

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) : Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, "Soft Crystals".

📅 Tue. Mar 19, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏢 A1431(1431, Bldg. 14 [3F])

[A1431-2pm] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, "Soft Crystals".

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura

ソフトクリスタルは規則正しい結晶構造と周期構造を持つ安定な構造体であり、結晶性を保ちながらも、特定の弱い刺激によって容易に構造変換や相転移を起こすという特異的な性質を持ちます。その特性の実験的評価方法、理論計算・機械学習による評価方法が提案され始め、結晶エンジニアリングや機能性フィルムなどの応用も模索され始めています。本セッションでは、分子性結晶材料における最先端の基礎研究・応用研究を展開しているアカデミア・企業の先生方にご講演をいただくことで、この材料の新たな応用展開の可能性を探ることを目指します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

Opening Remarks

🇯🇵 Japanese 🎤 Invited Lecture

1:10 PM - 1:40 PM JST | 4:10 AM - 4:40 AM UTC

[A1431-2pm-01]

Rational Creation and Stress Sensing Application of Mechanical-Stimuli-Responsive Luminescent Organic Soft Crystals

○Suguru Ito^{1,2} (1. YOKOHAMA National Univ., 2. PRESTO, JST)

🇯🇵 Japanese 🎤 Keynote Lecture

1:40 PM - 2:30 PM JST | 4:40 AM - 5:30 AM UTC

[A1431-2pm-02]

Development of industrial production processes using natural phenomena

○Yoshihiro Uozu¹ (1. Mitsubishi Chemical Corp.)

🇯🇵 Japanese 🎤 Invited Lecture

2:30 PM - 3:00 PM JST | 5:30 AM - 6:00 AM UTC

[A1431-2pm-03]

Development of thermochromic vanadium dioxide nanoparticle composite films for smart windows

○Shoichi Yamamoto¹ (1. KONICA MINOLTA, INC.)

🇯🇵 Japanese 🎤 Invited Lecture

3:00 PM - 3:30 PM JST | 6:00 AM - 6:30 AM UTC

[A1431-2pm-04]

Application of Computational Chemistry for Soft Crystals

○Naofumi Nakayama¹ (1. CONFLEX Corporation)

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[2A143105-08-6add]

Incubation Time

機械的刺激に応答する発光性有機ソフトクリスタルの合理的創製と応力検知への応用

(横浜国大院工¹・JST さきがけ²) ○伊藤 傑^{1,2}

Rational Creation and Stress Sensing Application of Mechanical-Stimuli-Responsive Luminescent Organic Soft Crystals (¹*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University*, ²*PRESTO, JST*) ○Suguru Ito^{1,2}

The mechanochromic luminescence (MCL) phenomenon, characterized by changes in photoluminescence color in response to mechanical stimuli, represents a typical stimuli-responsive behavior exhibited by soft crystals. However, the rational creation of soft crystals expressing MCL is challenging. Furthermore, the difficulty of forming and processing single crystalline and powdered soft crystals also poses a challenge for their practical application. This presentation will discuss our molecular design strategies for obtaining MCL-expressing organic soft crystals and luminescent organic crystalline thin films for stress sensing.

Keywords : *Soft Crystals; Organic Crystals; Luminescence; Mechanochromism; Stress Sensing*

機械的刺激に応答して光励起時の発光色が変化するメカノクロミック発光 (MCL) は、ソフトクリスタルが示す代表的な刺激応答挙動の一つである (Fig. 1a)^{1,2)}。しかし、MCL を示すソフトクリスタルを合理的に得ることは困難であり、単結晶や粉末状のソフトクリスタルの成形加工が難しい点も実用化に向けた課題となっている。

本講演では、我々が開発したドナー性とアクセプター性の複素環を直結する分子設計に基づく MCL 性有機ソフトクリスタルの創製 (Fig. 1b)³⁻⁷⁾と、ドナー・スパーサー・アクセプター型 MCL 分子の結晶性薄膜による応力検知 (Fig. 1c)⁸⁾について議論する。

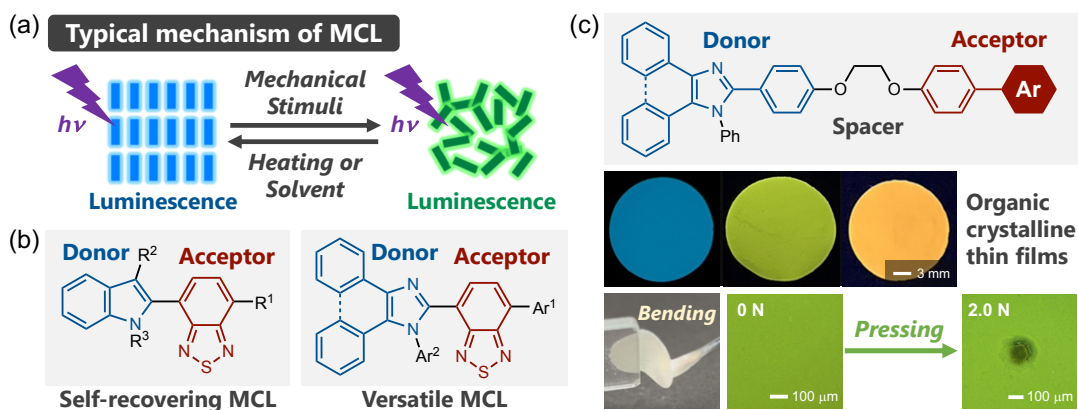


Fig. 1 (a) Typical mechanism of MCL. (b) Donor-acceptor-type MCL compounds. (c) Stress sensing by luminescent organic crystalline thin films.

1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 649 (review). 2) S. Ito, *J. Photochem. Photobiol., C* **2022**, 51, 100481 (review). 3) S. Ito, T. Yamada, T. Taguchi, Y. Yamaguchi, M. Asami, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 1963. 4) S. Ito, T. Taguchi, T. Yamada, T. Ubukata, Y. Yamaguchi, M. Asami, *RSC Adv.* **2017**, 7, 16953. 5) S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 4988. 6) S. Takahashi, S. Nagai, M. Asami, S. Ito, *Mater. Adv.* **2020**, 1, 708. 7) T. Yagi, T. Tachikawa, S. Ito, *CrystEngComm* **2023**, 25, 2379. 8) 伊藤傑, 森山裕歩, 特願 2023-92650.

自然現象を活用した工業的生産プロセスの開発

(三菱ケミカル) 魚津 吉弘

Development of industrial production processes using natural phenomena (Mitsubishi Chemical Corporation) Yoshihiro Uozu

Among natural phenomena, we will focus on the diffusion of substances. By controlling the diffusion phenomenon through polymerization reactions, it has become possible to produce a variety of phenomena. By using these phenomena, we have been developing various functional materials.

In this lecture, I would like to explain the details of these development projects from the basic concept to product development.

Keywords : self-organization, diffusion, polymerization, refractive index distribution, anti-reflection

自然現象といっても私達が取り扱ってきたものは物質の拡散現象に関するものである。モノマーの拡散現象を重合反応により制御することで、機能の傾斜性を発現させたり、自己組織化現象を発現させることにより微細構造を形成することが可能となってきた。それらの発現する現象を利用して、様々な機能性材料の開発を行ってきた。

1. プラスチックロッドレンズの開発

全ての研究の始まりとなったのは屈折率分布を有するプラスチックロッドレンズの研究である。当時プラスチックロッドレンズの工業的生産は、まだ誰も実現ができていない研究課題であった。まずは、通常であれば相分離するポリマーブレンド材料を、モノマーとポリマーとの均一溶解状態（原液）から光重合することで透明なポリマーブレンドとして硬化する技術を開発した¹⁾。次に複数の屈折率の異なるモノマーを有する複数の原液を同心円状多層に複合化し、層間でモノマーを拡散させモノマーの連続的な分布を形成した後光重合することでロッドレンズを作製する、相互拡散法という製造技術を開発した²⁾。

2. 平行光線照射によるマルチシリンダー構造の形成技術

プラスチックロッドレンズに用いる原液のモノマーとポリマーとの均一溶解物を平行光線により重合硬化すると、光線の方に直径約 $5\mu\text{m}$ で間隔が約 $10\mu\text{m}$ のドメインサイズのマルチシリンダー状の構造が自己組織的に形成される³⁾。この構造形成は、光重合速度（光開始剤量、光強度）や、光重合の進行とともに形成されるネットワーク構造（オリゴマー分子構造）に依存することを実験的に確認している。

3. 自己組織化現象を工業化するためには

自己組織化現象でできてくる構造には必ずと言っていいほど、構造の欠陥点が含まれてくる。この現象を工業化へと適用するためには、a) トップダウンの手法と組み合わせで欠陥点を無くすことか、b) 欠陥点があっても機能性を発現できるアプリケーションを見出すことが必要である。

4. テクスチャリングの手法を用いたマルチシリンダー構造の規則性の向上

まず a) の取り組みの一例を紹介する。先に出てきたモノマーとポリマーとの均一

溶解物に対し、超規則的なフォトマスクを用いゲル化点近傍における構造の誘起をテクスチャリング法によりアシストし、引き続いて行われる平行光の紫外線照射により、構造を成長させ固定化することにより、高度な規則性を有するマルチシリンダー構造の形成が実現される⁴⁾。欠陥点がなくなり光学用途に用いることができるレベルとなった。

5. モスアイ型反射防止フィルムの開発

次に b) の構造の“いいかげんさ”を許容するようなアプリケーションを見出し、自己組織化のメリットである超大面積加工を実現した事例として、モスアイ型反射防止フィルムの開発に関して解説する。

生体を構成する構造は、基本的には自己組織的に形成されおり、規則性に不完全さが必ず存在する。生体の表面構造では、構造の“いいかげんさ”が存在するにもかかわらず、完全な機能が実現されている。生体は自己組織的な構造形成の最良のお手本であり、自己組織化を工業的に利用する際の非常に良い指針となると考えられる。

ナノオーダーの微細な凹凸構造を表面に形成することで、空気と基材の界面で屈折率を連続的に変化させて反射を防止できることは、学術的には以前から知られていた⁴⁾。この構造は蛾の眼の表面構造を模倣したものであり、一般にモスアイ構造と呼ばれ、バイオミメティクスの代表的な例である。

このモスアイ型反射防止フィルムの工業化の実現には、ナノインプリント用の大型のロール金型の実現が必須であった。この大型のロール金型の実現に自己組織化現象が利用されている。アルミニウムを陽極酸化した時に自己組織的に形成されるポーラスアルミナは、多数の均一な径の微細孔が配置しており、各微細孔が膜面に垂直に配向して配列している。このポーラスアルミナをエッチングによる口径拡大処理と陽極酸化を繰り返し行うことでモスアイ金型が作製される。自己組織化は曲面でも実現可能だということで、ロール金型が実現できた。このロール金型を用い、ロールインプリントにより、大面積のモスアイ型反射防止フィルムの工業化に成功している。自己組織化現象を利用して作製しており欠陥点は有しているが、全面で優れた反射防止性能を発現している。

1) 魚津吉弘, 堀江一之, 高分子論文集 **2003**, 60, 22

2) 魚津吉弘, 廣田憲史, 高分子論文集 **2004**, 61, 51

3) 魚津吉弘, 服部俊明, 川原田泰, 藤井泰行, 高分子学会予稿集 **2006**, 55(2), 3413

4) 茶谷俊介, 實藤康一郎, 服部俊明, 刀禰誠司, 2006 年第 15 回ポリマー材料フォーラム, 2PB12

5) P. B. Clapham & M. C. Hultley, *Nature* **1973**, 244, 281

11) T. Yanagishita, K. Yasui, T. Kondo, K. Kawamoto K. Nishio, and H. Masuda, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 530

12) 魚津吉弘: 日本接着学会誌 **2010**, 46(5), 173

スマートウィンドウ用サーモクロミック二酸化バナジウムナノ粒子コンポジットフィルムの開発

(コニカミノルタ株式会社¹⁾) ○山本 昌一¹

Development of thermochromic vanadium dioxide nanoparticle composite films for smart windows (¹KONICA MINOLTA, INC.)

○Shoichi Yamamoto¹

Smart windows are an energy-saving technology that provides advantages in both summer heat management and winter heat utilization. This study focuses on the development of smart window materials that utilize monoclinic vanadium dioxide ($\text{VO}_2(\text{M})$) nanoparticles dispersed in a polymer matrix. These materials exhibit infrared thermochromism induced by the metal-insulator transition.

Our approach integrates computational science and rapid synthesis processes to create thermochromic vanadium dioxide nanoparticle composite films with excellent optical properties. The development process can be reached by two synergistic factors: predicting optical functionality for nanoparticle dispersion and controlling crystalline phase and morphology in nanoparticle high-speed manufacturing.

Firstly, we developed a multi-scale optical calculation framework to predict the optical properties of nanoparticle-dispersed materials. This framework amalgamated first-principles calculations¹⁾, electromagnetic optical calculations²⁾, and theoretical geometric domain equations. Verification was achieved by comparing the experimentally obtained data with the calculated dielectric function and crystal distortion resulting from chemical doping.

Secondly, $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles were obtained by a continuous hydrothermal flow synthesis (CHFS) method³⁾. This system enables rapid/high temperature heating by mixing the precursor suspension with supercritical water in the flow reactor of CHFS, drastically reducing crystallization time from hours to seconds⁴⁾. The method also allows precise control of particle size ($< 30\text{nm}$) and confirmed the formation of mixed crystals through chemical doping.

$\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles composite films produced using our developed process exhibited high visible light transmission and significant infrared thermochromism. This is attributed to the small size of the crystalline nanoparticles and suppressed aggregation within the polymer matrix. This work is expected to be an important step toward the development of nanoparticle-dispersed materials with optical functions and the industrial application of smart windows.

Keywords : smart window, vanadium dioxide, nanoparticle, optical simulation, flow synthesis

スマートウィンドウは、夏の遮熱と冬の採熱を両立する対応すること省エネルギー技術として着目されている。本報告では、樹脂分散させた単斜晶二酸化バナジウム ($\text{VO}_2(\text{M})$) ナノ粒子の金属-絶縁体相転移による赤外サーモクロミズムを利用したスマートウィンドウ材料の開発について紹介する。

優れた光学特性を持つ二酸化バナジウムナノ粒子コンポジットフィルムの開発を目指し、ナノ粒子の分散に関する光学特性の予測と、ナノ粒子の高速製造における結

晶相と形態の制御という、2つの技術構築に取り組んだ。

まず、ナノ粒子分散材料の光学特性を予測するために、マルチスケール光学計算フレームワークを整備した。このフレームワークは、第一原理計算¹⁾、電磁光学計算²⁾、理論幾何学領域方程式を統合したものである。計算された誘電関数と化学ドーピングによる結晶歪みは、実験データと比較することによって計算の妥当性を確認した。

次に、VO₂(M) ナノ粒子の合成には、連続水熱フロー合成法 (CHFS 法)³⁾を用いた。この方式は、CHFS のフローリアクター内で前駆体懸濁液を超臨界水と混合することで、急速・高温加熱を可能とし、VO₂(M) の結晶化時間を数時間から数秒に大幅に短縮した⁴⁾。また、この方式では、均一なサイズをもつ粒子 (< 30nm) や化学ドーピングによる混晶が形成された。

本開発プロセスに則り試作した VO₂(M)ナノ粒子コンポジットフィルムは、高い可視光透過率と大きな赤外サーモクロミズムを示した。これは、結晶性ナノ粒子の粒子サイズが小さく、ポリマーマトリックス内での凝集が抑制されていることに起因すると考えられる。本研究は、光学機能を有するナノ粒子分散材料の開発や、スマートウインドウの産業応用に向けた重要な一歩となることが期待される。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機(NEDO)の委託業務(JPNP16010)の結果得られたものです。プロジェクトの成果を活かして2022年4月に「データ駆動型材料設計技術利用推進コンソーシアム」が、設立されており⁵⁾、データ駆動型材料開発」の入り口・情報交流の場・業界全体の技術力向上への貢献が期待されています。

文献

- 1) A. Varadwaj and T. Miyake, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202200171.
- 2) 松井 正冬, 中村 恒夫, 第13回, 分子科学討論会 **2019**.
- 3) D. Malarda *et al.*, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 17, 11125-11238.
- 4) S. Yamamoto and M. Fuji, *8th Asian Particle Technology Symposium APT2021* **2021**.
- 5) <https://unit.aist.go.jp/cd-fmat/ja/c-dmd/index.html>

計算化学的手法のソフトクリスタルへの応用

(コンフレックス株式会社) ○中山 尚史

Application of Computational Chemistry for Soft Crystals (*CONFLEX Corporation*) ○
Naofumi Nakayama

In this presentation, I introduce the computational chemical researches for Soft Crystals which are categorized by three divisions: 1) construction of force field parameters of metal and ligand for reproducing molecular crystal structures, 2) stability analysis for crystal structure by molecular crystal calculation, and 3) analysis for the behavior of molecules in crystal by quantum chemistry calculation.

Keywords : *Classical Force Field; Quantum Chemistry; Molecular Crystal; Metal-Organic Complexes; Crystal Structure Optimization*

外部からの刺激により発光や光学特性等が容易に変化する、「ソフトクリスタル」と総称される分子性結晶において、分子構造・結晶構造の性質を原子・分子レベルで明らかにすることは、新しい機能を持つ物質を設計する上で極めて重要である。本発表では、「ソフトクリスタル」の性質を示す分子および分子性結晶について、計算化学的手法により解析した研究事例[1]を、3つの領域に分けて紹介する。

○有機金属錯体用の分子力場の構築と結晶構造の再現

金イソシアニド錯体 (Figure 1 左) とランタニド錯体 (Figure 1 中央) では、中心金属の力場パラメーターを新たに構築するとともに、配位子のパラメーターも一部改良することで、複数の結晶構造を再現することに成功した[2,3]。またニッケル-キノノイド錯体 (Figure 1 右) では、ニッケル原子とその周辺のパラメーターを修正し、構造未知の系について結晶構造探索を行い、実験データに対応した構造を得ることができた[4]。

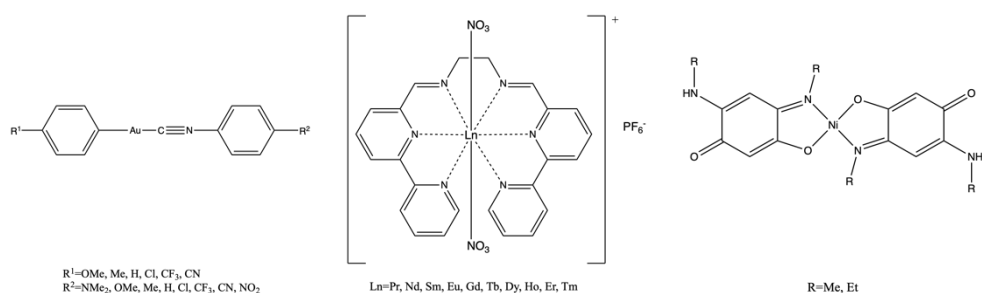


Figure 1: 金イソシアニド錯体 (左)、ランタニド錯体 (中央)、ニッケル-キノノイド錯体 (右) の構造式

○既存の力場パラメーターを用いた結晶計算によるエネルギー解析

サーモサリエントを示す環状ジシラン分子 (Figure 2 左)、および第二次高調波発生 (SHG) を示すジシラン分子 (Figure 2 右) について、前者は転移前後の結晶構造[5]、後者は SHG 活性・不活性を示す多形構造[6]の安定性をそれぞれ解析した。

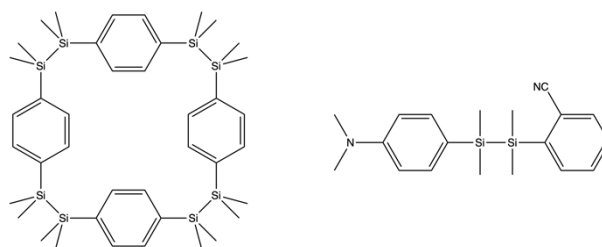


Figure 2: 環状ジシラン化合物（左）およびジシラン分子（右）

○結晶中の分子の挙動に関する量子化学計算によるエネルギー解析

テルビウム錯体のポリマー化 (Figure 3 上) に重要なピリジンの配位[7]、および 9,10-ジフェニルアントラセンペルオキシドの結晶中での化学発光 (Figure 3 下) [8]について、量子化学計算を用いて解析した。

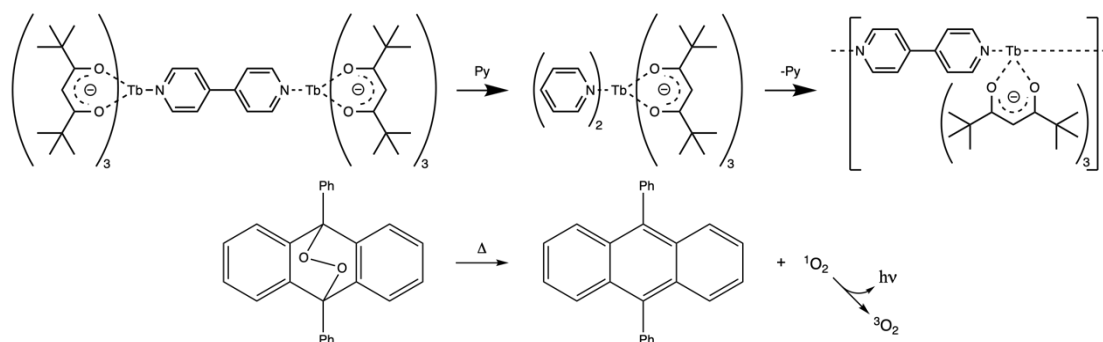


Figure 3: テルビウム錯体のポリマー化（上段）と 9,10-ジフェニルアントラセンペルオキシドの化学発光反応（下段）

本研究は、JSPS 科研費 JP17H06373, JP 21K05105 の助成を受けて行っている。

- 1) N. Nakayama, H. Goto, In *Soft Crystals Flexible Response Systems with High Structural Order*, Chapter 10 (Eds.: M. Kato, K. Ishii), Springer Nature Singapore, **2023**, pp. 179-208.
- 2) N. Nakayama, S. Obata, Y. Hori, H. Goto, T. Seki, H. Ito, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **2018**, *17*, 155.
- 3) N. Nakayama, M. Hijikata, H. Ohmagari, H. Tanaka, Y. Inazuka, D. Saito, S. Obata, K. Ohta, M. Kato, H. Goto, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 2973.
- 4) K. Nomiya, N. Nakatani, N. Nakayama, H. Goto, M. Nakagaki, S. Sakaki, M. Yoshida, M. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **2022**, *126*, 7687.
- 5) K. Omoto, T. Nakae, M. Nishio, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori, T. Mashimo, T. Seki, H. Ito, K. Nakamura, N. Kobayashi, N. Nakayama, H. Goto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 12651.
- 6) M. Nishio, M. Shimada, K. Omoto, T. Nakae, H. Maeda, M. Miyachi, Y. Yamanoi, E. Nishibori, N. Nakayama, H. Goto, T. Matsushita, T. Kondo, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 17450.
- 7) P. P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, H. Oyama, K. Imaeda, N. Nakayama, K. Fushimi, H. Uekusa, K. Ueno, H. Goto, Y. Hasegawa, *Nature Comm.*, **2022**, *13*, 3660.
- 8) N. Yamasaki, C. Matsushashi, H. Oyama, H. Uekusa, J. Morikawa, M. Ryu, T. Tsujii, N. Nakayama, S. Obata, H. Goto, S. Maki, T. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, *96*, 793.