

様式 C - 7 - 1

平成28年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 新学術領域研究（研究領域提案型） 4. 研究期間 平成28年度～平成32年度
5. 課題番号

1	6	H	0	6	5	2	2
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 表面配位に基づく非対称ナノ粒子システムの構築と光・電子機能開拓

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
7 0 3 7 9 5 4 3	ナカシマ タクヤ 中嶋 琢也	物質創成科学研究科	准教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

ナノ粒子表面は、無機結晶最表面の金属元素と表面配位子からなる金属錯体が界面に沿って異方集積した配位空間を与える。本研究では、ナノ粒子表面配位子～秩序性溶媒和構造を含めた拡張配位圏のアシンメトリー設計を通じて、ナノ結晶コア～表面局在の配位空間～ナノ粒子自己集合体のマルチスケールにおける階層的な構造非対称化法を確立し、非対称集積電子系特有の電子・光学機能を開拓することを目的とする。特に、今年度は、キラル配位子を有する金属ナノクラスターならびに半導体ナノ結晶の作製を通じ、ナノクラスターコア、半導体コアへの光学活性の誘起に取り組んだ。

まず、キラルな二座配位性のリボ酸を有する発光性の銀クラスターの合成を行った。リボ酸のエナンチオマーを用いることで、ミラー対称の形状を有するCDスペクトルを得る事ができた。更に、作製した銀クラスターは発光性であり、キラルな金属クラスターからの円偏光発光の観察に世界で初めて成功した。

また、コアに硫化水銀を有する半導体ナノ結晶の合成に取り組んだ。種々のキラル配位子を用いることで、コアに不斉結晶構造を有する硫化水銀ナノ粒子の合成に成功した。さらに、配位子をキラルな配位子からアキラルな配位子へ交換後も光学活性が保持されるキラルメモリー効果を見出した。これは、ナノ粒子合成時にキラル配位子により誘起された半導体コアにおける不斉結晶構造が、アキラルな配位子への配位子交換後も保持される、コアのキラル構造保持に基づく。

10. キーワード

- | | | | |
|-------------|-------------|----------|-----------|
| (1) 半導体ナノ結晶 | (2) ナノクラスター | (3) 円二色性 | (4) 円偏光発光 |
| (5) | (6) | (7) | (8) |

11. 現在までの進捗状況

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

当初、本年度は、キラル配位子設計を通じた、ナノ粒子コアの非対称合成、およびナノ粒子表面配位空間における配位子間キラル相互作用の誘起とキラル光学特性の発現を目的としていた。実際、金属(銀)クラスター系と半導体ナノ粒子系においてナノ粒子コアの非対称合成に成功している。また、表面配位子間の相互作用においても圧力効果など、キラル構造特有の現象を班間共同研究において見出し、当初の計画通りに順調に進行している。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

キラルな金属クラスター系に於いては、共同研究により、ナノ粒子表面におけるキラル配位空間(集合構造)特有の圧力効果について共同研究をベースに研究を推進させる。また、キラル半導体ナノ粒子については、キラル配位子からの半導体コアへのキラル構造誘起のメカニズムを明らかにするとともに、不斉誘起における配位子のと半導体コアのキラルシナジー効果について解明を行う。また、共同研究により光応答性のキラル金属錯体にも着手し、ナノ粒子系のみならず多様な配位アシンメトリーシステムへの展開を実施する。

13. 研究発表 (平成 28 年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計 (3) 件 / うち査読付論文 計 (3) 件 / うち国際共著論文 計 (0) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

著者名		論文標題				
J. Kumar, T. Kawai, T. Nakashima		Circularly polarized luminescence in chiral silver nanoclusters				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Commun.	有	53	2 0 1 7	1269-1272	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6cc09476g						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai		Stereoselective photoreaction in P-stereogenic dithiazolylbenzo [b] phosphole chalcogenides				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
New J. Chem.	有	40	2 0 1 6	10048-10055	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C6NJ02446G						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
J. Kumar, B. Marydasan, T. Nakashima, T. Kawai, J. Yuasa		Chiral supramolecular polymerization leading to eye differentiable circular polarization in luminescence †				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Commun.	有	52	2 0 1 6	9885-9888	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6cc05022k						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(課題番号: 16H06522)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(3/7)

〔学会発表〕 計(10)件/うち招待講演 計(6)件/うち国際学会 計(3)件

発表者名		発表標題	
中嶋琢也		Optical Activity in Chiral Nanoparticle System	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会(招待講演)		2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名		発表標題	
久野純平・河合壯・中嶋琢也		キラル配位子を有する硫化水銀ナノ粒子の調製と光学特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会		2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名		発表標題	
中嶋琢也		Directed Self-Assembly of Quantum Dots	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会(招待講演)		2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名		発表標題	
橋元祐一郎・中嶋琢也・河合壯		Photo-switching of Circularly Polarized Luminescence Based on Photochromic Foldamer	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会		2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名	発表標題	
中嶋琢也	キラル自己組織化分子システムからの円偏光発光制御	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会(招待講演)	2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名	発表標題	
T. Nakashima	Self-Assembly of Semiconductor Nanoparticles with Anisotropic Shapes	
学会等名	発表年月日	発表場所
SPIRITS international symposium 3(招待講演)(国際学会)	2017年02月02日～ 2017年02月03日	京都大学宇治キャンパス・京都府宇治市

発表者名	発表標題	
中嶋琢也・谷口祐基・滝下貴雄・河合壯	半導体ナノ結晶の次元制御自己組織化	
学会等名	発表年月日	発表場所
第26回日本MRS年次大会	2016年12月19日～ 2016年12月20日	横浜市開港記念会館・神奈川県横浜市

発表者名	発表標題	
T. Nakashima	Circularly Polarized Luminescence in Soft Materials	
学会等名	発表年月日	発表場所
IUMRS-ICYRAM 2016(招待講演)(国際学会)	2016年12月11日～ 2016年12月15日	インド・ベンガルル

発表者名	発表標 題	
T. Nakashima	Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Hierarchical Structural Control in Chiral Dye Systems	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
9th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)	2016年12月05日 ~ 2016年12月08日	シンガポール

発表者名	発表標 題	
中嶋琢也・谷口祐基・滝下貴雄・河合壯	Tip-to-Tip Self-Assembly of Anisotropic Semiconductor Nanoparticles	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第67回コロイドおよび界面化学討論会	2016年09月24日 ~ 2016年09月24日	北海道教育大学・北海道旭川市

〔図書〕 計(0)件

著 者 名	出 版 社		
書 名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(2)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別
波長変換部材および発光装置	中嶋琢也・河合壯・和泉真・両輪達也・森下まみ・山角師之	同左	特許、特願2016-151936	2016年08月02日	国内

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別
発光装置	中嶋琢也・河合壯・和泉真・両輪達也・森下まみ・山角師之	同左	特許、特願2016-151935	2016年08月02日	国内

(課題番号：16H06522)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(6/7)

〔取得〕 計（ 0 ）件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計（ 0 ）件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

（ 1 ）国際共同研究： -

17. 備考

--