

SDGs 実現に向けた高機能性薄膜・結晶の開発とその機能発現機構の解明

研究代表者 朝日 透
(先進理工学部 生命医科学科 教授)

1. 研究課題

デジタル・トランスフォーメーション (DX) を牽引し、身近な生活の質の向上に不可欠となっている薄膜や結晶の高機能性材料の開発とその機能の発現機構の解明に取り組むことにより、SDGs 実現に向けた課題の解決に資する物質科学の研究を実施する。

2. 主な研究成果

2.1 ナノポーラス薄膜研究

細孔径が数十ナノメートルの多孔質構造を有するメソポーラス金薄膜を活用した化学センサの開発とそのバイオ・メディカル分野への応用を視野に、生命現象に係わる重要な化学物質 (特に、病気の原因となる物質や病気になったら出現する物質など) を測定・検出するデバイスの創製に向け、研究を進めている。2022 年度は、以下の 2 つのテーマを中心に研究を進めてきた。

2.1-1 メソポーラス金薄膜のキラルセンサへの応用

キラリティを有する生理活性物質はエナンチオマー間で薬理作用が異なることがあるため、分子のキラリティを識別するセンサにはバイオ・メディカル分野でのさまざまな用途が期待される。本研究では、メソポーラス膜の形成過程にキラルな有機化合物を添加することにより、膜表面構造へのキラリティの付与を試みる。メソポーラス金薄膜ではレーザー光の照射により表面近傍の分子から極めて強いラマン散乱光が観測されることから、形成された異方性を有する金薄膜を基板とし、キラリティを有する分析物をマウントした試料における表面増強ラマン散乱光強度のエナンチオマー間の差を評価することで、当該キラル薄膜のキラルセンサへの応用の可能性を検証する。2022 年度は、キラルなアミノ酸を添加剤として、Si 基板もしくは ITO 基板上に形成されるメソポーラス金薄膜にキラリティを付与することに成功した。

2.1-2 メソポーラス金薄膜のマイクロ RNA センサへの応用

マイクロ RNA (miRNA) は、ヒトをはじめとする真核生物における遺伝子から転写された mRNA の分解によるタンパク質発現の調節合成の阻害に関わっているため、複雑な遺伝子調節ネットワークを理解する上で重要であり、さらに特定の型のがんやがんの特定のステージにおいて特異的な発現様式を示すことから、体液中を循環する miRNA の検出と定量は疾病の早期診断や進行度合いの評価につながる。高い比表面積を有するメソポーラス膜は高感度検出に有用なため、本研究では、検出したい miRNA と相補的な塩基配列を持つオリゴヌクレオチドを捕捉プローブとして当該膜表面に導入することで、高感度かつ高選択性を有するセンサ検出部の開発を目指す。当該膜を電極とした電気化学測定系において、対象 miRNA と電極表面の捕捉プローブとの結合は、例えば電位規制下での電流応答の変化として観測されるため、異なる miRNA に対する応答の特異性や応答量の対象 miRNA 濃度への依存性を検証することにより、疾患診断のバイオマーカーや予後マーカーと

して期待される miRNA のセンサへの応用の可能性が評価されるとともに、捕捉プローブや電極構造の最適化も図られる。2022 年度は、メソポーラス金薄膜表面への捕捉プローブの導入に関する基礎検討を行うとともに、相補的な miRNA に対する特異的な応答が観察されることを確認した。

2.2 有機結晶の光熱駆動固有振動による高速アクチュエーション

光や熱のエネルギーを動きに変換する有機材料である「メカニカル結晶」はソフトロボットへの応用が期待されており、これまで光異性化や相転移^[3]に基づいて開発された。しかしこのような結晶は数が限られており、特に光異性化は動きが遅い、厚い結晶は屈曲しない、などの難点があった。私たちは 2020 年、厚い結晶が光熱効果で高速屈曲することを初めて発見した。その後、光熱屈曲の機構を熱伝導に基づく屈曲シミュレーションにより実証できた。光熱効果は光励起状態を介して熱が発生する物質共通の現象であり、あらゆる結晶が高速で屈曲する可能性がある。この光熱屈曲を大きくするため長さ方向の熱膨張率が高い **1** 結晶(図 1a)を検討したところ期せずして、光熱屈曲に伴って高速な固有振動が起きることを初めて発見した。

棒状 **1** 結晶($6075 \times 151 \times 105 \mu\text{m}^3$, 図 1a)に紫外光(375 nm)を 100 ms 照射すると、 1.2° の光熱屈曲に伴い、 0.1° の振れ幅で 390 Hz の固有振動が生じた(図 1b)。固有振動は物体が外力印加により一定の固有振動数で振動する現象である。驚いたことに、固有振動数と同じ 390 Hz のパルス光を照射すると、共振で固有振動が 3.4° まで増幅された(黒, 図 1c)。光熱効果による熱が厚さ方向に伝導し、表裏面の熱膨張差が生じて光熱屈曲すると同時に、温度勾配により熱応力が結晶にかかることで固有振動が誘起されるという機構を考え、有限要素法により屈曲をシミュレーションした。その結果、実測の屈曲を再現できた(赤, 図 1c)。固有振動はあらゆる物体で生じ、すべての結晶で高速かつ高エネルギー変換効率の屈曲を創出できる。そのため、メカニカル結晶の汎用性と実用可能性を大きく拡大できる。

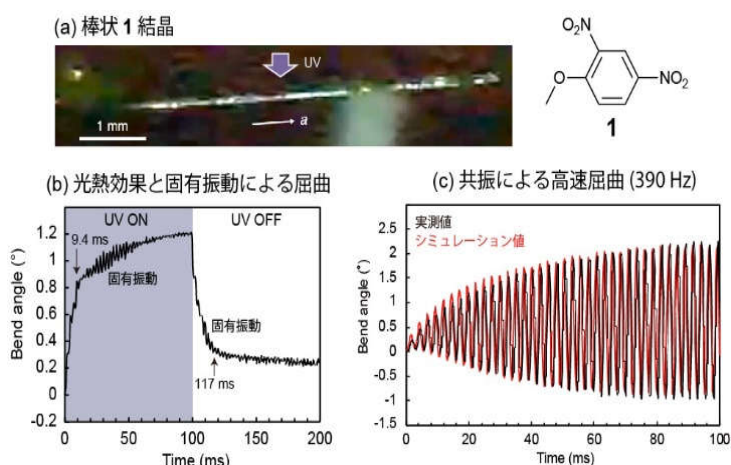


図 1 棒状 **1** 結晶の光熱駆動固有振動

3. 共同研究者

柳谷 隆彦（先進理工学部 電気・情報生命工学科 教授）

中川 鉄馬（総合研究機構 グローバル科学知融合研究所 主任研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

Porous Nanoarchitectures of Nonprecious Metal Borides: From Controlled Synthesis to Heterogeneous Catalyst Applications

Yunqing Kang, Yi Tang, Liyang Zhu, Bo Jiang, Xingtao Xu, Olga Guselnikova, Hexing Li, Toru Asahi, and Yusuke Yamauchi ACS Catal. 2022, 12, 14773–14793. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03480>

Tuning iron spin states in single-atom nanozymes enables efficient peroxidase mimicking
Xiaoqian Wei‡, Shaojia Song‡, Weiyu Song, Yating Wen, Weiqing Xu, Yifeng Chen, Zhichao Wu, Ying Qin, Lei Jiao, Yu Wu, Meng Sha, Jiajia Huang, Xiaoli Cai, Lirong Zheng, Liuyong Hu, Wenling Gu, Miharu Eguchi, Toru Asahi, Yusuke Yamauchi, Chengzhou Zhu, *Chem. Sci.* 2022, 13, 13574. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2sc05679h> ‡ : These authors contributed equally to this work.

Photo-conversion of self-assembled structures into continuous covalent structures via [2 + 2]-cycloaddition reactions.

Moeka Inada, Akihiro Udagawa, Sota Sato, Toru Asahi, Kei Saito, *Photochem Photobiol Sci* 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00286-0>

Crystal Actuation Switching by Crystal Thickness and Light Wavelength

Shodai Hasebe, Yuki Hagiwara, Kazuya Hirata, Toru Asahi, Hideko Koshima, *Mater. Adv.* 2022, 3, 7098–7106.

Soft Template-Based Synthesis of Mesoporous Phosphorus- and Boron-Codoped NiFe-Based Alloys for Efficient Oxygen Evolution Reaction

Yunqing Kang, Yanna Guo, Jingjing Zhao, Bo Jiang, Jingru Guo, Yi Tang, Hexing Li, Victor Malgras, Mohammed A. Amin, Hiroki Nara, Yoshiyuki Sugahara, Yusuke Yamauchi, Toru Asahi, *small* 2022, 18, 2203411.

Flexible organic crystals. Understanding the tractable co-existence of elastic and plastic bending
Indira S. Divya, Saravanan Kandasamy, Shodai Hasebe, Toshiyuki Sasaki, Hideko Koshima, Krzysztof Woźniak, Sunil Varughese, *Chem. Sci.*, 13, 8989-9003 (2022).

DOI:<https://doi.org/10.1039/D2SC02969C>

New Trends in Nanoarchitected SERS Substrates: Nanospaces, 2D Materials, and Organic Heterostructures

Olga Guselnikova, Hyunsoo Lim, Hyun-Jong Kim, Sung Hyun Kim, Alina Gorbunova, Miharu Eguchi, Pavel Postnikov, Takuya Nakanishi, Toru Asahi, Jongbeom Na, Yusuke Yamauchi, *small* 2022, 18, 2107182.

Metal–Organic Framework-Derived Graphene Mesh: a Robust Scaffold for Highly Exposed Fe–N₄ Active Sites toward an Excellent Oxygen Reduction Catalyst in Acid Media

Jingjing Li, Wei Xia, Jing Tang, Yong Gao, Cheng Jiang, Yining Jia, Tao Chen, Zhufeng Hou, Ruijuan Qi, Dong Jiang, Toru Asahi, Xingtao Xu, Tao Wang, Jianping He, and Yusuke Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 9280–9291.

Single-crystal structure analysis of non-deuterated triglycine sulfate by neutron diffraction at

20 and 298 K: a new disorder model for the 298 K structure

Yukana Terasawa, Takashi Ohhara, Sota Sato, Satoshi Yoshida, Toru Asahi, *Acta. Cryst.* (2022). E78, 306-312

Microwave One-pot Synthesis of CNTs-Supported Amorphous Ni-P Alloy Nanoparticles with Enhanced Hydrogenation Performance

Yunqing Kang, Haoran Du, Bo Jiang, Hui Li, Yanna Guo, Mohammed A. Amin, Yoshiyuki Sugahara, Toru Asahi, Hexing Li, Yusuke Yamauchi, *J. Mater. Chem. A* 2022, 10, 6560-6568

Direct feature extraction from two-dimensional X-ray diffraction images of semiconductor thin films for fabrication analysis

Akihiro Yamashita, Takahiro Nagata, Shinjiro Yagyu, Toru Asahi, Toyohiro Chikyow, *Sci. Tech. Adv. Mater.* 2 (2022) 25

Polymorph-Derived Diversification of Crystal Actuation by Photoisomerization and the Photothermal Effect

Shodai Hasebe, Yuki Hagiwara, Kyoko Takechi, Tetsuro Katayama, Akihiro Furube, Toru Asahi, Hideko Koshima, *Chem. Mater.* 2022, 34, 1315–1324.

Superelasticity of a photo-actuating chiral salicylideneamine crystal

Takuya Taniguchi, Kazuki Ishizaki, Daisuke Takagi, Kazuki Nishimura, Hiroki Shigemune, Masahiro Kuramochi, Yuji C. Sasaki, Hideko Koshima, Toru Asahi, *Commun. Chem.* 5, 4 (2022).

4.2 総説・著書

Toru Asahi, Masahito Tanaka, Kenta Nakagawa, Yukana Terasawa, Kazuhiko Ishikawa, Akifumi Takanabe, Hideko Koshima and Bart Kahr, "Crystal Growth - Technologies and Applications" Chapter. *Chiroptical Studies on Anisotropic Condensed Matter: Principle and Recent Applications of the Generalized-High Accuracy Universal Polarimeter*, December 2022 IntechOpen

4.3 招待講演

Toru Asahi, Mizuki Kira, Kenta Nakagawa, Yuta Shiga, Koichi Tsutao, Kun Zhang, Yukana Terasawa, Sota Sato, Satoshi Yoshida, Norio Shibata, "Optical study of thalidomide crystals using the Generalized-High Accuracy Universal Polarimeter", 18th International Conference on Chiroptical Spectroscopy (CD 2022), New York University, New York, July 26, 2022

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

国際会議組織委員 Chirality2022, July 2022, Chicago

5. 研究活動の課題と展望

2023 年度も引き続き、2022 年度まで研究を進めてきたメソポーラス Au 膜の化学・バイオメディカルセンサ応用を中心に、生命現象に係わる重要な化学物質をセンシングするデバイスの創製に向け、上記物質のうち代表的なものに関し電気化学的センシングや光学測定によるセンシングを実証する。