

ソフトクリスタル

高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能



News Letter No.11

June, 2020

SOFT CRYSTALS
Science and Photofunctions of Flexible Response
Systems with High Order



SOFT CRYSTAL TODAY

ソフトクリスタルにおける刺激応答構造ダイナミクスの1粒子発光観測 (立川 貴士).....	1
ソフトクリスタルが熱物性研究にもたらしたもの (森川 淳子).....	3

TOPICS.....	5
-------------	---

PERSONNEL.....	9
----------------	---

AWARDS	10
--------------	----

REPORT

2020年度第1回ソフトクリスタル領域全体会議.....	11
------------------------------	----

FRONTIER

色でイオンの流れを可視化する発光性スマートソフトクリスタルを目指して (小林 厚志).....	16
S-T 吸収観測に基づく最低励起三重項状態の電子状態解明 (村田 慧).....	17
ソフトクリスタルの結晶構造と転移過程を解析するための分子力場の開発 (中山 尚史).....	18



ソフトクリスタルにおける 刺激応答構造ダイナミクスの1粒子発光観測

立川 貴士

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター・准教授
(A03 公募班 研究代表者)



特定の刺激に応答し、構造・物性・反応性を瞬時に変化させる「ソフトクリスタル」が近年注目されています¹⁾。一方、これらの多様かつ複雑な振る舞いを支配しているメカニズムに関しては理解が十分に進んでいないのが現状です。その要因のひとつは、刺激を受けることによって構造の変化が時々刻々と確率論的に起こり、また、その変化が分子レベルからマクロなスケールにまで及ぶ点にあります。この広範囲にわたる時間・空間スケールでの構造変化が発光波長などの光学特性や反応性の変化を引き起こしているのは間違いありませんが、それらの相関性を実験的に捉えることは容易ではありません。

これらの課題を解決するために、本グループでは、機械的刺激、光、溶媒蒸気などの外部刺激によって誘起される有機および無機材料の構造-発光変化をその場観測することができる1分子（1粒子）蛍光顕微鏡システムを開発しています。1分子蛍光イメージング法は、化学的現象や機能において重要な役割を担っている少数の分子を捉えることができる強力な手法です。本手法を用いることで、外部刺激によって引き起こされる構造変化を、同期を取ることなく観測でき、メカニズム解明の鍵となる短寿命準安定相に関する情報を得ることができます（図1）。

例えば、次世代の太陽電池材料として期待されている有機無機ペロブスカイトが、光照射、電圧印可、異種イオンの添加などの外部刺激によって、ダイナミックな構造変化を伴いながら発光特性が変化する様子が観測されています^{2,3)}。

粉末試料の機械的刺激応答をその場観測できる蛍光顕微鏡システムの一部を図2に示します。倒立型蛍光顕微鏡のステージ上にナノメートルのスケールで動作を制御できるピエゾアクチュエータを設置し、上方向から試料に機械的刺激を加えるとともに、ピエゾステージを水平方向に動かすことで、あたかも乳棒と乳鉢で粒子を擦る操作を顕微鏡上で行うことができます。この顕微鏡システムを用いて試料への刺激操作を行いながら、カラーカメラによって蛍光画像を取得することにより、試料の発光変化をミリ秒のタイムスケールで捉えます。

フェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体⁴⁾（A02 公募班 伊藤 傑 准教授（横浜国大）から提供）の結晶粉末に対して機械的刺激を与えることで、発光色が緑色から黄色へと変化する様子が観測されました（図2）。この発光色の変化は、結晶の表面が部分的にアモルファス化

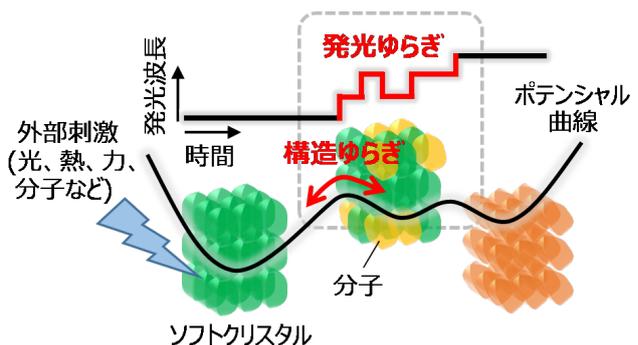


図1 外部刺激によって起こる構造ダイナミクスの1粒子発光観測。

したことを示しています。また、波長ごとの蛍光寿命を測定したところ、結晶相（緑色発光）と機械的刺激によってアモルファス化した領域（赤色発光）の間でエネルギー移動が起こっていることがわかりました（図2）。相間のエネルギー移動は発光の波長や強度を変化させることから、メカノクロミズム発光の多様化や制御が可能です。上記に加え、光、熱、溶媒蒸気などの外部刺激による構造変化の1粒子発光観測を領域メンバーとともに進めています。図1に示した構造-発光ゆらぎを示唆するデータも得られつつあり、今後、刺激応答構造ダイナミクスの1粒子発光観測からソフトクリスタルの学理構築につながる新しい発見が得られると期待しています。

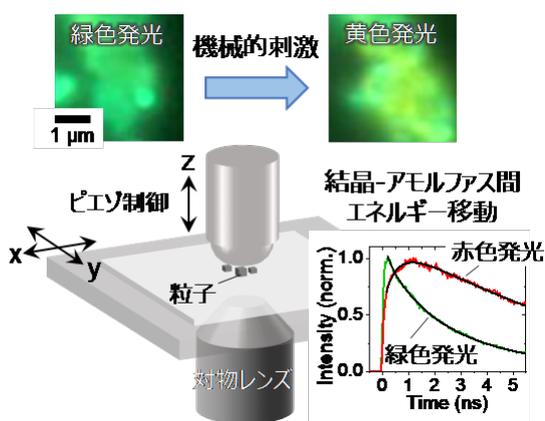


図2 機械刺激応答の1粒子観測システム。刺激により発光が緑色から黄色に変化。

- 1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem.-Eur. J.* **25** (20), 5105-5112 (2019) DOI: [10.1002/chem.201805641](https://doi.org/10.1002/chem.201805641)
- 2) I. Karimata, Y. Kobori, T. Tachikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (8), 1724-1728 (2017) DOI: [10.1021/acs.jpcclett.7b00482](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00482)
- 3) Y. Kimura, I. Karimata, Y. Kobori, T. Tachikawa, *ChemNanoMat* **5** (3), 340-345 (2019) DOI: [10.1002/cnma.201800569](https://doi.org/10.1002/cnma.201800569)
- 4) S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **7** (17), 4988-4998 (2019) DOI: [10.1039/C9TC00157C](https://doi.org/10.1039/C9TC00157C)

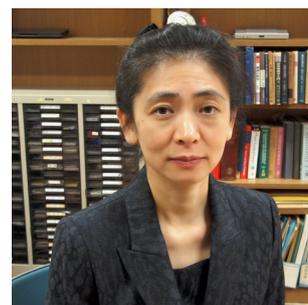


ソフトクリスタルが熱物性研究にもたらしたもの

森川 淳子

東京工業大学物質理工学院・教授

(A03 公募班 研究代表者)



材料科学を学び始めたばかりの頃、ネーミングの妙もあってか、見学に訪れた研究室で観察した形状記憶合金の電子顕微鏡写真に、心惹かれました。その後も色々な物質の示す相転移や結晶多形を追跡することが楽しく、特に有機物の鮮やかな偏光色に魅せられて、ソフトマテリアルの熱分析手法の開発に取り組んでまいりました。そんな折、ソフトクリスタルという初めてきく物質群に出会いました。そして、その物質群は、かつて学んできた材料群の枠をはるかに飛び越えて、予想もしなかった数々の不思議な物理現象を紡ぎ出すことを、本領域の多くの先生にお教えいただきました。有機超弾性、希土類錯体、化学発光、配位高分子、ハイドロゲル、カラムナー液晶、アンフィダイナミック結晶など、私にとっては新物質の宝庫であり、かつ、その熱物性は未踏破で、次々と測定するデータはどれも新しく、ワクワクすることばかりでしたが、同時に、新しいセンサーや測定方法論の開拓も必須でした。ソフトクリスタルの熱現象を観測したいばかりに生み出したセンサー群¹やマイクロスケール測定法²は、いつの間にかソフトクリスタルの枠を超えて、さらなる応用範囲への展開が始まっています。「ソフトクリスタルって何だろう？」という興味がきっかけとなって、日々新たな熱物性研究を生み出す原動力となっていることに、今更ながら学生ともども驚くばかりです。さらに、ソフトクリスタルの持つ発光や熱特性そのものが、温度センサーとして測定にも応用できることがわかってきました。

さて、熱物性研究といっても、実は大変広い分野を対象とします。熱分析、熱物性、伝熱工学、カロリメトリー、もう少し広げると、赤外分光イメージング³、赤外線サーモグラフィー⁴など、母体となる学問分野も異なります。ただし、新しい物質群の開発にあたっては、分野を超えた融合的なセンスと技術が必要です。私たちの研究グループでは、熱移動現象の精密測定²に注力した、ナノ・マイクロスケール統合測定による、熱現象の学理を追求することを目指してきました。具体的には、交流熱刺激を電磁波、電気信号等により与え、その応答を観測する手法を原則としますが、熱移動の可視化を分子配向のイメージングとともに描画する手法も開発しています。熱移動はベクトル量（正確にはテンソル量）であり異方性を伴うからです。最近の例（図1）では、従来、可視波長域の測定対象とされることの多かった複屈折の、赤外波長域における測定に、シンクロトロン光を用いて初めて成功するなど、新しい手法の開発を進めています。^{5,6} ソフトクリスタルの学理究明が、熱物性研究をも、さらなる展開へと導いていくことを期待しています。

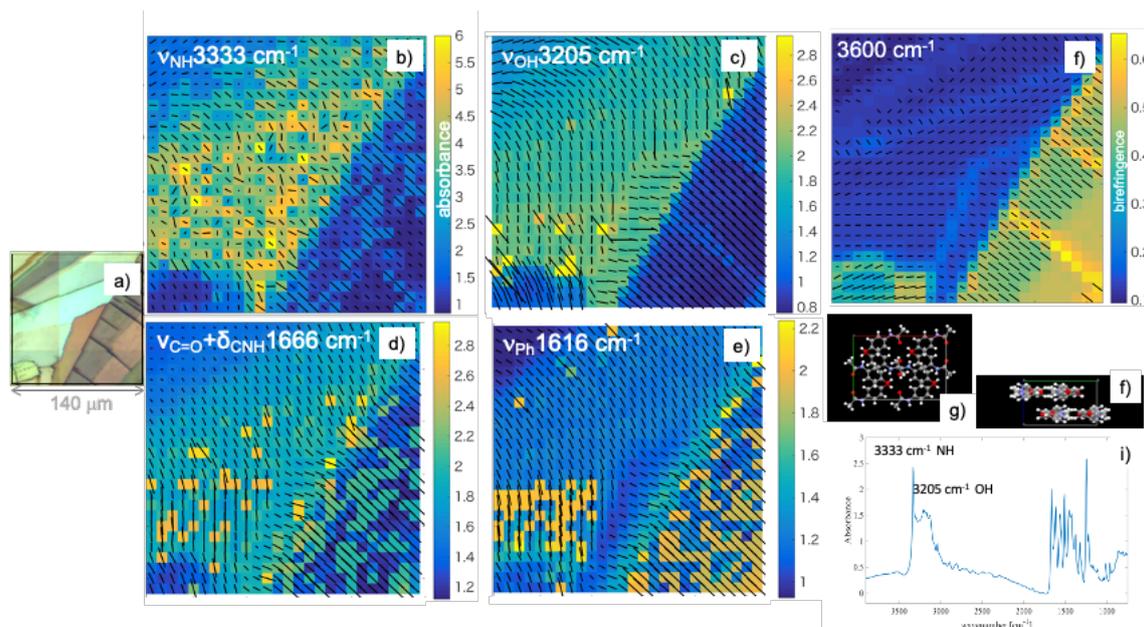


Fig. 1. Hyperspectral mapping of anisotropy in paracetamol (form II) crystal at OH, NH, C=C, Ph bands at various wavenumbers for the dichroism Δk , (b) ~ (e), and the birefringence Δn , (f). (a) is a visible image under the polarized optical microscope, (g) ~ (h) Form II crystal structures from c -axis and a -axis views, and (i) IR spectrum of paracetamol. Pixel pitch in (b) ~ (f) was $5 \mu\text{m}$.[←]

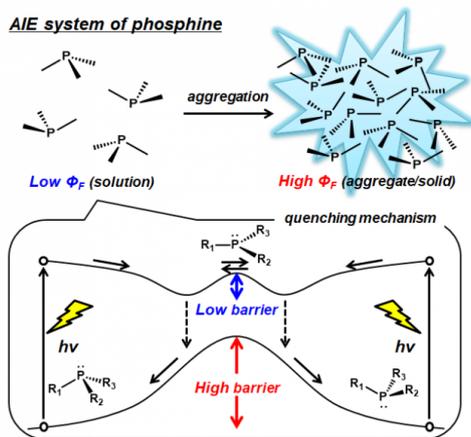
1. A. Balčytis, M. Ryu, S. Juodkazis, J. Morikawa, *Sci. Rep.* **8**, 6324 (2018). DOI : [10.1038/s41598-018-24583-w](https://doi.org/10.1038/s41598-018-24583-w)
2. M. Ryu, Y. Cang, Z. Wang, G. Fytas, J. Morikawa, (Supplementary Cover) *J. Phys. Chem. C* **123**, 28, 17148-17154 (2019). DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b04270](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04270)
3. R. Honda, M. Ryu, A. Balčytis, J. Vongsvivut, M. J. Tobinc, S. Juodkazis, J. Morikawa, *Appl. Surf. Sci.* **473**, 127-132, 2019. DOI : [10.1016/j.apsusc.2018.12.121](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.121)
4. A. Minakov, J. Morikawa, E. Zhuravlev, M. Ryu, A.W. van Herwaarden, C. Schick, *J. Appl. Phys.* **125**, 054501, 2019. DOI : [10.1063/1.5066384](https://doi.org/10.1063/1.5066384)
5. M. Ryu, R. Honda, A. Balcytis, J. Vongsvivut, M. J. Tobin, S. Juodkazis, J. Morikawa, Hyperspectral mapping of anisotropy, *Nanoscale Horiz.* **4**, 1443-1449 (2019). DOI : [10.1039/C9NH00340A](https://doi.org/10.1039/C9NH00340A)
6. Optics & Photonics News, December 2019, *OPTICS & PHOTONICS NEWS* **59**. https://www.osa-opn.org/home/articles/volume_30/december_2019/extras/combining_the_malus_and_beer-lambert_laws/

A01 班 小門 憲太 助教、A02 班 岩佐 豪 助教らの共同研究の成果である論文が Chemistry – A European Journal に掲載され、Front Cover に採択されました

Photo - Induced Pyramidal Inversion Behavior of Phosphines Involved with the Aggregation - Induced Emission (AIE) Behavior

Machida, T.; Iwasa, T.; Taketsugu, T.; Sada, K.; Kokado, K.

Chemistry – A European Journal, 2020 DOI: 10.1002/chem.202000264



ホスフィン類の光誘起四面体反転と凝集誘起型発光特性

ホスフィンが光照射下で四面体反転することを、キラルホスフィンの光照射実験で明らかにし、光酸化反応よりも反転がかなり早く進行することを突き止めた。量子化学計算により、ホスフィン類では励起状態での反転障壁が著しく減少し、速やかに反転する一般性を明らかにした。

A03-01 班 宮田 潔志 助教、A03-01 班 恩田 健 教授、A03 班 羽田 真毅 准教授らの共同研究の成果である論文が Journal of Chemical Physics に掲載されました

Liquid-like dielectric response is an origin of long polaron lifetime exceeding 10 μ s in lead bromide perovskites

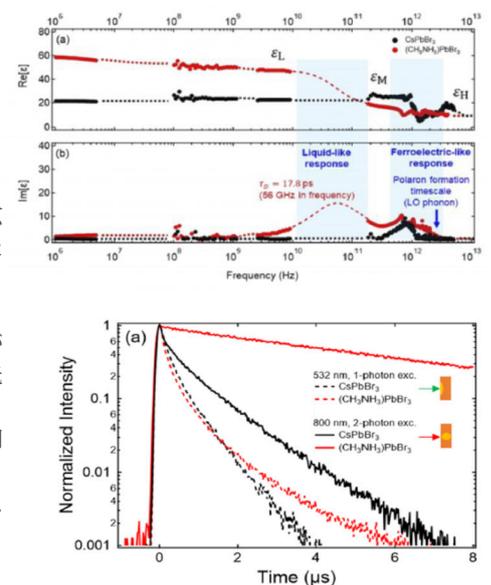
Masaki Saigo, Kiyoshi Miyata, Sei'ichi Tanaka, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Ken Onda

Journal of Chemical Physics, 2020, 152, 084704 DOI: 10.1063/1.5127993

次世代の電子材料として期待されている鉛ハライドペロブスカイト (LHP) 材料について、溶液法から試料を作製しても欠陥が非常にできにくいという特徴の起源が有機カチオン由来のダイナミクスと相関があることを見出しました。

本研究のポイント:

- LHP の電子物性を理解する上で重要である誘電率の測定を 106 – 1013 Hz という広範囲で、有機無機ハイブリッド LHP ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) とすべて無機元素で構成された LHP (CsPbBr_3) で比較した。この比較により 56 GHz の領域にある誘電応答は有機カチオンの存在によるものと突き止めた。
- 通常の発光測定では表面付近のトラップにダイナミクスが大きく影響されることが問題だった。そこで、二光子励起により表面から遠い領域に励起状態を生成する二光子励起による発光特性を調べることで、材料本来の励起状態の寿命を突き止めた。この測定により $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中の光キャリアの寿命が 10 マイクロ秒以上あることが明らかになり、これは CsPbBr_3 よりも一桁以上長寿命であった。
- したがって、キャリアの長寿命化には有機カチオン由来の液体様の構造ダイナミクスが重要と結論した。



A03 班 長谷川 靖哉 教授らの論文が Dalton Transactions に掲載され、Back cover picture に選出されました

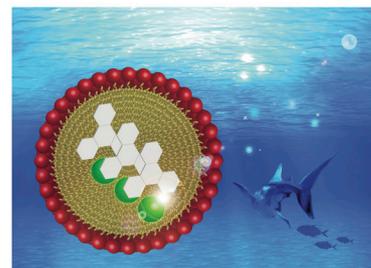
First aggregation-induced emission of a Tb(III) luminophore based on modulation of ligand-ligand charge transfer bands

Yuichi Kitagawa, Marina Kumagai, Takayuki Nakanishi, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa

Dalton Transactions., 2020, 49, 2431-2436 DOI: [10.1039/D0DT00094A](https://doi.org/10.1039/D0DT00094A)

LLCT バンドの変形に基づく Tb(III) 錯体の初めての会合発光 (AIE)

Tb(III) 錯体の配位子 (ジピリドキノキサリン) の配向性を制御することで、Tb(III) 錯体の LLCT 変化に基づく初めての会合状態発光 (AIE: aggregation induced emission) に成功した。さらに、Tb(III) 錯体の水中における会合状態発光にも成功した。



Showing research from the advanced materials chemistry lab at Hokkaido University

First aggregation-induced emission of a Tb(III) luminophore based on modulation of ligand-ligand charge transfer bands

Tb(III) complex shows characteristic luminescence with narrow emission bands and long emission lifetimes. Based on the control of ligand-to-ligand charge transfer bands of Tb(III) complex, the aggregation-induced emission property of a Tb(III) complex is demonstrated for the first time.



rsc.li/dalton

A03 班 グン 剣萍 教授らの論文が Tribology International に掲載されました

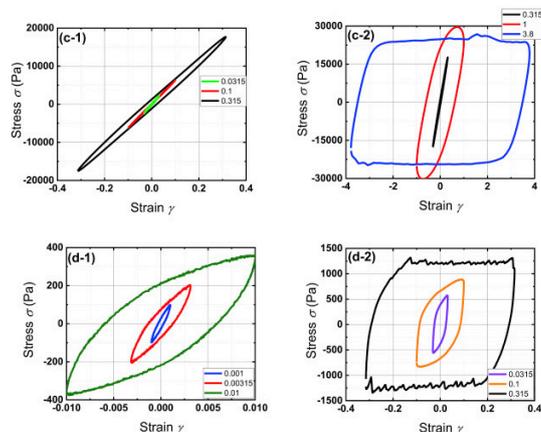
Non-Linear Rheological Study of Hydrogel Sliding Friction in Water and Concentrated Hyaluronan Solution

S. Hirayama, T. Kurokawa and J. P. Gong

Tribology International, 2020, 147, 106270 DOI: [10.1016/j.triboint.2020.106270](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106270)

水中及び濃厚ヒアルロン酸水溶液中におけるゲルの滑り摩擦に関する非線形レオロジー研究

ゲルの表面摩擦は、材料の変形を伴う力学応答であり、レオロジー的観点での議論が可能です。しかし、力学応答の非線形性が理解を難しくしていました。本研究では、生体の関節にも含まれているヒアルロン酸水溶液を使い、その中でゲルとガラスの間の振動摩擦について、Lissajous 曲線を取得して調べました。その結果、水中よりも小さな歪で非線形な応答を確認することができました。本論文では非線形性を評価する新しいパラメーターとして非線形性とエネルギー散逸を特徴づける "k" を提案しており、摩擦挙動をエネルギー散逸の観点から解析できるようになると期待されます。



水中の摩擦で得られた歪 - 応力 Lissajous 曲線 (上段) とヒアルロン酸水溶液中の摩擦で得られた歪 - 応力 Lissajous 曲線 (下段)。凡例は歪強度を表す。

A03 班 高江 恭平 助教、田中 肇 教授の論文が PNAS に掲載され、研究成果がプレスリリースされ、各メディアに報道されました

Role of hydrodynamics in liquid-liquid transition of a single-component substance

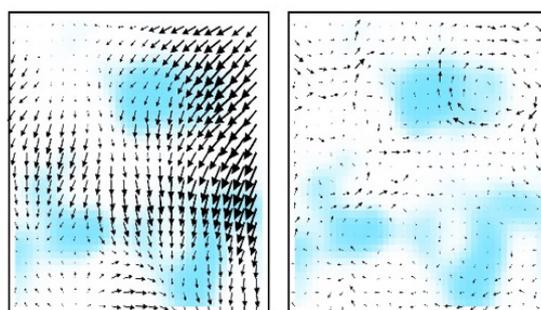
K. Takae and H. Tanaka

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), 2020, 117(9), 4471-4479

DOI: [10.1073/pnas.1911544117](https://doi.org/10.1073/pnas.1911544117)

単成分物質の液体-液体相転移における流体力学の役割

単成分液体における液体-液体相転移を記述する流体力学理論を構築し、解析計算および数値シミュレーションにより、液体の流動性がゆらぎおよび相転移の動力学を支配していることを明らかにした。図は相転移過程において発生した速度場のうち、密度変化を伴うモード（左）および伴わないモード（右）を表す。



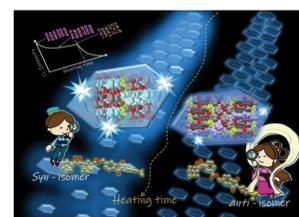
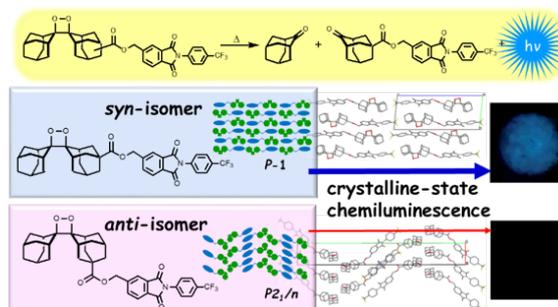
A02-02 班 松橋 千尋 特任研究員、平野 誉 教授、A01 班 植草 秀裕 准教授、A02-03 班 佐藤 文菜 講師らの共同研究の成果である論文が Chem. Commun. に掲載され、Back cover に採択されました

Isomeric Difference in the Crystalline-state Chemiluminescence Property of an Adamantylideneadamantane 1,2-Dioxetane with a Phthahlimide Chromophore, C. Matsushashi, T. Ueno, H. Uekusa, A. Sato-Tomita, K. Ichiyangi, S. Maki and T. Hirano, *Chemical Communications*, 2020, 356(23), 3369-3372

DOI: [10.1039/C9CC10012A](https://doi.org/10.1039/C9CC10012A)

フタルイミド発色団を有するアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタンの異性体による結晶状態での化学発光特性変化

フタルイミド発色団 1 つを連結させたアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタンを合成した。この化合物には syn と anti の異性体があり、これらを分離して結晶状態での化学発光特性を調査した。この結果、syn 体はフタルイミド部位と 1,2-ジオキセタン部位が交互に積層した結晶構造をとり、anti 体はフタルイミド部位同士と 1,2-ジオキセタン部位同士がそれぞれで積層する結晶構造であり、この結晶構造の違いを反映して、結晶内でのエネルギー移動効率や反応速度の違いを示した。XRD 測定も踏まえ、化学発光の反応進行が発光で容易に追跡できることを示した。従って、化学発光性化合物は結晶内での速度論解析による学理解明に有用な化合物であることを明確に示すことができた。



Researching research from a "soft crystal" and research team of the group of Prof. Takae at the University of Tsukuba, Prof. Hirano at the University of Tsukuba Institute of Technology and Prof. Aono (also from Tsukuba) at Aichi Medical University, Japan. This illustration is designed by Chika Matsushashi.

Isomeric difference in the crystalline-state chemiluminescence property of adamantylideneadamantane 1,2-dioxetane with a phthalimide chromophore

This work reports isomeric difference in chemiluminescence property of syn- and anti-isomers of a 1,2-dioxetane with a phthalimide chromophore, depending on the crystal structural characteristics, indicating that chemiluminescence structure-structure-activity relationship is important for the future research of a chemical reaction in the crystal.



A01-01 班 務台 俊樹 助教、A01-02 班 高見澤 聡 教授らの論文が Nature Communications に掲載、かつ “Editor’s Highlights” に選出され、プレスリリースを行いメディアに掲載されました

A superelastochromic crystal

Toshiki Mutai, Toshiyuki Sasaki, Shunichi Sakamoto, Isao Yoshikawa, Hirohiko Houjou and Satoshi Takamizawa

Nature Communications, 2020, 11, 1824 DOI: [10.1038/s41467-020-15663-5](https://doi.org/10.1038/s41467-020-15663-5)

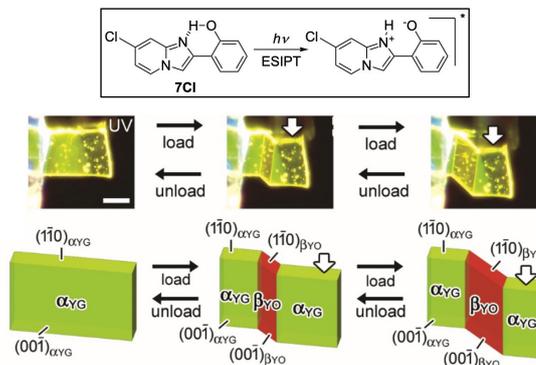
有機超弾性結晶の発光クロミズム ～小さな力で分子配列を変換し発光色の可逆制御を有機結晶で実現～

◆機械的刺激による擬弾性的な結晶相変化により発光色が変わる「超弾性発光クロミズム」を示す有機超弾性体を見いだした。

◆分子性有機単結晶で超弾性発光クロミズムを初めて実証し、二色の発光の割合を任意に制御可能な新しい固体発光材料につながる成果を得た。

◆超弾性とクロミズムを併せ持つ材料の開発の契機になるものと期待される。形状記憶合金で知られる超弾性体は原子性の金属固体であるためメカノクロミズムを示す超弾性体の基礎はこれまで知られておらず、本成果は化学的手法により超弾性の厳密な機械的変形性を有するクロミズム材料開拓に新しい指針を与え、化学的手法により高い設計性を持つ新しいセンシング材料開発を可能とするものである。

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 発光を示す 7Cl は、黄緑色 (YG) および橙色 (O) に発光する結晶を形成する。結晶 YG の片側を固定し反対側を金属ジグで押し下げたところ、中央部分に結晶—結晶相転移にもない橙色に発光する結晶相 (O) が現れ、ジグを引き上げたところ始めの結晶 YG に戻った。





A01 班 小門 憲太 先生が准教授に着任なさいました

A01 班 小門 憲太 先生が 2020 年 4 月 1 日付で北海道大学電子科学研究所 准教授に着任なさいました。



A03-01 班 宮田 潔志 助教が第 14 回 PCCP Prize を受賞しました

2020 年 2 月 17 日受賞

A03-01 班 宮田 潔志 助教が第 14 回 PCCP Prize (Royal Chemistry Society, 日本化学会) を受賞しました。(受賞日 2020 年 2 月 17 日)

<受賞論文タイトル>

Direct Observation of Ultrafast Electron/Structural Dynamics of Molecule-based Semiconductors for Optoelectronics

令和 2 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰

2020 年 4 月 7 日受賞

令和 2 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰に、加藤代表が科学技術賞、A01 班 鈴木 康介 准教授、A02 班 関 朋宏 助教、A01 班 林 正太郎 講師、A03-01 班 宮田 潔志 助教が若手科学者賞を受賞しました。

科学技術賞

加藤 昌子 (北海道大学大学院理学研究院 教授)

「環境応答型クロミック金属錯体の開発と光機能に関する研究」

若手科学者賞

鈴木 康介 (東京大学大学院工学系研究科 准教授)

「分子状金属酸化物の構造設計とその機能に関する研究」

関 朋宏 (北海道大学大学院工学研究院 助教)

「刺激応答クロミック材料の開発を志向した発光性金錯体の研究」

林 正太郎 (高知工科大学環境理工学群 講師)

「エラストリック結晶の創生とその機能化に関する研究」

宮田 潔志 (九州大学大学院理学研究院 助教)

「新規有機光機能性材料の光励起ダイナミクスの研究」



2020年度第1回ソフトクリスタル領域全体会議

2020年5月23日(土)に、2020年度第1回ソフトクリスタル領域全体会議が開催されました。新型コロナウイルス感染予防のための政府による自粛要請に従い、当初予定していた北海道大学での開催からCisco Webex meetingsを用いたWEB会議として行われました。数多くの応募があった公募研究の中から採択され、本年度より本研究領域にご参画いただくこととなった公募研究班の先生方と前回に引き続き採択された公募研究班の先生方も含めた初めての領域全体会議となりました。通常形態の会議が難しい状況を鑑み、初めての試みであるWEB上での会議形式で行うことになり、正直なところ参加者一同、当初は戸惑いが隠せない様子ではありましたが、実際に始めてみると会議は滞りなく進行いたしました。評価グループからは徳丸克己先生、井上晴夫先生、北川進先生に、文部科学省学術調査官からは岩瀬英治先生にご参加いただき随所で適切なご助言を頂きました。

午前9時からの会議前半では、本領域代表である加藤昌子先生からのご挨拶に続いて、本研究領域事務局である石井和之先生から「これまでの経過報告と今後の活動」について、特に今年度採択された公募班の先生方に対して説明がありました。その後、3つの計画班(A01班(加藤昌子 領域代表兼班長)、A02班(伊藤肇 班長)、A03班(石井和之 班長))で行われている多彩な計画研究テーマについての内容説明、研究成果、今後の展開などについて、各計画班の代表による講演が行われました。そして、まずA01公募班として採択された研究代表者12名の先生方から採択された研究テーマの説明を行っていただきました。今回は、WEB会議の形式で会が進行したため、直接的な質疑は難しい状況でしたが、チャットルームを利用した議論や共同研究の提案などが発表と並行してリアルタイムで活発に行われました。

昼食時間を挟んで午後からの会議後半では、A02公募班として採択された研究代表者9名の先生方とA03公募班として採択された研究代表者10名の先生方から研究課題についての説明を行って頂き、チャットルームでの議論も盛りあがりを見せ、二つが交錯する形で会議が進んでいきました。今回採択された計31名の各研究代表者の特色ある物質合成・試料作製技術、独自の物性測定および構造計測、領域メンバーの興味を惹く計算化学手法や解析技術等について参加者が理解を深め、共同研究を促進して研究をさらに深化させることにつながる有益な情報交換を行うことができました。そして、今回の全体会議について、評価者である徳丸克己先生、井上晴夫先生、北川進先生よりご講評をいただき、「新たなメンバーの参画による共同研究推進の重要性」や「ソフトクリスタルの定義化と本学術領域の確立」について、参加者一同ゴールに向けた研究推進への認識を新たに致しました。また、会議終盤では今後の活動方針とシンポジウム開催などの各種アウトリーチ活動、若手研究者の育成・支援についての紹介もありました。今回、文部科学省学術調査官としてご参加頂いた岩瀬英治先生からはご挨拶と今後の本領域の研究推進に繋がる貴重なご意見を賜りました。心より感謝申し上げます。最後に、本会議の開催にあたり、WEB会議体制のご準備から当日の会議運営に至る随所でご尽力頂きました加藤昌子先生(北大院理)および研究グループの皆様、吉田将己先生(北大院理)、村田慧先生(東大生研)、ならびにソフトクリスタル事務局の皆様には厚く御礼申し上げます。

文責 塩塚 理仁



【プログラム】

2020年度第1回ソフトクリスタル領域全体会議

日時：2020年5月23日

会場：WEB会議

9:00~ 挨拶・連絡等

9:10~ 領域全体の説明

9:25~ A01 計画班代表 加藤 昌子

9:41~ A02 計画班代表 伊藤 肇

9:57~ A03 計画班代表 石井 和之

10:13~ A01・公募班 小門 憲太（北大電子研）

10:24~ A01 公募班代表 鈴木 康介（東大院工）

10:35~ A01 公募班代表 植草 秀裕（東工大院理）

10:46~ A01 公募班代表 水野 元博（金沢大ナノマテリアル研）

10:57~ 休憩

11:12~ A01 公募班代表 酒田 陽子（金沢大院理工）

11:23~ A01 公募班代表 三宅 由寛（名大院工）

11:34~ A01 公募班代表 生越 友樹（京大院工）

11:45~ A01 公募班代表 松本 有正（奈良女大院自然）

11:56~ A01 公募班代表 中谷 直輝（東京都立大院理）

12:07~ A01 公募班代表 谷口 卓也（早大データ科学センター）

12:18~ A01 公募班代表 柴 優鳳（産総研）

12:29~ A01 公募班代表 林 正太郎（高知工科大環境理工）

12:40~ 昼食休憩

13:30~ A02 公募班代表 岩佐 豪（北大院理）

13:41~ A02 公募班代表 西堀 英治（筑波大数理）

13:52~ A02 公募班代表 倉持 昌弘（東大院新領域）

14:03~ A02 公募班代表 河野 正規（東工大院理）

14:14~ A02 公募班代表 伊藤 傑（横国大院工）

14:25~ A02 公募班代表 内橋 貴之（名大院理）

14:36~ A02 公募班代表 鈴木 修一（阪大院基礎工）

14:47~ A02 公募班代表 小野 利和（九大院工）

14:58~ A02 公募班代表 杉安 和憲（物材機構）

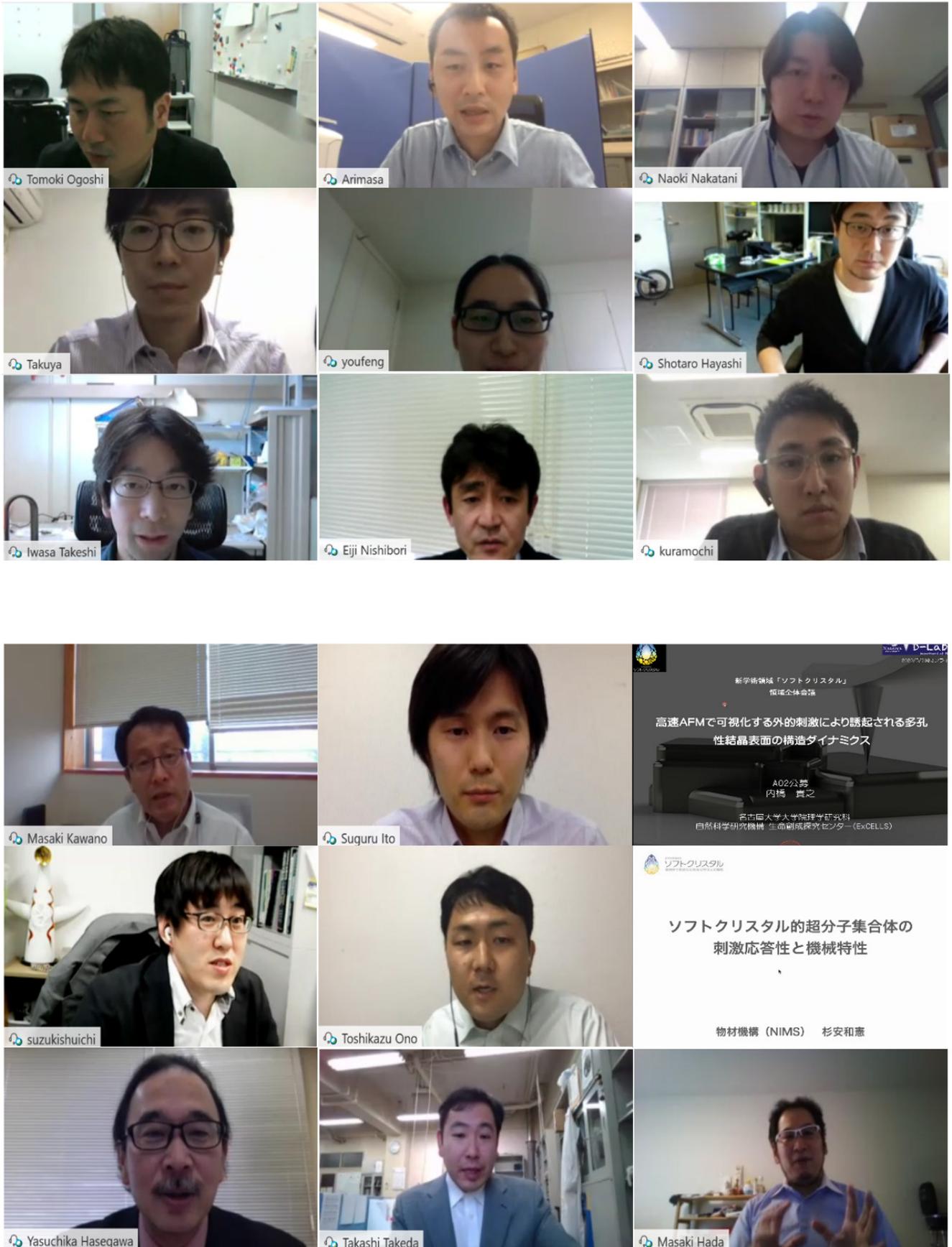


15:09~ 休憩

- 15:25~ A03 公募班代表 長谷川 靖哉 (北大院工)
- 15:36~ A03 公募班代表 武田 貴志 (東北大多元研)
- 15:47~ A03 公募班代表 羽田 真毅 (筑波大エネルギー物質科学研)
- 15:58~ A03 公募班代表 森川 淳子 (東工大院物質理工)
- 16:09~ A03 公募班代表 平田 修造 (電通大院情報理工)
- 16:20~ A03 公募班代表 尾崎 雅則 (阪大院工)
- 16:31~ A03 公募班代表 立川 貴士 (神戸大分子フォト)
- 16:42~ A03 公募班代表 今井 喜胤 (近大理工)
- 16:53~ A03 公募班代表 大久保 貴志 (近大理工)
- 17:04~ A03 公募班代表 吉川 浩史 (関学大理工)

17:15~ 評価・挨拶・連絡等







The screenshot displays a Zoom meeting interface. At the top left, a presentation slide is visible with the following text:
ソフトクリスタルの
熱的精密測定と熱・分光イメージングによる
相転移の学理解明
ソフトクリスタルの熱伝導特性 - 測定手法の開発7 -
新学術領域研究
ソフトクリスタル
高秩序で柔軟な応答系の
学理と光機能
尾崎雅則 (東工大物質理工)
岩井久哉 (産総研)

The main presentation slide in the center features the text:
A03 公募研
ソフトクリスタル領域会議 (共同研究推進会議)
Web会議, 2020年5月23日
残光機能や散乱機能を可逆的に制御
可能なソフトクリスタルの構築
電気通信大学大学院情報理工学研究所
平田 修造
UIC 国立大学法人 電気通信大学

Six participants are shown in a grid view, each with a name tag:
尾崎雅則 (top right)
Takashi Tachikawa (middle left)
Yoshitane Imai (middle center)
大久保 貴志 (middle right)
Hirofumi Yoshikawa (bottom left)
A participant with glasses (bottom center)

色でイオンの流れを可視化する発光性スマートソフトクリスタルを目指して

小林 厚志

北海道大学大学院理学研究院・准教授
(A01-01 班 研究協力者)



蒸気の吸脱着に応じて色が可逆的に変化するベイポクロミズムは、目に見えない蒸気存在を目に見える色変化として可視化できるため、センサーとしての応用が期待され、盛んに研究されています。我々も平面型 Pt(II) 錯体を発色団として、蒸気吸着歴を記憶する「形状記憶型ベイポクロミズム」^[1] や、乾燥条件を認識する「二方向ベイポクロミズム」^[2] など、新しい展開を目指してきました。最近では、ベイポクロミズムをイオン伝導等のマクロな現象と連動させられないか？と考え、発光性 Ru(II) 錯体配位子からなる金属-有機構造体 (MOF)^[3,4] や、酸-塩基官能基を修飾した Pt(II) 錯体^[5] を合成しながら、試行錯誤してきた中で、興味深い系が見つかりましたのでご紹介したいと思います。

図 1 に、プロトン受容官能基としてピリジル基を有する Pt(II) 錯体 **1** と、その塩化水素付加体 **1-HCl** のプロトン伝導性の相対湿度依存性を示しています。^[5] いずれの錯体も相対湿度を上昇させると伝導度が数桁向上し、吸着水を介したプロトン伝導性を有することが示唆されました。興味深いのは、この過程において **1-HCl** は赤色から暗赤色を経てオレンジ色へと多段階の発光色変化を示した一方、錯体 **1** では明瞭な色変化が見られなかったことです。これは、HCl 付加によって白金間相互作用が有効な積層構造へと変化するとともに、プロトン伝導を担う H⁺ キャリヤが供給されるためと考えられ、プロトン伝導性の違いを色で示すことが可能な稀有な例と言えるでしょう。今後は、このような錯体を利用して、燃料電池などの複雑なデバイス中におけるプロトン伝導性の変化を可視化するソフトクリスタルプローブができればと夢見て、さらなる挑戦を続けていきたいと思っています。

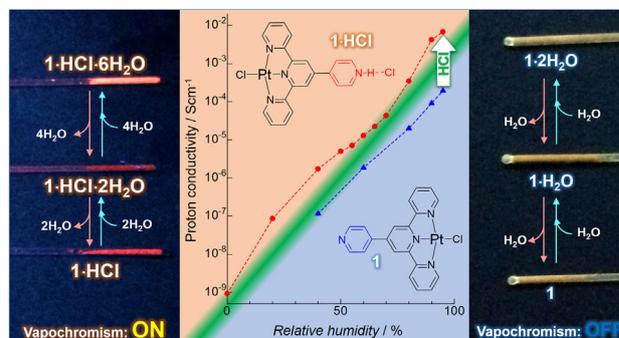


図 1. ベイポクロミズムとプロトン伝導が連動する Pt 錯体

- [1] Y. Shigeta, A. Kobayashi, T. Ohba, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, *Chem.-Eur. J.*, **22**, 2682-2690 (2016). DOI: [10.1002/chem.201503247](https://doi.org/10.1002/chem.201503247)
- [2] A. Kobayashi, N. Yamamoto, Y. Shigeta, M. Yoshida, M. Kato, *Dalton Trans.*, **47**, 1548-1556 (2018). DOI: [10.1039/C7DT04324D](https://doi.org/10.1039/C7DT04324D)
- [3] A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.*, **54**, 11058-11060 (2015). DOI: [10.1021/acs.inorgchem.5b02077](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02077)
- [4] A. Kobayashi, K. Shimizu, A. Watanabe, Y. Nagao, N. Yoshimura, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.*, **58**, 2413-2421 (2019). DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b02928](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02928)
- [5] A. Kobayashi, S. Imada, Y. Shigeta, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 14923-14931 (2019). DOI: [10.1039/C9TC04944D](https://doi.org/10.1039/C9TC04944D)

S-T 吸収観測に基づく最低励起三重項状態の 電子状態解明

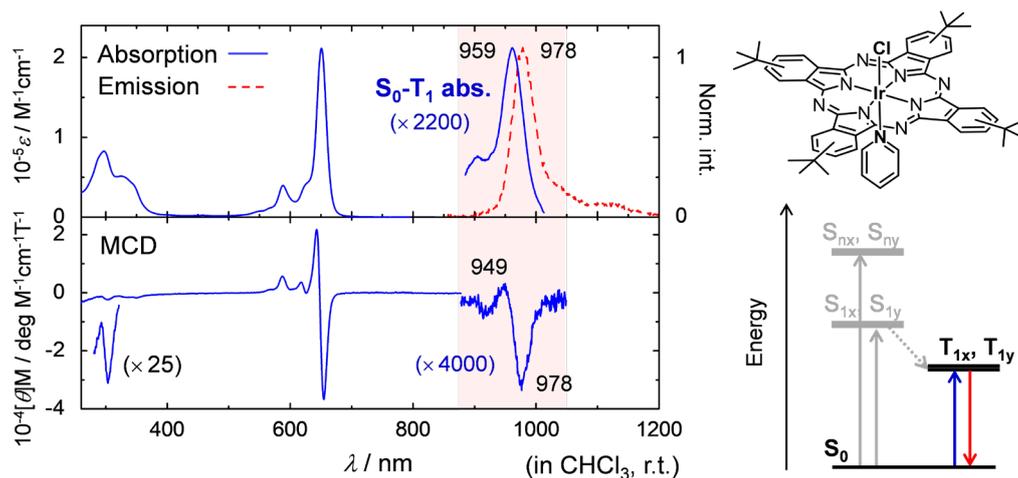
村田 慧

東京大学生産技術研究所・石井研究室・助教
(A03-01 班 研究協力者)



最低励起三重項状態 (T_1) は、光励起に基づくソフトクリスタルの機能発現に重要な状態の一つです。我々は、磁気円偏光二色性 (MCD) 分光法により重原子を有する金属錯体の S-T 吸収帯を観測することで、その T_1 における電子状態を明らかにすることを目指しています。MCD とは、磁場中で分子の吸収強度が円偏光の向きにより異なる性質のことであり、そのスペクトルは分子の基底および励起状態について有用な情報を与えることが知られています。下図には、一例としてイリジウム (III) フタロシアニン錯体の観測結果を示しました。1000 nm 付近のリン光帯に対応する領域に、基底状態 (S_0) から T_1 への遷移に基づく S_0 - T_1 吸収帯がみられ、その MCD シグナルは分散型の「ファラデー A 項」として観測されることが分かりました [1]。これは、ポルフィリン類の T_{1x} , T_{1y} の縮退を示す初めての実験的証拠となるものです。このように、本手法は、重原子を含むさまざまなソフトクリスタルの T_1 の電子状態を明らかにする上で有用な手段になると考えられます。

[1] K. Murata, K. Ishii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **44**, 5103-5107 (2017). DOI: [10.1002/ejic.201700668](https://doi.org/10.1002/ejic.201700668)



ソフトクリスタルの結晶構造と転移過程を解析するための分子力場の開発

中山 尚史

コンフレックス株式会社・主任研究員
(A02-04 班 研究協力者)



領域内の各グループで研究対象とされているソフトクリスタルには、外部刺激により物性が変化する前後で、分子内の結合様式が変わることなく分子構造や並び方が変わるもの、あるいは金属同士の緩やかな結合が形成または切断されるものが多く見られます。このような系に対して、我々のグループでは、独自の結晶構造モデルを構築し古典力場によりポテンシャルエネルギー曲面を記述して、極小点やそれらを繋ぐ結晶中の遷移構造を見出すことで、実測された結晶構造の再現と計算化学による転移過程の解析を進めています。^[1]

計算を行うにあたり、特に金属元素を含む系では、力場に用いるパラメーターセットを新たに構築する必要があります。今までに、A02-01 班の伊藤先生のグループの金イソシアニド錯体 (図1)^[2,3] や、A03-02 班の長谷川先生のグループのランタニド錯体 (図2)^[4] について、新規パラメーターを用いて計算を行い、実測の結晶構造を再現できることを示してきました。^[5,6] これらの他にも、複数のグループとの共同研究を通じて、結晶中での相互作用解析等を行っているところです。普段扱われている結晶の原子レベルでの振る舞いを、計算により解析してみたい方は、お気軽にお声がけください。

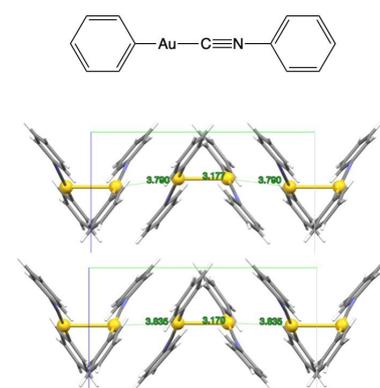


図1：金イソシアニド錯体の構造式 (上段) と、IIy 結晶の実験構造 (中段) および計算構造 (下段)

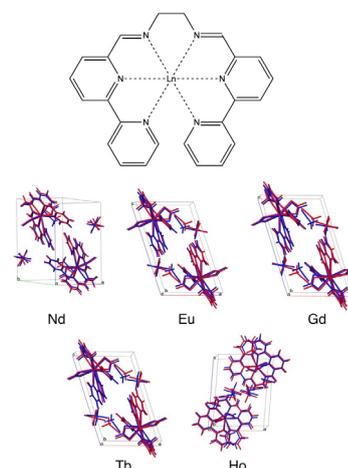


図2：ランタニド錯体の構造式 (上段) と、5種類の実験構造 (青色) と計算構造 (赤色) を重ね合わせた図 (下段)

- [1] H. Goto, S. Obata, N. Nakayama, and K. Ohta, CONFLEX 8, CONFLEX Corporation, Tokyo, Japan (2017).
- [2] H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nat. Commun.*, **4**, 2009 (2013). DOI: [10.1038/ncomms3009](https://doi.org/10.1038/ncomms3009)
- [3] T. Seki, Y. Takamatsu, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6252-6260 (2016). DOI: [10.1021/jacs.6b02409](https://doi.org/10.1021/jacs.6b02409)
- [4] M. Hasegawa, H. Ohtsu, D. Kodama, T. Kasai, S. Sakurai, A. Ishii, K. Suzuki, *New J. Chem.*, **38**, 1225-1234 (2014). DOI: [10.1039/C3NJ00910F](https://doi.org/10.1039/C3NJ00910F)
- [5] N. Nakayama, S. Obata, Y. Hori, H. Goto, T. Seki, H. Ito, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17** (3), 155-157 (2018). DOI: [10.2477/jccj.2018-0031](https://doi.org/10.2477/jccj.2018-0031)
- [6] N. Nakayama, S. Obata, H. Goto, M. Hasegawa, 256th ACS National Meeting (2018), INOR-164.

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 11 号 令和 2 年 6 月 30 日発行

発行責任者：加藤昌子（北海道大学大学院理学研究院）

編集責任者：石井和之（東京大学生産技術研究所）

<https://www.softcrystal.org/>

Copyright©2020 Soft Crystal. All Rights Reserved.