

フェナントレン系有機キラル分子を用いたハロゲン化鉛ペロブスカイトの低次元キラル構造と光学特性

(早稲田大¹・産総研²) ○杉本 翔河¹・木下 雄介¹・田中 慎二²・甲村 長利²・石井 あゆみ¹

Low Dimensional Chiral Structures and Optical Properties of Lead Halide Perovskites with Phenanthrene-based Chiral Organic Molecules (¹Waseda Univ., ²AIST) ○Shougo Sugimoto,¹ Yusuke Kinoshita,¹ Shinji Tanaka,² Nagatoshi Koumura,² Ayumi Ishii¹

One-dimensional (1D) helical perovskites composed of lead halide chains and chiral organic cations exhibit unique optical properties due to broken inversion symmetry. Here, we synthesize a phenanthrene-based chiral molecule with an expanded π -conjugation to control symmetry and dimensionality in low-dimensional perovskites. We report the optical properties of the resulting two-dimensional (2D) layered phase and its thermally induced transition to a 1D helical structure.

Keywords: Lead halide perovskite; One-dimensional helical structure; Two-dimensional layer structure; Organic chiral molecule

ハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物は、ナフチルエチルアミンなどの有機キラル分子を導入することで、結晶全体にキラリティや極性を誘起できることが知られてい

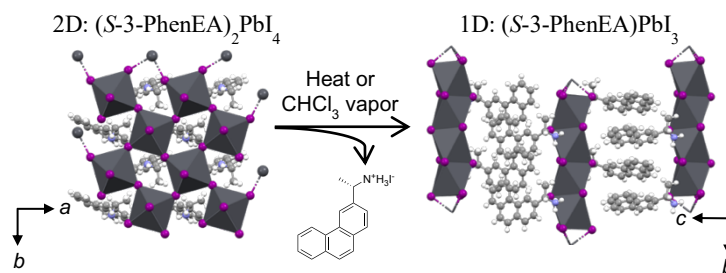


Fig. 1 Structural phase transition from 2D (left) to 1D (right) perovskites.

る。これまで当研究室では、一次元らせん構造を有するペロブスカイト薄膜および単結晶において、空間反転対称性の破れに起因する特異な光・電磁物性が発現することを明らかにしてきた^{1,2)}。本研究では、 π 共役系を拡張したフェナントレン系有機キラル分子を新たに合成し、ペロブスカイトにおける一次元らせん構造および二次元層状構造の形成と、その対称性の制御を試みた。

ヨウ化鉛と Phenanthrene-3-ethylamine (3-PhenEA) から得られた結晶は、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ となる六配位八面体構造が頂点を共有し連結した二次元層状構造を形成する (Fig. 1 left)。一方、濃度条件によって、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ が面共有により連結した一次元らせん構造も得られた (Fig. 1 right)。これらの低次元構造は、薄膜構造においても保持される。さらに、二次元層状構造体を 200℃ でアニール、あるいはクロロホルム雰囲気下で保持すると、X 線回折パターンは一次元らせん構造へと変化し、光学特性においても対応する変化が確認された。このような低次元構造間の相転移挙動は、ナフタレン系やフェニル系キラル分子を用いた系で確認されておらず、 π 共役系の拡張に伴う有機分子のパッキングの変化が、構造相転移を可能にしたものと考えられる。

1) A. Ishii, *et al.*, *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eabd3274. 2) A. Ishii, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, e202424391.