

Symposium | Special Program : Photochemistry on low dimensional nanomaterial

📅 Wed. Mar 26, 2025 1:00 PM - 3:40 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏢
[G]3201(3201, Bldg. 3, Area 4 [2F])

[[G]3201-1pm] Photochemistry on low dimensional nanomaterial

Chair, Symposium organizer: Hiroki Moritomo, Yasutaka Suzuki

本提案は、日本化学会が主催する低次元系光機能材料研究会のセッションに関するものであり、営利目的、受賞講演、またはプロジェクトの結果報告会には該当しません。本セッションの目的は、研究者間の交流と研究分野の活性化です。登壇者や参加者と共に、ナノシート、ナノロッド、ナノ粒子などの低次元材料の光機能について議論し、ナノ材料研究の動向を俯瞰します。さらに、新材料創成に向けた活発な議論を行う予定です。

1:00 PM - 1:05 PM JST | 4:00 AM - 4:05 AM UTC

Opening Remarks

🇯🇵 Japanese

1:05 PM - 1:35 PM JST | 4:05 AM - 4:35 AM UTC

[[G]3201-1pm-01]

Optical manipulation of nanosheet

○Yasutaka Suzuki¹ (1. Yamaguchi University)

🇯🇵 Japanese

1:35 PM - 2:05 PM JST | 4:35 AM - 5:05 AM UTC

[[G]3201-1pm-02]

Photoprocesses of Dyes Weakly Bound by Clay Colloids

○Teruyuki Nakato¹ (1. Kyushu Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

2:05 PM - 2:35 PM JST | 5:05 AM - 5:35 AM UTC

[[G]3201-1pm-03]

Photochemistry of Two-Dimensional Molecular Assemblies on Two-dimensional Coulombic Fields

○Yohei Ishida¹ (1. Kyushu University)

2:35 PM - 2:40 PM JST | 5:35 AM - 5:40 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

2:40 PM - 3:05 PM JST | 5:40 AM - 6:05 AM UTC

[[G]3201-1pm-04]

Development of probes exhibiting efficient multiphoton excitation luminescence and biological imaging

○Hiroki Moritomo¹ (1. National Institute of Technology, Tsuyama College)

🇯🇵 Japanese

3:05 PM - 3:35 PM JST | 6:05 AM - 6:35 AM UTC

[[G]3201-1pm-05]

Regulation of Optical Characteristics of Room-temperature Liquid π -Conjugated Molecules and Polymers

○Takashi Nakanishi^{1,2} (1. NIMS, 2. Hokkaido Univ.)

3:35 PM - 3:40 PM JST | 6:35 AM - 6:40 AM UTC

Closing Remarks

ナノシートの光操作

(山口大院創成¹⁾) ○鈴木 康孝¹

Optical manipulation of nanosheet (¹Graduate School of Science and Engineering for Innovation, Yamaguchi University) ○Yasutaka Suzuki¹

Optical manipulation of nanosheet has been developed our research group. In this presentation, several studies relating to optical manipulation of nanosheet will be introduced. Optical manipulation could be achieved in general laboratory environment even other nanomaterial optically manipulated in quite limited condition like a cryogenic condition. By using this advantage functional devices should be fabricated by using nanosheet optical manipulation.

Keywords : Optical trapping, laser spectroscopy, Clay-dye hybrid, Microscope

集光したレーザー光を物質に照射すると、集光点で物質がトラッピングされる。この現象は「光マニピュレーション」という技術として知られている。光マニピュレーションの研究は、より小さい物質の捕捉を目指して進められており、特定の条件下でナノサイズの物質の捕捉が可能となっている。一方、我々の研究室では、厚さが約1ナノメートル、広がり方向のサイズが数マイクロメートルに及ぶナノシートを対象にした光マニピュレーションを行ってきた。通常のナノサイズの物質とは異なり、ナノシートでは、常温・常圧の実験室環境で「極端ではない通常の」条件下で光マニピュレーションを自在に行えることが明らかとなった。これは、ナノ物質をビルディングブロックとして固体デバイスを構築する際に非常に重要な観点であると考えられる。本講演では、これまで進めてきた研究のいくつかを紹介し、ナノシートサイエンスの新しい側面を議論する。

ナノシートの光マニピュレーションにおける基礎的な挙動については、光吸収の有無によって大きく異なることが明らかになっている。レーザー光の波長に対して吸収のないナノシートを用いた場合、ナノシートはレーザー光の進行方向と光電場が平行な方向に配向し、集光点でトラッピングされる。その様子を図1に示す。図1は、無色透明なニオブ酸ナノシートが集光点でトラッピングされている際の顕微鏡像である。配向したナノシートは、光の偏光方向や集光点の位置によって向きを制御できる。また、光トラッピングは、ナノシートの屈折率が高いほど、より小さな光強度でトラッピングできることがわかっている。

光吸収のあるナノシートでは、基板と分散液の界面付近で操作が可能である。レーザー光の吸収があると、光照射されたナノシートはレーザーの進行方向に強く押し出

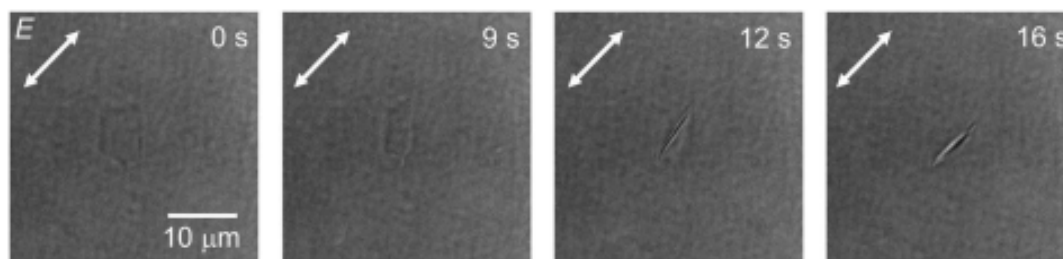


図1、ニオブ酸ナノシートの光マニピュレーションの様子。図中の両矢印は光電場の偏光方向を示している。

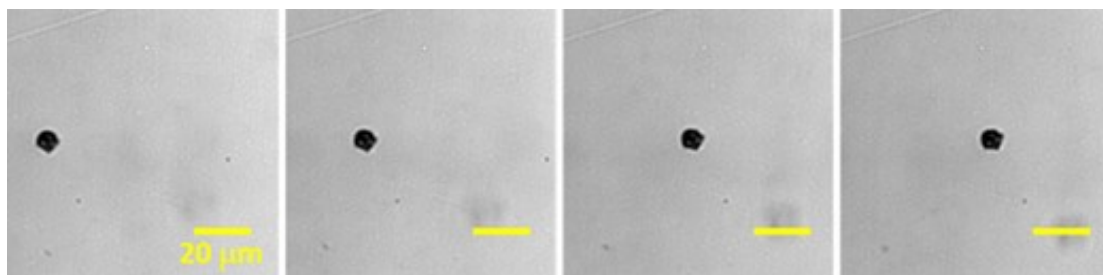


図2 還元型酸化グラフェンの光マニピュレーションを行なった際の顕微鏡像。図の右に向かって焦点を移動させた際に、還元型酸化グラフェンが集光点の位置に追従して動いている様子

されることが知られている。そのため、光吸収のないナノシートと同様の集光点での光トラッピングはできない。一方で、電場勾配力は吸収のないナノシートと同様に働くため、進行方向にナノシートが動けない基板との界面付近で光マニピュレーションが可能となる。図2には、還元型酸化グラフェン (rGO) の光マニピュレーションを行っている様子が示されている。集光点を基板に平行に移動させると、焦点の動きに追従して rGO が移動する様子が観察された。この技術を利用すれば、微小電極を描画した基板を用いて rGO 一層の伝導率の精密な測定が可能になると考えられる。

光マニピュレーションの研究過程で、ナノシートのモルフォロジーが変化することを偶然発見した。図3には、有機分子の吸着によってスクロール状になったニオブ酸ナノシートの顕微鏡像を示す。基板の界面付近で沈降したニオブ酸ナノシートにカチオン性有機分子をゆっくりと拡散させることで、有機分子が接近した側からスクロールが生じることが明らかとなった。ナノシートの溶液と有機色素とのハイブリッドを作成する際、通常の液中での混合ではナノシートのスクロールは得られないことが確認されており、基板との界面という特異な場で生じる珍しい現象であることが確認されている。この現象は、ニオブ酸ナノシートのように結晶学的に均一でないシート構造を持つナノシートだけでなく、結晶学的に均一な 2:1 型構造を有する粘土鉱物においても確認されている。顕微鏡観察により、有機分子の不均一な吸着がシートのモルフォロジーを大きく変化させることが直接観察できた。この技術を活用し、光マニピュレーションと組み合わせることで、モルフォロジーと配向の同時制御という新しい実験手法がナノシートサイエンスにおいて可能になると期待される。

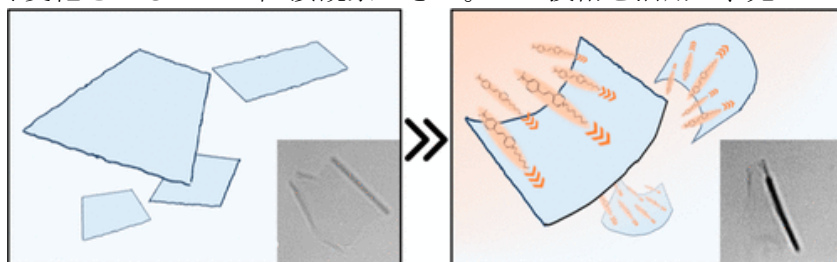


図3 有機分子の吸着によってニオブ酸ナノシートがスクロールしている様子の模式図、およびその実体顕微鏡像

粘土コロイドによって弱束縛された色素の光物性

(九工大院工) ○中戸 晃之

Photoprocesses of Dyes Weakly Bound by Clay Colloids (*Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology*) Teruyuki Nakato

In hybrid systems of clay colloids and dyes, the typical strategy is to alter the photophysical properties of the dye by electrostatically binding cationic dyes to negatively charged clay particles, aiming to induce novel photofunctions of strongly bound dye molecules. However, we have found that the photophysical and photochemical processes of anionic dyes, which electrostatically repel clay particles, or electrically neutral dyes that are not adsorbed strongly to clay, differ between the clay colloids and aqueous solutions. We will provide an overview of such weakly bound systems.

Keywords : Clay colloid; Dye; Weak binding; Photoprocess

粘土コロイドと色素との複合系では、一般に、負電荷を帯びた粘土粒子でカチオン色素を静電的に強く束縛し、色素の光物性を変化させ、新規な光機能の発現を狙う。しかし演者らは、粘土粒子と静電的に反発するアニオン色素、あるいは粘土へ強く吸着されない電気的中性な色素の光物理・光化学過程が、粘土コロイド中と水溶液とで異なることを見出してきた。

たとえば、アニオン色素のエオシン B は、粘土コロイド中で均一水溶液中とは異なる吸収・発光スペクトルを示し、スペクトル形状は粘土濃度に依存した (Fig. 1) ¹⁾。粘土濃度の異なる試料の吸収スペクトルには等吸収点があり、粘土と相互作用している色素としていない色素との間に平衡がある。

アニオン性アゾベンゼンの光異性化では、光異性化速度が水溶液中と粘土コロイド中とで異なっていた ²⁾。Trans-to-cis の速度は粘土コロイド中の方が遅く、cis-to-trans の速度は逆に粘土コロイド中で大きくなった。この結果は、カチオン色素で一般的な“粘土への強い吸着による反応抑制”では説明できない。

これらより、粘土コロイドは、アニオン色素のような強く吸着しない光機能分子に対する弱束縛場として働き、分子の光物性を変化させる、と言える。

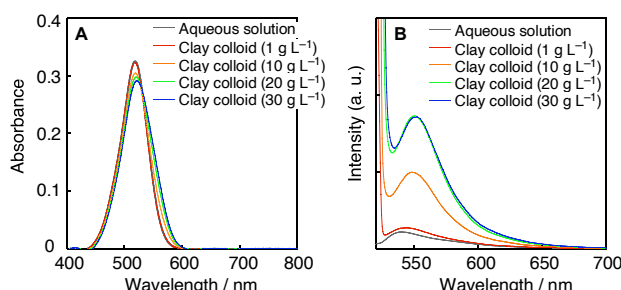


Fig. 1. (A) Visible absorption and (B) fluorescence spectra of Eosin B ($7.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) in an aqueous solution and clay colloids ($1\text{--}30 \text{ g L}^{-1}$) of synthetic hectorite (Laponite). pH of the solution and colloids are adjusted to be 9.1 using borate buffer.

1) T. Nakato, Y. Kawanami, K. Taninaka, E. Mouri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2022**, *95*, 1486.

2) E. Mouri, K. Kajiwarra, S. Kawasaki, Y. Shimizu, H. Bando, H. Sakai, T. Nakato, *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 10855.

二次元静電場を利用した分子集合系の光機能

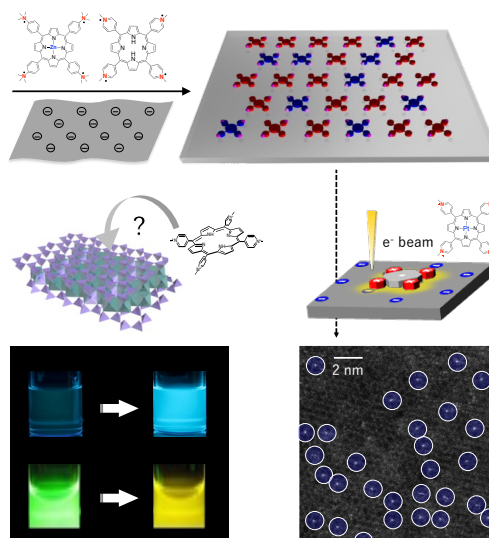
(九大院総理工) ○石田 洋平

Photochemistry of Two-Dimensional Molecular Assemblies on Two-dimensional Coulombic Fields (*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.*) ○Yohei Ishida

Multivalent interactions are the key to many biological systems. One of the most important (photo-)chemical reactions, photosynthesis, is constructed from regularly aligned molecules by multivalent interactions between proteins and dyes. A major challenge of modern chemistry therefore includes the construction of supramolecular assemblies and control of their functions to mimic nature and beyond. While most of synthetic systems rely on covalent, coordination and hydrogen bonds between organic species, our recent approach has focused on multiple electrostatic interactions with inorganic nanosheet materials. Here I present three major achievements from my recent work on manipulating precise nanostructure control and functionality via multiple electrostatic interactions on inorganic nanosheet surfaces.

Keywords : *Inorganic nanosheet; Photochemical reaction; Molecular assembly; Clay minerals; Electron microscopy*

生体でタンパク質が担う柔軟性と規制度を併せ持った高度な化学反応場としての役割から着想し、「静電的な相互作用を与える無機二次元材料をホストとして利用した分子レベルの構造制御と機能」を研究してきた (図)。通常、無機物表面で分子は疎水性相互作用などを通じて容易に会合するため分子集合構造や光化学反応の制御は困難だが、多重の静電的相互作用を利用することで会合なく高密度な分子集合構造を制御できる。このような二次元性材料は高いアスペクト比と共に原子レベルで平滑な表面を有するため、ゲストに対し特異な平面場を与え、分子構造変化に伴う色調変化や発光増強等の特異な光化学的特性を発現した。また、複数種の分子を同時に利用し、光電子移動や光エネルギー移動反応などの分子間光反応を制御することも可能であり、可視光全域を利用可能な光捕集モデルや逐次的に電子移動反応を組み合わせた光合成モデルの構築にも成功した。天然光合成系ではタンパク質によって制御された3次元的な分子集合構造が光合成反応を行なっているが、本系では2次元の分子集合体を利用し高効率な光化学反応系の制御が可能であることを示した。



Key references: アカウントとして *Langmuir* **2024**, *40*, 6065 (Invited Feature Article); *BCSJ* **2021**, *94*, 2886; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2986; *Pure Appl. Chem.* **2015**, *1*, 3.

高効率な多光子励起発光材料を用いた生体イメージング

(津山高専) ○守友 博紀

Development of probes exhibiting efficient multiphoton excitation luminescence and biological imaging (*National Institute of Technology, Tsuyama College*) ○ Hiroki Moritomo

Multiphoton excitation fluorescence imaging has garnered attention as a technique for visualizing the dynamic and three-dimensional activities of biological tissues. The application of this technique is rapidly expanding in the fields of biological research and medicine. In this imaging technique, the development of luminescent probes with high-efficiency multiphoton excitation emission is essential for achieving high-sensitivity observations. In this talk, an overview of the unique properties of the highly efficient multiphoton-excited luminescence probes developed by our group and the results of biological imaging using these probes will be presented.

Keywords : *Multi-photon absorption, luminescence material, fluorescence microscopy*

多光子励起の蛍光イメージングは、原理的には生体組織の営みを動的かつ三次元的に可視化できる技術として、現在じわじわと普及が進んでいる。このイメージング法において、高感度に観察を行う(すなわち、低励起光強度で高輝度な画像を取得する)には、高効率に多光子励起発光を示す発光プローブの開発が必要不可欠である。我々のグループはこれまでに、生きた細胞の中で優れた多光子励起発光特性を示すだけでなく、市販の蛍光プローブにはなかなかみることのない独特な機能を示すプローブの開発に成功してきた。

例えば、我々は細胞のエネルギー代謝、アポトーシス、ストレス応答など多岐にわたる生命現象に関わる重要な指標であるミトコンドリアの膜電位のモニタリングに着目した。このために開発したプローブが図 1 に構造を示すビフェニル系化合物の BP である¹。この BP はミトコンドリアの膜電位が正常な細胞中のミトコンドリアに局在する一方で、膜電位が低下するとその染色箇所を核へと移す。その様子を示した蛍光顕微鏡画像を図 2 に示す。このようなユニークな染色挙動と、GFP の数十倍にも及ぶ高い二光子励起発光特性を併せ持つ BP は、多光子励起イメージングによる高感度なミトコンドリア膜電位の観察を可能とした。

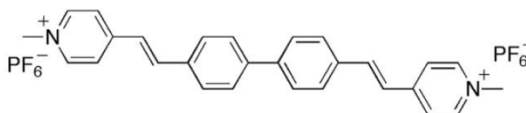


図 1 BP の構造式

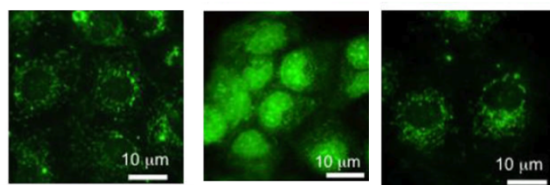


図 2 BP で染色された HEK293 細胞の二光子励起蛍光顕微鏡画像。(左)膜電位が正常時、(中央)膜電位が低下したとき、(右)膜電位が回復したとき

他にもこれまでに、生体組織における吸収・散乱を避けることができ、生体深奥部で発生した蛍光を外部で検出が可能な近赤外領域で高効率に二光子励起発光を示すもの²、生体内の酸素濃度の高低をモニターできるもの³、高効率に三光子励起を示すもの⁴など、さまざまなプローブを開発してきた。これら、我々が独自に開発してきたプローブによる生体イメージングについて概要を紹介したい。

また、最近演者は、これまで蛍光プローブの開発で培ってきた発光性物質の設計・合成に関するノウハウをもとに、有機物/無機ナノシートハイブリットからなる発光材料の開発にも着手しつつある。特に、発光現象の中でも円偏光発光 (CPL) に注目し、高効率に CPL を示す有機物/無機ナノシートハイブリッド薄膜が作成できないか、取り組みを続けてきた。これまでの研究により、図3に構造を示すカチオン性有機化合物 CBNC の CPL 効率は、CBNC が無機ナノシートの一種である合成サポナイトの層間に取り込まれるとおよそ1桁向上するという興味深い結果が得られている⁵。ナノシート研究者が多く参加される本セッションにおいて、時間の許す限りこの研究についても紹介させていただき、種々意見交換ができればと考える。

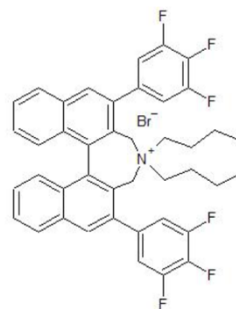


図 3 CBNC の構造式

Reference

1. H. Moritomo, *et al.*, *Cell Structure and Function*, 39, 125 – 133 (2014).
2. Y. Niko, H. Moritomo, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 185 (2015).
3. H. Moritomo, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 092401 (2016).
4. H. Moritomo, *et al.*, *AIP Advances*, 10, 095219 (2020).
5. H. Moritomo, *et al.*, *The 31st International Conference on Photochemistry* (Japanese Photochemistry Association)

常温液状 π 共役分子・高分子の光機能制御

(物質・材料研究機構 MANA^{1,2}) ○中西 尚志^{1,2}

Regulation of Optical Characteristics of Room-temperature Liquid π -Conjugated Molecules and Polymers (¹*Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)*, ²*Graduate School of Life Science, Hokkaido University*)
○Takashi Nakanishi^{1,2}

Due to the high entropy and steric hindrance effects inherent in flexible yet bulky branched alkyl chains, π -conjugated molecules and π -conjugated polymers arranged at the center of the molecule can be obtained as liquids at room temperature. A distinctive feature of alkyl- π liquid materials is that the optical and electronic functions derived from the π -conjugated moieties isolated within the molecule can be utilized as they are in the bulk liquid. Alkyl- π molecular liquids exhibit a so-called “solvent function” that allows other π -conjugated molecules to be dissolved in the liquid as solutes, making it possible to control the emission color via FRET from an electron-donor solvent to an electron-acceptor solute. On the other hand, focusing on the compatibility between π -conjugated polymer liquids makes it possible to reversibly control the cycle of miscibility by mechanical mixing (miscible) and thermal phase separation (immiscible). By controlling the miscibility, they exhibited unique mechanically induced luminescence properties, in which the emission color changes depending on the difference in FRET efficiency. The presentation will also introduce the compatibility between alkyl- π molecular liquids and the control of emission color.

Keywords : *Alkyl- π Liquids; Conjugated Polymers; Luminescent Color Tuning; Dynamic Miscibility; Mechanically Induced Fluorescence Color Changes*

柔軟で嵩高い分岐アルキル鎖に特有な高エントロピーと立体障害の効果により、分子中心に配置した π 共役分子や π 共役高分子は、常温液体として得ることができる¹⁾。分子内で孤立状態となる π 共役部位由来の光・電子機能がバルク液体においてもそのまま活用できる点がアルキル- π 液体材料の特徴となる。アルキル π 分子液体の場合、他の π 共役分子を溶質として液体に溶解させることが可能な所謂「溶媒機能」を示すため、電子ドナー性の溶媒から電子アクセプター性の溶質への FRET を介した発光色の制御が可能となる²⁾。一方、2 種類の液状 π 共役高分子間の相溶性に着目すると、機械的に混ぜることで相溶し、熱的に相分離（非相溶）するサイクルで可逆に制御可能である。本系は相溶性の制御と同時に発光色も FRET の効率の違いに応じて変化する極めて特異的な機械刺激発光特性を示す³⁾。講演では、アルキル- π 分子液体間の相溶性と発光色制御に関しても紹介する。

1) A. Tateyama, T. Nakanishi, *Responsive Mater.* **2023**, *1*, e20230001.

2) S. S. Babu, T. Nakanishi, et al., *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1969.

3) A. Shinohara, T. Nakanishi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9581–9585.