

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルが切り拓く革新的技術開発

📅 2025年3月28日(金) 15:55 ~ 17:15 🏢 [E]F401(第2学舎 4号館 [4階] F401)

[[E]F401-3vn] フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルが切り拓く革新的技術開発

座長、シンポジウム関係者：大旗 英樹、長谷川 美貴

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、特定の強い刺激によって突如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。その結晶内分子構造・配列だけでなく、結晶の形を変形させることで、光学特性が変わることもわかってきています。一方、結晶の形やその並びを制御するエンジニアリングは、メタマテリアルとしての応用が期待できます。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やメタマテリアルを基盤とした応用研究を聞いているアカデミア・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。

本セッションは**午後、夕刻**に実施されます。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

🎤 日本語 🎤 基調講演

15:55 ~ 16:45

[[E]F401-3vn-01]

金属および半導体ナノ粒子の光造形とその応用

○立間 徹¹ (1. 東大)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

16:45 ~ 17:15

[[E]F401-3vn-02]

分子間相互作用の設計に基づく刺激応答性フレキシブル白金(II)錯体の開発

○吉田 将己^{1,2} (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

金属および半導体ナノ粒子の光造形とその応用

(東大生研) ○立間 徹

Photonic Shaping and Applications of Metal and Semiconductor Nanoparticles (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Tetsu Tatsuma

Various nanomaterials and nanodevices exhibit functionalities when they interact with light. Such materials and devices are fabricated by top-down methods such as electron beam lithography or bottom-up methods such as chemical synthesis using templates, both of which have some advantages and drawbacks. We have been developing new methods to fabricate such nanomaterials by taking advantage of photoelectrochemical reactions based on optical near field generated by localized surface plasmon resonance (LSPR). Since the methods are based on interaction between light and matter, it is expected to allow metamaterials and metasurfaces for light manipulation to be fabricated at low cost over large areas.

The reactions involved in the nanofabrication processes are based on plasmon-induced charge separation (PICS, Figure 1a),¹⁾ in which charges are separated due to LSPR. By appropriately controlling the shape of plasmonic metal nanoparticles, their surrounding environment, and the wavelength and polarization characteristics of irradiated light, resonance occurs at specific sites on the particles, generating optical near field. This allows PICS to cause dissolution^{2,3)} and deposition⁴⁾ reactions at those sites, and enables photonic nanofabrication beyond the diffraction limit. In addition to control of the particle shape (Figure 1b),²⁻⁴⁾ the position of a co-catalyst on a plasmonic photocatalyst can be tuned for controlling the photocatalytic activity.⁵⁾ In addition, chiral nanostructures are fabricated by deposition and dissolution of dielectrics^{6,7)} and metals⁸⁾ under circularly polarized light as the chiral source (Figure 1c).

Nanofabrication by near-field photocatalysis on the basis of Mie resonance of semiconductor nanoparticles is also possible (Figure 1d)⁹⁾ as well as that on the basis of LSPR of metal nanoparticles. If those techniques are applied to magnetic nanomaterials, magneto-chiral metamaterials can be fabricated, which break reciprocity of light and achieve asymmetric transmission of visible light.

Keywords: *Plasmon Resonance; Optical Near Field; Chiral Nanomaterial; Photoelectrochemistry; Metamaterial*

様々なナノ材料やナノデバイスが、光と相互作用して機能を示す。そのような材料・デバイスは、電子線リソグラフィなどのトップダウン的な手法や、テンプレートをを用いた化学合成などのボトムアップ的な手法によって作られるが、いずれも一長一短がある。我々は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) などによって生じる近接場光 (Optical Near Field) を用いた光電気化学反応により、そうしたナノ材料を作製する新たな手法を開発している。この手法は、光と物質との相互作用に基づいているため、光に作用して光を制御するメタマテリアルやメタサーフェスなどを、従来のトップダウン法よりも安価に大面積で作製できると期待される。

反応のベースとなるのは、LSPR によって電荷分離を起こすプラズモン誘起電荷分

離 (PICS) 現象である (Figure 1a)¹⁾。LSPR を示す金属ナノ粒子の形状や周囲の環境、照射する光の波長や偏光特性などを適切に制御すると、粒子の特定の部位で共鳴が起こり、近接場光が生じるため、その部位で溶解反応^{2,3)}や析出反応⁴⁾を起こすことができ、回折限界を超えた光ナノ加工が可能となる。粒子の形状制御 (Figure 1b)^{2,4)}のほか、プラズモン光触媒¹⁾の助触媒位置を調整し、その活性を制御することができる⁵⁾。また、円偏光をキラル源として用いることで、誘電体^{6,7)}や金属⁸⁾の析出や溶解により、キラルナノ構造を作製できる (Figure 1c)。

金属ナノ粒子の LSPR だけでなく、半導体ナノ粒子の Mie 共鳴を用いた近接場光触媒反応によるナノ加工も可能である (Figure 1d)⁹⁾。磁性体ナノ材料にこれらの手法を適用すれば、磁気キラルメタマテリアルも作製でき、光の相反原理を破り、可視光の非対称透過も実現できる。

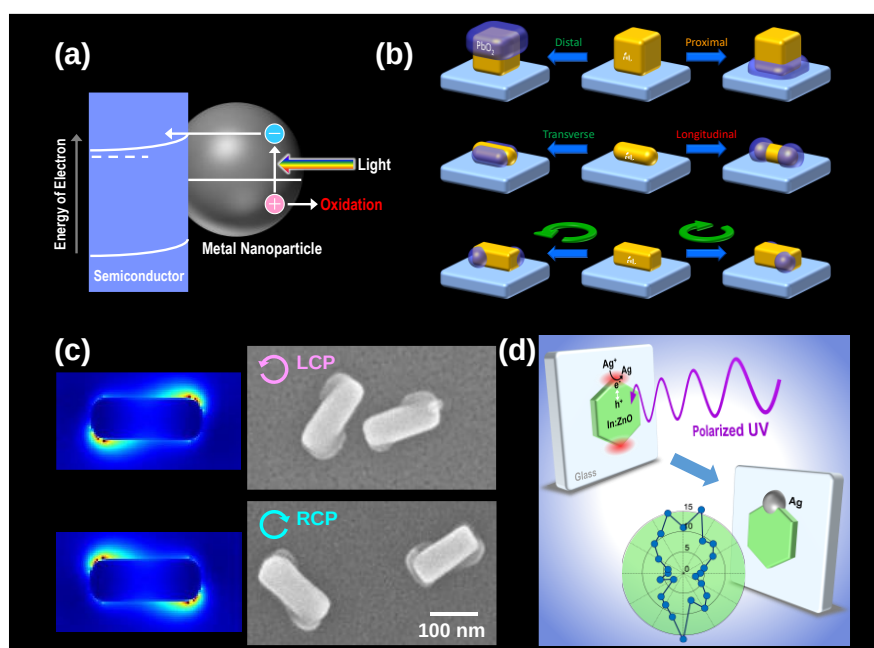


Figure 1. Photonic shaping of metal and semiconductor nanostructures. (a) PICS. (b) Plasmonic shaping based on PICS. (c) Chiral shaping. (d) Shaping based on Mie resonance.

- 1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632.
- 2) I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5418.
- 3) K. Saito, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4363.
- 4) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11741.
- 5) K. Kim, H. Nishi, and T. Tatsuma, *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 111101.
- 6) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3209.
- 7) K. Morisawa, T. Ishida, and T. Tatsuma, *ACS Nano* **2020**, *14*, 3603.
- 8) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **2023**, *123*, 061111.
- 9) Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 827.

分子間相互作用の設計に基づく刺激応答性フレキシブル白金(II)錯体の開発

(関学大生命環境¹・阪大院理²) ○吉田 将己^{1,2}

Development of Stimuli-Responsive Flexible Platinum(II) Complexes Based on Control of Intermolecular Interactions (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Masaki Yoshida^{1,2}

Pt(II) complexes have attracted considerable attention as a basis for stimuli-responsive luminescent materials because their photophysical properties can be significantly altered by changes in their assembly state. On the other hand, such stimuli-responsiveness is caused by changes in weak intermolecular interactions, which makes their strategic design difficult. In this work, I have focused on the design and control of such weak intermolecular interactions, resulting in the successful development of a group of flexible, strongly luminescent Pt(II) complexes with stimuli-responsive properties. The details will be discussed.

Keywords : Chromism; Platinum(II) Complexes; Intermolecular Interactions; Luminescence; Self-assembly

熱、外部電場、蒸気曝露、力学刺激などの外部刺激によって物性・機能を制御できる刺激応答性材料はスマート材料とも呼ばれ、分子スイッチやセンサー、エレクトロニックデバイスなどの幅広い分野で注目を集めている。この外部刺激応答性は、主として刺激によって分子間の水素結合や π スタッキング、金属間相互作用などが変化することで駆動する。しかし、このような分子間相互作用は非常に弱く、その自在設計は困難であることから、刺激応答材料に関する研究は未だにセレンディピティに依存している部分も多く残されている。

講演者らはこれまで、この分子間相互作用の制御方法の開拓に取り組むことで、様々な刺激応答性金属錯体の開発に成功してきた。例えば、イオン性の白金(II)錯体については、対イオンの適切な選択によって刺激応答性を制御することに着目した¹⁾。通常、対イオンは金属錯体の光学特性そのものに大きな影響を与えない。しかし、講演者は対イオンが創り出す環境を利用することで錯体間の相互作用を制御し、目的に応じた様々な刺激応答性や物性を金属錯体に付与することに成功してきた(図1)。

【凍ったり融けたりする発光スイッチ材料】

講演者らは最近、室温で安定な過冷却イオン液体状態をとる一方で、力学刺激で速やかに結晶化し強発光化する白金(II)錯塩の合成に成功した。具体的には、アニオン性の白金(II)錯体に対して trihexyltetradecylphosphonium ($P_{6,6,6,14}$) イオンを導入した

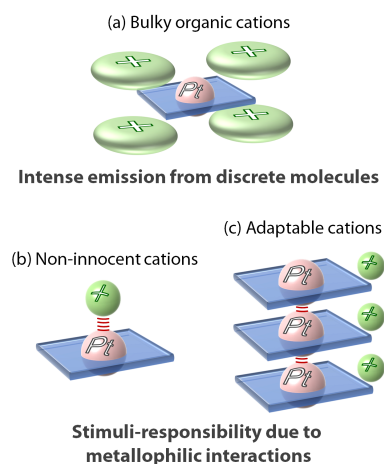


図1. 対イオンによる応答性制御

($P_{6,6,6,14}$)[PtCl₂(ppy)] (図 2(a); ppy = 2-phenylpyridinate) が室温において結晶状態と過冷却液体状態との双安定性を発現するとともに、それに連動し発光の ON/OFF スwitchング特性を示すことを見出した。

($P_{6,6,6,14}$)[PtCl₂(ppy)]の結晶状態および過冷却液体状態における発光スペクトルを図 2(b)に示す。
($P_{6,6,6,14}$)[PtCl₂(ppy)]は結晶状態においては $^3\pi\pi^*$ 発光に帰属される明るい緑色発光 ($\Phi = 0.40$) を示したが、これを加熱後放冷して過冷却液体状態にすることで、その発光は完全に消失した。一方、この液体は過冷却状態であることから、引っかかりなどの機械的刺激に応答して速やかに結晶化するとともに、劇的な発光強度の増強を示した。これらの特性を活用することで、室温において機械的刺激を発光で可視化する液体状薄膜の作成に成功した²⁾。

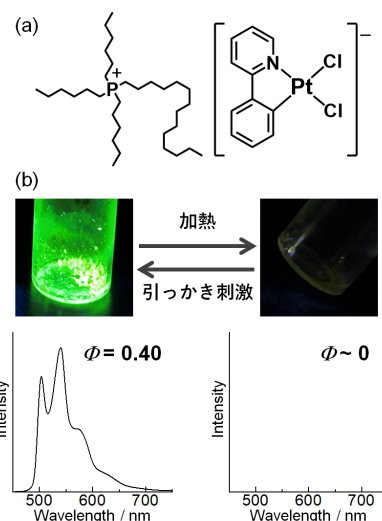


図 2. ($P_{6,6,6,14}$)[PtCl₂(ppy)]の(a) 分子構造および(b)発光変化

【白金(II)錯体のサーモクロミズムの起源】

一次元積層構造をもつ白金(II)錯体結晶は、その発光波長が温度によって変化する「サーモクロミック発光」を示すことが知られているが、その詳細は不明な点も多く残されている。講演者らは、結晶学的に同形の白金(II)錯塩 **Pt-dFppy** およびパラジウム(II)錯塩 **Pd-dFppy** の発光挙動について詳細に検討を行った (図 3)。その結果、**Pt-dFppy** の発光は冷却に伴い約 100 nm にもおよぶ大きな長波長シフトを示したのに対し、**Pd-dFppy** の発光波長は温度によってほとんどシフトしなかった。種々の発光分光測定との比較より、この温度応答性の違いは励起状態における金属間相互作用を介した励起多量体間の熱平衡に由来することが示唆された³⁾。

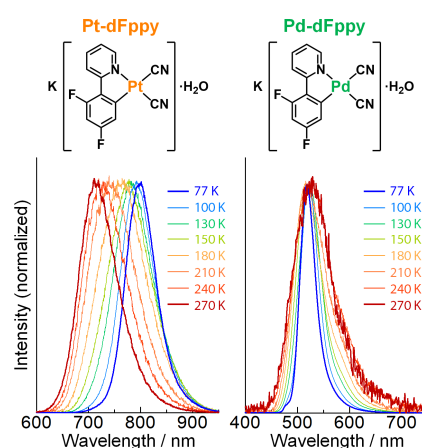


図 3. **Pt-dFppy** および **Pd-dFppy** の発光の温度依存性

1) (a) M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 355, 101; (b) M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 408, 213194; (c) M. Kato, M. Yoshida, Y. Sun, A. Kobayashi, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2022**, 51, 100477.

2) M. Yoshida, V. Sääsk, D. Saito, N. Yoshimura, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, K. Pöhäko-Esko, A. Kobayashi, M. Kato, *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 10, 2102614.

3) T. Saito, M. Yoshida, K. Segawa, D. Saito, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, N. M. Lakshan, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Sci.*, **2024**, 15, 14497–14505.