

[受賞者] ムンジ・パウエンディ (Moungi G. Bawendi) 氏 (アメリカ)  
ルイ・ブラス (Louis E. Brus) 氏 (アメリカ)  
アレクセイ・エキモフ (Alexei I. Ekimov) 氏 (アメリカ)

## 「量子ドットの発見と合成」の紹介

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授 古海 誓一

### ■2023年ノーベル化学賞の受賞発表とハプニング

スウェーデン王立科学アカデミーは日本時間 2023年 10月 4日・19時頃、2023年ノーベル化学賞を「量子ドットの発見と合成」に貢献した米国・MITの Moungi G. Bawendi 教授、米国・コロンビア大学の Louis E. Brus 教授、米国・ナノクリスタルズ・テクノロジー社の Alexei I. Ekimov 博士に授与することを「正式に」発表した。

ところが、今年のノーベル化学賞の発表を巡っては、これまでと様子が異なっていた。実は、正式に発表される4時間程前に、化学賞の情報がリークしてしまったのである。実際、筆者のところにも複数の日本のメディアから研究内容に関する問合せのメールや電話が17時頃から立て続けにあり、資料提供やコメントはしたものの半信半疑でいた<sup>1)</sup>。その後、筆者はリアルタイムで2023年ノーベル化学賞の正式な発表を視聴していたが、プレゼンターがカラフルに発光するフラスコを取り出した瞬間に、疑念は払拭されるとともに大きな衝撃を受けた。

### ■量子ドットとは

量子ドットを一言でいうと、鮮やかに発光するナノ材料である。ナノ材料というと真っ先にフラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどを思い浮かべるが、これらのナノ材料は効率良く発光しない。ところが、半導体ナノ結晶の一種である量子ドットは半値幅が狭いシャープな発光を高効率で放射し、しかも同じ組成の半導体であるにもかかわらず、そのnmスケールの物理的なサイズに応じて発光色(発光波長)をコントロールできるようになる。たとえば、筆者らの

研究室で合成したコア/シェル型 InP/ZnS 量子ドットの発光の様子を【図】に示す。このような発光色がサイズで変化する現象は「量子サイズ効果」と呼ばれており、半導体の結晶サイズが約10nmを下回ると顕著に現れる。理論的には、量子化学で学ぶ「並進運動」における式(1)の離散的なエネルギー( $E$ )が量子サイズ効果を司っている。

$$E = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2} \quad \text{式(1)}$$

量子ドットでは、 $m$ は励起子の換算質量、 $L$ は量子ドットのサイズ、 $n$ は量子数、 $h$ はプランク定数である。ただし、より厳密には、式(1)に電子と正孔のクーロン相互作用の項なども加味して議論することがある。

### ■量子ドットに関する研究の歴史

量子ドットの研究を紐解いてみると、古くは1937年に遡る。物理学者の H. Fröhlich 教授は、物質のサイズが極端に小さくなるとミクロな微小空間の中に電子が圧迫され、その物性が大幅に変化すると理論的に予測した。しかし、物質をnmスケールにダウンサイジングすることは極めて困難であったため、実験的な証明を得られずにいた。その後、現代の量子ドットへの発展に繋がるヒントとなった材料は、色ガラスである。

Ekimov 博士は1981年に、CuCl ナノ結晶を透明な石英ガラス内に成長させると、CuClのサイズに応じてガラスが変色し、極低温で光の吸収スペクトルを測定すると、CuClの吸収ピークにサイズ依存性があることを見出した<sup>2)</sup>。Ekimov 博士の発見と同時期の1983年に、Brus 教授はコロイド状の CdS ナノ結晶を溶液に浮遊させたところ、奇妙な現象に気がつい

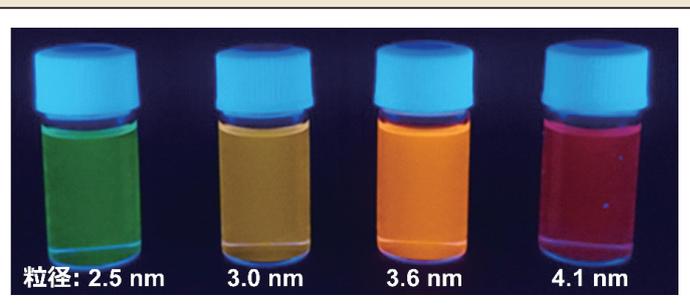
た<sup>3)</sup>。4.5 nm の CdS ナノ結晶の溶液をしばらく放置すると、光学特性が変化したのである。これは CdS ナノ結晶が成長したためでないかと推測し、Brus 教授も Ekimov 博士と同様に、光学特性の量子サイズ効果における実験的な確証を得た。特筆すべき点として、この Brus 教授の単著論文では、式 (1) により量子サイズ効果を考察している<sup>3)</sup>。

Brus 教授の研究室でポストドクをしていた Bawendi 教授は MIT に移り、高品質な量子ドットの合成に関する研究を推進し、1993 年に II-VI 族半導体である CdE (E = S, Se, Te) ナノ結晶の革新的な液相合成法を確立した<sup>4)</sup>。この合成法は、ホットインジェクション法として知られている。高沸点の有機溶媒中で界面活性剤、つまり半導体のナノ結晶の凝集を抑える保護配位子とともに、半導体の前駆体を高温中で熱分解させながら反応を進行させる合成法である。LaMer モデルである核生成、粒子成長、オストワルド熟成を別々に進行させることで、Bawendi 教授は結晶性と単分散性が高い CdE の量子ドットの合成に成功した。これらの光学特性を室温で評価すると、吸収スペクトルだけでなく発光スペクトルでも量子サイズ効果が現れた。当初、発光効率の指標である発光量子収率は約 10% であったが、CdE ナノ結晶をコアにしてバンドギャップが大きな ZnS のシェルで覆ったコア/シェル型にすれば、量子ドットの発光量子収率を 90% 以上に向上させることが可能である。

## ■量子ドットを用いた研究開発の動向

Bawendi 教授が量子ドットの液相合成に成功して 30 年、今では基礎研究だけでなく応用開発でも飛躍的に進展した。Bawendi 教授が編み出したホットインジェクション法は量子ドットを大量に製造できるため、実用的な観点から大きなブレイクスルーである。さらに、量子ドットを溶媒中に分散できるので、半導体材料であるにもかかわらず、あたかも有機化合物のようにハンドリングできる。この秀逸な利点を活用すれば、量子ドットを基材に塗布したり、シート状にも加工できる。量子ドットを組み込んだ液晶ディスプレイ、いわゆる QLED はソニーが世界に先駆けて実用化し、2013 年の CES で色再現性が拡大した Triluminos Display を発表した。これを契機に、サムスンやアマゾンなどの海外メーカーも続々と販売しており、現在、QLED は世界中に普及している。

このようなオプトエレクトロニクスへの応用に留ま



【図】筆者らの研究室で合成したコア/シェル型 InP/ZnS 量子ドットが示すカラフルな発光。InP/ZnS 量子ドットの粒径に依って発光色が変化している。

らず、量子ドットの表面を親水化すればバイオイメージング材料にも展開できる。CdS からなる量子ドットの発光は可視光線の波長領域に限定されるが、InAs や PbS の半導体を用いると「生体の窓」に相当する近赤外線の波長範囲で発光の量子サイズ効果が現れ、*in vivo* (生体内で) のイメージングが可能になる。これだけでなく、ミリ秒程度の時間スケールで発光が不規則に点滅するブリンキングといった特異な発光現象も誘起できるので、光活性化局在性顕微鏡に応用できる。これはまさに、2014 年ノーベル化学賞の受賞テーマになった超高解像度蛍光顕微鏡の一つである。その他に、量子ドットは高効率な太陽電池や量子暗号通信で用いる単一光子源などにも応用できるため、今後の進展が期待されている。

## ■おわりに

量子化学は、化学の中で難解な学問である。筆者も大学 2 年生向けの量子化学の講義を担当しており、日々、苦慮している。前述の並進運動を説明する際、研究のトピックとして量子ドットを取り上げている。興味深いことに、物理化学の代表的な教科書である「アトキンス 物理化学」を調べてみると、2006 年発行の第 8 版から量子ドットが解説されており<sup>5)</sup>、P. Atkins 教授と J. de Paula 教授の先見の明には敬服している。筆者の知る限り、量子化学の並進運動は、1986 年ノーベル物理学賞の走査型トンネル顕微鏡や 2016 年ノーベル化学賞の分子ローターと密接な関係がある。近い将来、再び量子化学の分野で革新的な発見が発表されることを渴望している。

## 参考文献

- 1) 毎日新聞, 2023 年 10 月 5 日, 朝刊, 第 6 面。
- 2) A. I. Ekimov *et al.*, *JETP Lett.* 34 (6), 345 (1981).
- 3) L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (11), 5566 (1983).
- 4) M. G. Bawendi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (19), 8706 (1993).
- 5) P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry: 8th Edition*; Oxford University Press, p 306–308 (2006).