

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19013

研究課題名（和文）空間選択的化学反应を用いた機能性ナノ物質の創成と光特性制御

研究課題名（英文）Optical properties control of advanced functional nanomaterials using spatially selective chemical reactions

研究代表者

井村 考平（Imura, Kohei）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80342632

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、電子線照射により機能性ナノ物質を空間選択的に調製し、さらに二次元化により新しい光機能の創成とその特性制御を目指した。反応前駆体として多環芳香族炭化水素を用いて、電子線誘起反応により、それらの多量体を空間選択的に合成した。また、多量化により光の吸収と発光特性の制御が達成されることを明らかにした。さらに、多量化反応を空間選択的に行うことで、機能性ナノ物質を二次元的に配列する手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、機能性ナノ物質を作製する方法を新たに確立し、これをナノスケールで配列することを可能とした。機能性物質を空間選択的に配列することが可能となり、将来、光デバイスの小型化などに活用することが期待される。また、有機溶剤などを利用する溶媒プロセスを必要としないことから、低コストかつクリーンな物質合成を可能とするなど、環境負荷低減につながる社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to synthesize functional materials using electron beam irradiation in spatial controlled manner and achieve novel function control by fabricating the two-dimensional array structures. We used polyaromatic compounds as reaction precursors to spatially selectively synthesize the molecular clusters. The products exhibit unique optical properties that are different from those of the monomer. We established the two-dimensional fabrication method of functional nanomaterials by using the spatial selective synthesis developed.

研究分野：物理化学

キーワード：空間選択的化学反应 機能性ナノ物質 強結合相互作用 光特性制御

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化学合成法や気相成長法などにより、クラスター、量子ドット、グラフェンなど、さまざまなナノ物質が合成され、それらの基礎および応用研究が進展している。ナノ物質は、その特異な化学的、光学的な特徴から、発光材料、電子デバイス、ナノ光回路、医療診断など、さまざまな先進的な応用が期待されている。これらの応用を実現するためには、ナノ物質を高純度に合成しそれらの配列を精密に制御する必要がある。ナノスケールの配列制御法として、電子線描画法やナノインプリントが利用されている。これらは、高精度な配列を実現する一方、複数の物質を自在に配列制御することは困難である。この問題点は、ナノ物質を空間選択的に化学合成することで解決することができる。

本研究課題を開始するまでに、電子線照射により高分子薄膜中に多環芳香族化合物が生成すること、また反応条件を調整すると発光性のカーボンドットが生成することを見出していた。さらに、金属イオンを含む高分子膜に電子線を照射することで、金属ナノ物質とカーボンドットを同時に作製し、プラズモンにより発光が増強されることを明らかにしていた。また、金属ナノ物質に励起されるプラズモンと色素分子会合体に励起されるエキシトンとの強結合相互作用により新しい電子状態が生成することを明らかにしていた。このような背景のもと、機能性ナノ物質を空間選択的に合成し、ナノ物質配列の周期性に起因する特性を活用した相互作用により新物質・新物性を実現する方法を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、電子線誘起反応を高精度に制御することで、機能性ナノ物質を空間選択的に合成する手法を構築し、さらに二次元ナノ配列体を作製して新しい光機能性の創成を実現することを目標とした。二次元ナノ配列体は、隣接するナノ物質間の相互作用と周期性に起因する共鳴効果により、ナノ物質単体にはない新たな特性を実現すると期待される。また、これにより強結合相互作用とそれをういた化学反応制御の物理化学的探求が可能となる。本研究では、ナノ物質創成とその機能制御に新しい方法論を構築することを最終目標とした。

### 3. 研究の方法

有機化合物に高い運動エネルギーを持つ電子線を照射すると、化合物は電子的に励起され、イオン化、ラジカル生成などを経て、最終的に分解・重合・多環化が進行する(図1)。類似の反応により、カーボンドットやカーボンナノチューブが合成されている。電子線照射条件を制御することで反応生成物の制御が可能である。本研究では、反応前駆体として高分子や有機化合物を用いて電子線照射により機能性ナノ物質を調製し、さらに二次元化により新しい光機能の創成とその自在制御を目指した。機能性ナノ物質の調製法の開発は、初年度に実施し、二次元ナノ配列体の作製と光物性評価、さらにその光機能化は、次年度に行なった。

本研究では、電子線照射源として低真空対応走査型電子顕微鏡を利用することとした。その利点は、電子線照射を低真空下で行うことで、試料表面の電荷蓄積を回避できるところにある。これにより、数百 nm (電子線の散乱空間領域) 程度以下の空間選択的な反応制御を達成する計画とした。また、二次元走査するために、顕微鏡内に閉回路ピエゾステージを導入し外部信号によりナノメートルの精度で反応領域の制御を実現する計画とした。これにより、二次元の周期構造の作製を行うこととした。

高分子の電子線照射により作製可能なナノ物質は、カーボンドットや多環芳香族炭化水素であるが、反応物として難揮発性の有機分子も利用可能で、反応条件を制御してその重合体やクラスターを生成可能である。この手法で生成する化合物は、難溶性のために合成困難な有機化合物が含まれ、新しい物質開発につながる可能性があると期待される。作製したナノ物質の物性評価は、吸収や発光分析、赤外やラマン分光計測により行った。また、二次元配列体は、数 $\mu\text{m}$  から数十 $\mu\text{m}$  四方の空間領域に作製し、顕微分光計測により物性評価を行った。以上により、機能性ナノ物質の空間選択的作製法の構築と二次元ナノ配列体の超強結合相互作用の評価と制御を行った。

### 4. 研究成果

ガラス基板上に有機結晶を昇華生成し、これに紫外光や電子線を照射して化学反応を誘起した。反応生成物をレーザー脱離イオン化質量分析法により観測した結果、有機分子の多量体が生成することが明らかとなった(図2)。また、紫外光と電子線では異なる生成物が得られるこ

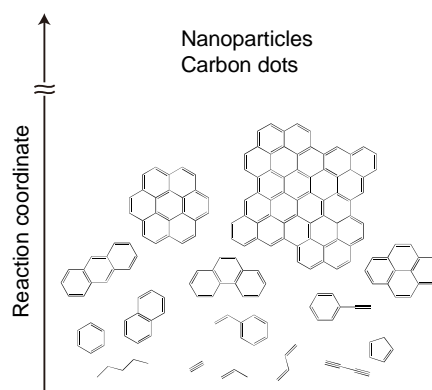


図1. 高分子の分解物、炭化水素から多環芳香族、カーボンドット生成の模式図。

とが明らかとなった。これは、紫外光の照射では、大気下で光照射を行ったため、大気中の酸素が反応に関与していると推測される。酸素存在下では、生成物の同定がより複雑になるため、機能性分子の空間選択的な制御では、計画どおり真空中で反応を行った。反応物として複数の芳香族炭化水素（ペリレン、ピレン、アントラセン、フルオランテン）を用いた研究から、反応物の種類によらず概ね2量体、3量体の生成が確認された。また、反応生成物の電子線のドーズ量依存性から、低ドーズ量の領域では、生成物がドーズ量とともに増加することが明らかとなった。一方、高ドーズ量の領域では、相対的にサイズの大きいクラスターの生成の割合が高くなることが明らかとなった。ペリレン結晶を反応物として用いた研究から、電子線照射部位の吸収帯がペリレン単体の吸収帯と比べて長波長シフトすることが明らかとなった。さらに、反応後の試料では、発光も長波長シフトすることが明らかとなった。ペリレン単体では、励起波長633 nmでは発光を示さない一方、反応後の結晶では、近赤外域（680-1000 nm）に強い発光を示す（図3）。これらの結果は、反応生成物では $\pi$ 共役長が拡張していることを示唆する。

電子線照射部位を空間的に制御することにより、発光の格子パターンを作製した（図4）。発光強度の解析から、格子が交差する部分において発光強度が増加することが明らかとなった。この結果は、電子線のドーズ量に応じて反応生成物が増加することを示す。試料走査にピエゾステージを導入することで、さらに微細な加工が実現する。これまでに最小で200 nm程度の反応領域の制御を達成している。さらに、反応後の領域を原子間力顕微鏡により計測した結果、電子線照射部位が数十 nm 隆起していることが明らかとなった。このことは、電子線照射により高温状態となり、分子の蒸発や反応により、隆起が生じたと推定される。このような隆起構造を二次元的に配列することで、回折格子としても機能させることが可能であり、構造共鳴の利用や応用において重要になると考えられる。

飛行時間型質量分析から、ペリレンの2量体や3量体が生成することが明らかになっていたが、それらの分子構造については不明であった。生成物を同定するため、反応生成物のペレットを作製し、その化学分析を行った。NMRや赤外吸収分光分析を行ったところ、単量体と生成物のスペクトルに明瞭な差異は確認されないことが明らかとなった。単量体のみを有機溶媒で溶解し、反応生成物のみをガラス基板上に定着させる方法を考案し、生成物のラマン分析を行った結果、生成物と反応物でラマンスペクトルに差異が確認された（図5）。観測されるスペクトルの独立成分分析を行いラマンスペクトルの比較分析を行った結果、反応生成物では、単量体と比べて高波数また低波数シフトするバンドが存在することが明らかとなった。2量体として存在する分子の候補を推定、またモデル化し、それらの量子化学計算を行った。2量体の構造の違いにより、ラマンシフトが高波数シフトする場合と低波数シフトする場合があることが明らかとなった。今後、理論計算と実測の詳細な比較から、2量体の分子構造が明らかになることが期待される。

二次元ナノ周期構造での光学特性を評価するため、離散双極子近似を用いた電磁気学シミュレーションを行った。その結果、ナノ構造の周期間隔の違いにより、構造共鳴に起因したシャープなバンドが現れることが明らかとなった。この構造共鳴と反応制御した化合物の光学特性の相互作用により、多様な光機能が実現すると期待される。

本研究では、電子線照射を用いた有機化合物の空間選択的な反応により、反応生成物の光学特性の制御とこれを二次元的に配列することで生じる特性を用いた光特性制御を達成することを目的とした。電子線照射条件を最適化することにより、環状芳香族炭化水素化合物の多量体生成が実現すること、発光帯域が長波長シフトすることを明らかにした。これらの光学特性は、 $\pi$ 共役長が拡張した化合物の生成を示唆する。生成した化合物

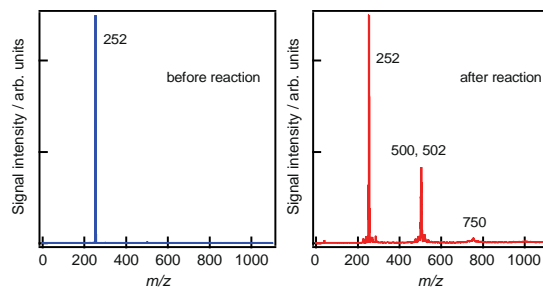


図2. 反応前後のレーザー脱離イオン化質量スペクトル。イオン化レーザー波長：337 nm。

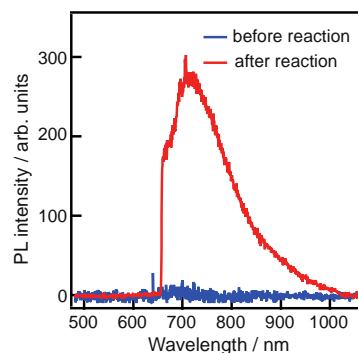


図3. 反応前後のペリレン結晶の発光スペクトル。励起波長：633 nm。

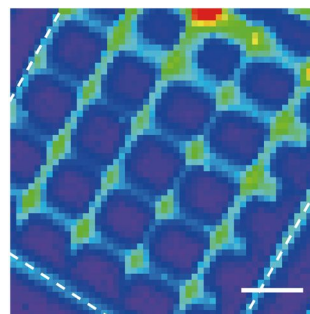


図4. 電子線を照射したペリレン結晶の発光励起像。励起波長：633 nm。スケールバー：10  $\mu\text{m}$ 。

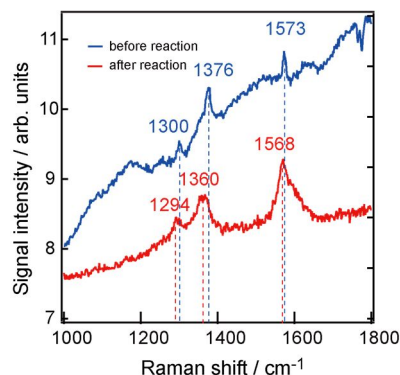


図5. 反応前後のペリレン結晶のラマンスペクトル。励起波長：532 nm。

物のラマン分析と量子化学計算の比較から、その構造が明らかになりつつある。電子線誘起反応の制御精度は、約 200 nm であり、この精度で難溶性の化合物を直接基板上に合成すること方法を構築した。以上の研究成果により、ナノ物質間の相互作用を精密に制御することが可能となり、機能的ナノ物質の創成や光と物質の相互作用制御のあらたな研究基盤となることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Ogata Shun, Imura Kohei	4. 巻 831
2. 論文標題 Optical properties of multilayer MoS2 modified with thermal and shape transformation by laser irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 140859 ~ 140859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2023.140859	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 Hasegawa Seiju, Ichikawa Honoka, Imura Kohei	4. 巻 128
2. 論文標題 Selective Excitation of Dark Plasmon Modes Using Cylindrical Vector Beams Studied by Microscopic Imaging of Nonlinear Photoluminescence	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2536 ~ 2542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07144	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 Tawa Keiko, Shinohara Takeha, Nawa Yasunori, Hasegawa Seiju, Imura Kohei	4. 巻 128
2. 論文標題 Nanoantenna Effect at the Center of the Bull 's Eye Pattern by Controlling the Refractive Indices and Layer Thicknesses of Dielectric Media on a Silver Surface	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3011 ~ 3018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07171	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 Fukata Masafumi, Shirayama Hiroki, Imura Kohei	4. 巻 128
2. 論文標題 Development of Absorption and Scattering Microspectroscopy Using a Phase-Stepping Method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3370 ~ 3376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07904	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 K. Imaeda, K. Imura	4. 巻 127
2. 論文標題 Nanoscopic Imaging of Photonic Modes Excited in Square-Shaped Perylene Microcrystal	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 4665-4671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00271	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 A. Jimbo, K. Imura	4. 巻 126
2. 論文標題 Nonlinear Photoluminescence from Gold Nanoparticle Thin Films Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 14960-14966
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03744	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32件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Masatoshi Kanoda, Kota Hayashi, Yumiko Takagi, Mamoru Tamura, Seiju Hasegawa, Kohei Imura, Shiho Tokonami, Takuya Iida
2. 発表標題 Reflectance Spectroscopy of Optically Assembled Bio-nanoparticles with Plasmonic Nano-bowl Substrates
3. 学会等名 The 14th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ken Morita, Kohei Imura
2. 発表標題 Space-selective polymerization of organic molecules in single microcrystals by electron beam irradiation
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Motoha Miura, Seiju Hasegawa, Kohei Imura
2. 発表標題 Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle assembly prepared by laser manipulation
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Seiju Hasegawa, Motoha Miura, Kohei Imura
2. 発表標題 Nonlinear photoluminescence from gold nanoplates excited by cylindrical vector beam
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kohei Imura
2. 発表標題 Visualization and selective excitation of plasmon modes in two-dimensional metal nanoplates studied by near-field and non-linear optical microscopy
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井村考平
2. 発表標題 ナノ物質の可視化から光物性の制御へ
3. 学会等名 九州大学理学部化学教室最新化学談話シリーズ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井村考平
2. 発表標題 プラズモン物質集積体における光熱変換とその制御
3. 学会等名 「キラル光物質科学」班会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 林直哉, 川嶋健哉, 井村考平
2. 発表標題 金ナノロッドにおける光誘起スペクトル変化の顕微分光研究
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 甲斐亨, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金ナノロッド MoS <sub>2</sub> ハイブリッド体におけるプラズモン エキシトン相互作用の解明
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 市川帆乃香, 井村考平
2. 発表標題 金ナノプレートにおける非線形励起像の軸対称偏光依存性
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金およびシリコンナノ粒子における近接場分光特性と光キラル場の評価
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森田賢, 井村考平
2. 発表標題 多環芳香族炭化水素の空間選択的多量化を用いた光学特性制御
3. 学会等名 2023年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 林ひな, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトマイクロ結晶における顕微イメージング
3. 学会等名 2023年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉岡優作, 長谷川誠樹, 四方田真輝, 岡本裕巳, 井村考平
2. 発表標題 Siナノ粒子単量体および多量体における非線形発光の軸対称偏光依存性
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金塚衣澄美, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金ナノプレートにおける非線形発光の表面特性依存性
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 笠原陸, 井村考平
2. 発表標題 金ナノ構造体の近接場特性と光キラル場の三次元可視化
3. 学会等名 「キラル光物質科学」「メソヒエラルキー」合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井村考平
2. 発表標題 超螺旋光によるナノキラル光場の創成とその可視化
3. 学会等名 「キラル光物質科学」領域会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森田賢, 岡本裕巳, 井村考平
2. 発表標題 電子線を用いたペリレン多量体の生成とその光学特性の解明
3. 学会等名 日本化学会第104回春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 笠原陸, 井村考平
2. 発表標題 開口型近接場光学顕微鏡を用いた金ナノプレート近傍における光キラル場の三次元イメージング
3. 学会等名 第71回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 笠原陸, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金ナノレクタングル近傍における光キラル場のプラズモンモード依存性と立体特性
3. 学会等名 第71回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 林ひな, 井村考平
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> マイクロプレートにおける光閉じ込めモードの近接場イメージング
3. 学会等名 日本化学会 第 103 春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 市川帆乃香, 井村考平
2. 発表標題 ラジアル・アジマス偏光励起光を用いた金ナノプレートの非線形発光特性の究明
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 篠原洸羽, 名和靖矩, 長谷川誠樹, 井村考平, 田和圭子
2. 発表標題 Bull's eye型プラズモニクチップにおけるナノアンテナ増強効果のプラズモン共鳴条件依存性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森田賢, 井村考平
2. 発表標題 紫外レーザーを用いた多環芳香族化合物の空間選択的多量化
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井村考平
2. 発表標題 プラズモニク物質の光学特性とその制御 - プラズモンの化学的応用に向けて -
3. 学会等名 第12回プラズモニク化学シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 林ひな, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトマイクロ結晶における局在モードの顕微分光
3. 学会等名 2022年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井村考平
2. 発表標題 ナノ分光法によるプラズモンの可視化とその制御
3. 学会等名 関西学院大学講演会（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市川帆乃香, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金ナノプレートにおける二光子誘起発光の励起光空間特性依存性
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 市川帆乃香, 飯島遥, 井村考平
2. 発表標題 空間位相変調光による金ナノプレートの第二高調波発生
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 四方田真輝, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 Siナノ粒子 Auナノラインハイブリッド構造における非線形光学特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nagisa Miwa, Kohei Imura
2. 発表標題 Optical field enhancement near gold nanoplate assembly studied by nonlinear optical microscopy
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Seiju Hasegawa, Kohei Imura
2. 発表標題 Photoluminescence from Gold Nanorod and J-Aggregates Hybrids Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岡本 裕巳  (Okamoto Hiromi)		
研究協力者	森田 賢  (Morita Ken)		

7. 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

8 . 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
---------	---------