

様式 C-7-1

平成29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）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究代表者	部局	物質創成科学研究科		
	職	准教授		
	氏名	中嶋 琢也		

1. 研究種目名 新学術領域研究（研究領域提案型） 2. 課題番号 16H06522

3. 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

4. 研究期間 平成28年度～平成32年度 5. 領域番号・区分 2802 計画研究

6. 研究実績の概要

特定原子数のAg（原子、イオン）からなるナノクラスター(NC)は錯体やナノ粒子とも異なる特異的な電子遷移を示し、しばしば強い発光を与える。ジヒドロリボ酸(DHLA)の両エナンチオマーを用いてAg₂₉ NCを合成し、ミラー対称形のCDとCPLスペクトルを初めて見出している。今年度は、Ag₂₉表面におけるキラリ構造と発光特性の相関を評価するため、Ag₂₉(DHLA)₁₂をモデル構造として、DHLAの2つのチオール基とカルボキシ基による三座配位構造の構造安定性の観点から錯体の安定性を考察した。即ち、Ag NCの表面キラリ構造はDHLAの表面三座配位構造を通じたクラスターの安定化と強く相関していることを明らかにした。この考察に従って、来年度の研究を推進する。

一方、硫化水銀(HgS)の最安定結晶構造は三方晶系のキラリ結晶(シナバー)である。HgSナノ粒子は、一旦、アキラリなメタシナバー晶を経由してキラリ晶へと変換されることが見出されており、これがキラリ誘起過程と言える。しかし、配位子の表面配位構造の役割、ならびにキラリ誘起過程の動力学は未解明である。本年度は、キラリ配位子の化学構造とHgSキラリ結晶誘起の相関を評価し、特に、単一キラリ配位子(N-メチル-L-システイン:Ac-L-Cys)を用いたキラリ反転現象を見出した。調製直後Ac-L-Cys被覆HgSナノ粒子は正の第一コットン効果を示した。これを80度で加熱したところ、CDスペクトルが連続的に変化し、最終的に正負逆転したCDスペクトルを与えた。Ac-L-Cysはチオールとカルボキシ基またはチオールとアミド基の二座配位パターンを形成し、これらはほぼ鏡像関係にある。即ち、この表面における二座配位パターンの変化がHgSナノ粒子のキラリ原子配列の反転を誘起していると考えた。さらに、FTIR測定、ならびに量子化学計算の結果から、キラリ配位子の表面二座配位パターンがHgSナノ粒子コアのキラリ誘起に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

7. キーワード

半導体ナノ結晶 ナノクラスター 円二色性 円偏光発光

8. 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
漠然とした表面キラリ構造ではなく、キラリ配位子の化学構造に基づいた表面金属原子・イオンへのキラリ配位構造とナノ粒子・クラスターの物性との相関まで踏み込んで評価することが出来ている。これは当初の計画通りの進展であり、順調に進展しているといえる。

3版

9. 今後の研究の推進方策

引き続き、表面キラル配位構造とキラリティ誘起の相関について研究を進める。
特に、表面キラル配位子の光学純度を系統的に制御し、発光特性、円二色性並びに構造安定性を指標とすることで表面キラリティがナノ粒子系に与えている役割について明らかにしていく方針である。

10. 研究発表（平成29年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著論文 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hashimoto Yuichiro, Nakashima Takuya, Yamada Miku, Yuasa Jupnei, Rapenne Gwenael, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Hierarchical Emergence and Dynamic Control of Chirality in a Photoresponsive Dinuclear Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 2151-2157
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.8b00690	査読の有無 有
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	国際共著 該当する
1. 著者名 Sugimoto Masumi, Liu Xin-Ling, Tsunega Seiji, Nakajima Erika, Abe Shunsuke, Nakashima Takuya, Kawai Tsuyoshi, Jin Ren-Hua	4. 巻 24
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescence from Inorganic Materials: Encapsulating Guest Lanthanide Oxides in Chiral Silica Hosts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 6519-6524
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201705862	査読の有無 有
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	国際共著 -
1. 著者名 Sethy Ramarani, Kumar Jatish, Metivier Remi, Louis Marine, Nakatani Keitaro, Mecheri Nila Mohan Thazhe, Subhakumari Akhila, Thomas K. George, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 56
2. 論文標題 Enantioselective Light Harvesting with Perylenediimide Guests on Self-Assembled Chiral Naphthalenediimide Nanofibers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 15053 ~ 15057
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201707160	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Taniguchi Yuki, Takishita Takao, Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 118
2. 論文標題 Amphiphilic self-assembly of semiconductor nanocrystals with heterogeneous compositions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Eurphys. Lett.	6. 最初と最後の頁 68001 ~ 68001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1209/0295-5075/118/68001	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Taniguchi Yuki, Sazali Muhammad Adli Bin, Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Programmed Self-Assembly of Branched Nanocrystals with an Amphiphilic Surface Pattern	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 9312 ~ 9320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.7b04719	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Kuno Jumpei, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 9
2. 論文標題 The effect of surface ligands on the optical activity of mercury sulfide nanoparticles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 11590 ~ 11595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7nr02603j	査読の有無 有
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	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Takuya Nakashima
2. 発表標題 Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Supramolecular Interactions
3. 学会等名 Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

3 版

1. 発表者名 Yuichiro Hashimoto, Takuya Nakashima, Miku Yamada, Tsuyoshi Kawai
2. 発表標題 Photochromic dinuclear europium (III) complex
3. 学会等名 The 28th International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久野純平、河合壯、中嶋琢也
2. 発表標題 Chiroptical property of HgS nanoparticles
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋琢也
2. 発表標題 Circularly polarized luminescence in chiral self-assembled molecular systems
3. 学会等名 2017年光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋元祐一郎、中嶋琢也、山田美久、湯浅順平、河合壯
2. 発表標題 Photo-Switching of Circularly Polarized Luminescence in a Dinuclear Europium Complex
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 茂川香澄、中嶋琢也、河合壯
2. 発表標題 イオン液体中における半導体ナノ粒子の光学特性 及び構造評価
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久野 純平、河合壯、中嶋琢也
2. 発表標題 硫化水銀ナノ結晶のキラル構造反転
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 茂川香澄、河合壯、中嶋琢也
2. 発表標題 イオン液体-半導体ナノ粒子複合体の発光特性と構造評価
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Nakashima
2. 発表標題 Self-Assembly of Semiconductor Nanocrystals with an Amphiphilic Surface Pattern
3. 学会等名 International Conference on Novel Nanomaterial: engineering and properties (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

3 版

1. 発表者名 Takuya Nakashima
2. 発表標題 Self-Assembly of Quantum Dots with a Patterned Surface Property
3. 学会等名 5th CMS International Symposium on Photofunctional Chemistry and Molecular Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋琢也
2. 発表標題 表面化学を通じたナノ粒子の自己組織化設計
3. 学会等名 2017 年度東北大学高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久野純平、中嶋琢也、河合壯
2. 発表標題 表面キラル分子の配位構造変換に基づく硫化水銀ナノ結晶のキラリテー反転
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田裕斗、久野純平、河合壯、中嶋琢也
2. 発表標題 キラル銀ナノクラスターの発光特性におけるキラル配位子の効果
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

1.1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

1.2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1.3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
France	ENS-Paris Saclay	-	-	-
France	CEMES-CNRS	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-				

1.4. 備考

-