

配位ミネラルゼーション：金属硫化物ヘリックスの合成

(北大院理) ○平井健二, 佐田和己

Coordination mineralization: Fabrication of metal sulfide nanohelix

(Hokkaido Univ. Dept. Sci.) Kenji Hirai, Kazuki Sada

【序】

負屈折率材料、偏光板、キラル分子センサーの開発に向けて、キラル発光・吸光特性を有する材料の開発に注目が集まっている。特に、バンド構造由来の幅広い吸収帯を有する無機固体材料は、キラル光学材料として有望な材料群である。無機固体材料を用いてキラル構造を構築する方法としては、キラル有機テンプレートを用いた鋳型合成法が発展してきた。しかしながら、鋳型合成法の報告は、キラルシリカ^[1]、キラル酸化チタン^[2]などのゾルゲル法による無機酸化物が大多数を占めており、キラル材料の化合物群は限定的である。

金属硫化物は可視光～赤外光に幅広い吸収を有する化合物が数多く報告されており^[3]、キラル光学材料に適した化合物が多い。本研究では、ナノスケールで螺旋を巻いた金属錯体を前駆体とすることで、半導体ナノヘリックスの合成法を検討した

(Figure 1)。具体的には、ペプチドと金属イオンから構成される錯体ナノヘリックスを部分的に加熱分解することによって、金属硫化物/炭素のナノヘリックスへと変換した。また、得られたナノヘリックスの偏光特性の評価を行い、有限要素法によって光学特性を解析することで、ナノ構造体由来の偏光特性の要因を明らかにした。

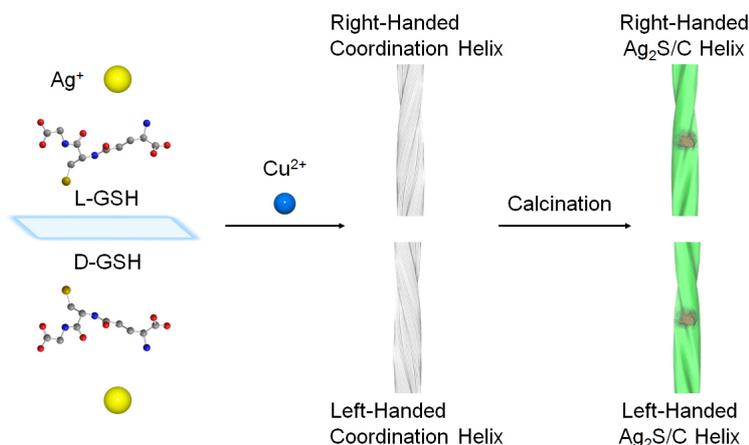


Figure 1. 錯体ヘリックスを前駆体とした金属硫化物/炭素のナノヘリックスの合成

【実験結果と考察】

L-glutathione と過塩素酸銀の水溶液を作製し、混合した後、5日間静置することで錯体ナノファイバーが得られた。この錯体ナノファイバーを硝酸銅溶液中で、1日間攪拌すると、ナノファイバーは螺旋状に集合し、錯体ナノヘリックスが得られた (Figure 2a)。L-glutathione から得られた錯体ナノヘリックスは右巻き構造を形成するが、光学異性体である D-glutathione を用いて同様の合成法を行うと、左巻きの錯体ナノヘリックスが得られた。

続いて、得られた錯体ナノヘリックスを窒素下で焼成した。この焼成過程によって glutathione は部分的に分解されるが、錯体ナノヘリックスの形状は維持された。X線回折測定 (XRD)、エネルギー分散型 X線分析 (EDX) により、焼成後に得られたナノヘリックスは $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ とアモルファス炭素の複合体であることが明らかとなった。この $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{S}/\text{C}$ ナノヘリックスは、L-glutathione を用いることで右巻きヘリックス (R-Cu-Ag₂S/C) を、D-glutathione を用いることで左巻きヘリックス (L-Cu-Ag₂S/C) を選択的に合成することが可能である (Figure 2b)。

円偏光二色性(CD)スペクトル測定により、R-Cu-Ag₂S/C と L-Cu-Ag₂S/C は可視光域全体 (400-900 nm) にわたって光学活性を有することが明らかとなった。有限要素解析法を用いたシミュレーションにより、短波長側の円偏光二色性は電子遷移に起因しており、長波長側の円偏光二色性は主に光散乱に起因することが示唆された。長波長側の光散乱は Cu-Ag₂S とアモルファス炭素が有する長波長帯での誘電率に大きく依存する。以上の結果より、金属硫化物/炭素のキラルナノ構造体を構築することで、可視光域全体でキラル光学特性を発現することが明らかとなった。

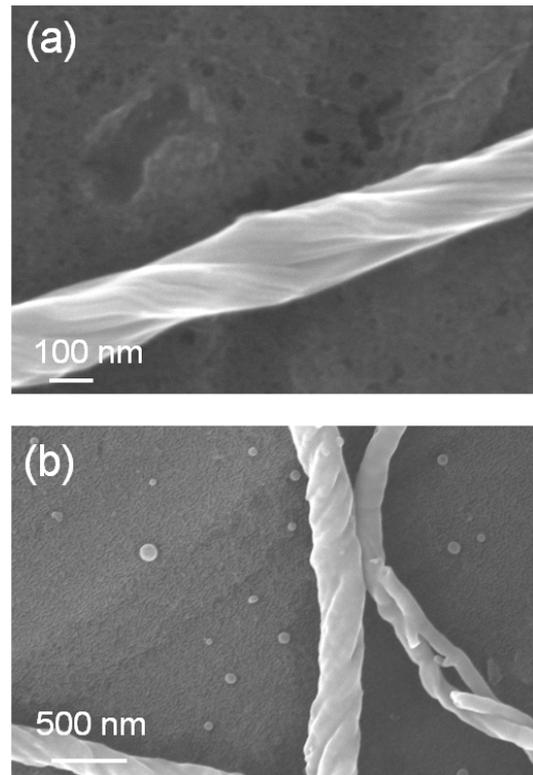


Figure 2. (a) L-glutathione から合成した錯体ナノヘリックスの SEM 画像 (b) 右巻きヘリックス (R-Cu_xAg_{2-x}S/C) の SEM 画像

【参考文献】

- [1] S. Che *et al.*, *Nature* **2004**, 429, 281
- [2] S. Liu *et al.*, *Nature Commun.* **2012**, 3, 1215
- [3] A. Sahu, L. J. Qi, M. S. Kang, D. N. Deng, D. J. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6509