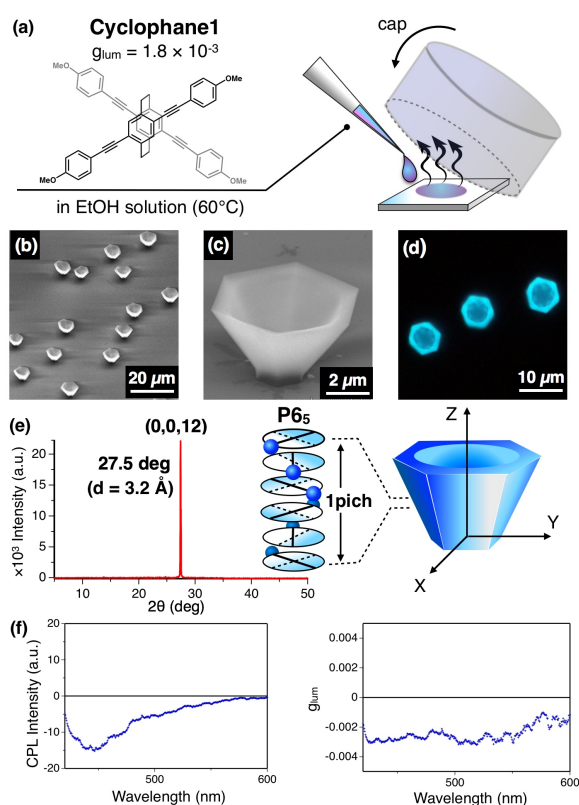
[1] J. Kumar *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3445.[2] Y. Morisaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9, 3350.

Fig. 1. (a) Molecular structure of cyclophane **1** and schematic representation of the crystallization on a quartz substrate. SEM (b, c) and fluorescence microscope (d) images of self-assembled micro-crystals. (e) Powder XRD pattern of the crystals grown on a quartz substrate and schematic representation of the molecular orientation. (f) CPL spectra (left) and the wavelength dependency of the g_{lum} value (right).