

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。2023年度は、化学センサの一例として、キラルセンサの開発を進展させた。2023年度中に、メソポーラス金薄膜上に、キラルな構造を有する金ナノ粒子を電解析出することにより、キラル光学的性質である円二色性や光学活性を示す金薄膜を作製することに成功した。

2.2 負から正への特異な熱膨張変化を示す有機結晶：メカニズムと多段階光屈曲への寄与

光を当てると屈曲などの巨視的な動きを示すフォトメカニカル結晶は学術的に興味深いのみならず、光エネルギーを直接動きに変換できるため、アクチュエータやソフトロボットなどへの応用が期待されている^[1,2]。我々の研究グループはこの十数年間、光異性化や光熱効果に基づき様々なフォトメカニカル結晶を開発してきた^[1-3]。ごく最近メタ位にニトロ基を導入したサリチリデンアニリン誘導体の厚い enol 体結晶 (enol-1、図 1a) に紫外光を照射すると、光異性化と光熱効果の単純な組み合わせでは説明できない多段階屈曲を示すことを発見した (図 1b)。異なる温度での単結晶 X 線構造解析の結果、*a* 軸方向の熱膨張が 30℃で負から正に変化しており (図 1c)、この特異な熱膨張変化が多段階屈曲に寄与していた^[4]。

メタノール溶液からの再結晶で板状 enol-1 結晶が容易に得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、既報^[3]同様に空間群は *P*-1、結晶の長さ方向は *a* 軸と並

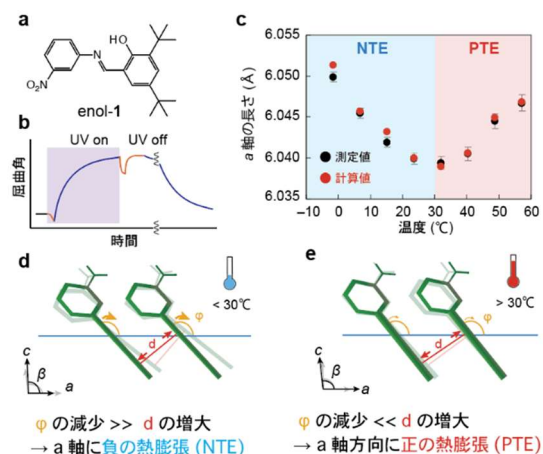


図 1 (a) enol-1 の分子構造 (b) 厚い enol-1 結晶の紫外光照射による多段階屈曲 (c) *a* 軸の長さの温度依存性 (d, e) *a* 軸に沿った (d) 低温での NTE と (e) 高温での PTE の機構

行であった。温度ごとの格子定数測定の結果 a 軸は 30°Cまでは加熱に伴い収縮する負の熱膨張 (NTE) を示した一方、30°C以上では膨張する正の熱膨張 (PTE) を示した (図 1c)。熱分析の結果 30°C付近で熱相転移は見られなかった。この熱膨張変化の原因解明のため温度ごとの分子構造を詳細に調べたところ、(i) 分子の傾き角 φ (ii) 分子面と分子面の距離 d 、2 つの要素が寄与していた (図 1d,e)。30°C以下の低温では φ の減少が d の増大を上回り NTE を示した一方で (図 1d)、30°C以上の高温では d の増大が φ の減少を上回り PTE に転じていた (図 1e)。厚い (>100 μm) enol-1 結晶に紫外光を照射すると、光熱効果によって誘起される NTE と PTE、光異性化が組み合わさった多段階屈曲を示した。熱相転移によらず NTE から PTE の変化を示す有機結晶の報告は本研究が初である^[4]。

文献

- [1] H. Koshima (ed) Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics. (Wiley-VCH, Weinheim, 2020).
- [2] H. Koshima, S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Asahi, Mechanically Responsive Organic Crystals by Light. *Isr. J. Chem.* **61**, 1–15 (2021).
- [3] H. Koshima, K. Takechi, H. Uchimoto, M. Shiro, D. Hashizume, Photomechanical bending of salicylideneaniline crystals. *Chem. Commun.* **47**, 11423–11425 (2011).
- [4] S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Ueno, T. Asahi, H. Koshima, Negative to positive axial thermal expansion switching of an organic crystal: contribution to multistep photoactuation, *Chem. Sci.* **15**, 1088–1097 (2024).

2.3 有機結晶へのマテリアルズインフォマティクス応用

2.3.1 類似分子からなるキラル結晶とラセミ結晶の結晶構造と力学特性の比較

近年、キラル結晶やラセミ結晶が示す特異な性質が注目されている。特異な性質として、ラセミ結晶の方がキラル結晶より高密度になりやすい Wallach 則が挙げられる。キラル結晶とラセミ結晶の結晶構造や物性の違いを明らかにすることは、結晶構造や物性を説明する機構を解明するために極めて重要である。特に、弾性率や硬度などの力学特性は、分子結晶の性能において重要である。キラル結晶やラセミ結晶は、構造が類似している場合には、物性を評価するための比較対象として適している。しかし、キラル結晶やラセミ結晶の力学的な相違は、十分に詳しく調べられていない。このような知見の不足は、分子間相互作用や結晶構造の微妙な違いによる力学的特性への影響を理解する妨げとなる。われわれは、2 つの類似分子のキラル結晶とラセミ結晶の構造と力学的差異について報告した (図 1 a, b)。

2 つの類似分子の分子構造と結晶構造の類似性を既知のキラル-ラセミ結晶ペアとのデータ科学を用いた比較によって検証した。まず、キラル結晶とラセミ結晶の両方の報告のある分子をケンブリッジ結晶構造データベース CSD から取得した。取得した分子と、今回注目した 2 分子の構造を分子記述子で表現し、分子間の類似度を比較した (図 1 c)。すると、今回注目した 2 分子が最も類似しているとわかった。類似していることが確認した後に、それぞれの分子からなるキラル結晶とラセミ結晶を作製した。計 4 種類の結晶の作製後、SOAP カーネルと呼ばれる記述子を用いて結晶構造をベクトル表記し、CSD から得られたキラル-ラセミ結晶ペアと結

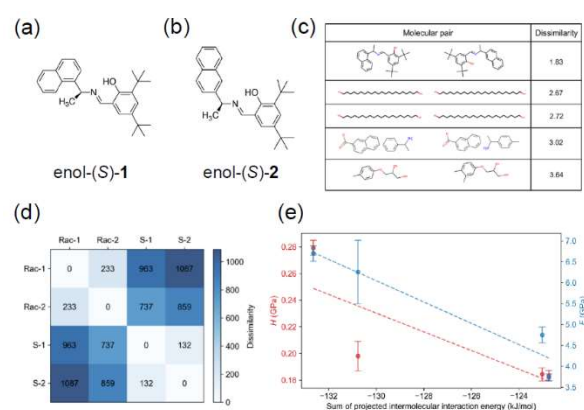


図 1. (a) Enol-(S)-1, (b) Enol-(S)-2, (c) 分子構造の類似度, (d) 結晶構造の類似度, (e) ヤング率や硬度に対する分子間相互作用エネルギー

晶構造の類似度を比較した(図 1 d)。その結果、作製した計 4 種類の結晶が上位 5%の類似度であり、今回用いる分子と結晶は類似性が高く、物性の違いを議論する対象として適していることが確認できた。その後、4 種類の結晶のヤング率や硬度を測定した。キラル結晶よりもラセミ結晶の方が大きな値を示し、これは負荷方向に投影された分子間相互作用エネルギーの大小関係と一致した (図 1 e)。結晶の弾性挙動には熱応答が重要な役割を果たしており、[001]方向に沿った相互作用エネルギーの温度依存性は、4 つの結晶すべてにおいて格子ダイナミクスの温度依存性と一致することもわかった^[1]。

文献

[1] Kazuki Ishizaki, Daisuke Takagi, Toru Asahi, Masahiro Kuramochi, Takuya Taniguchi, Unraveling the Structural and Property Differences between Highly Similar Chiral and Racemic Crystals Composed of Analogous Molecules, *Cryst. Growth Des.* **23**, 5330–5337 (2023).

2.3.2 機械学習で有機固体の相転移を起こす分子をスクリーニングする手法を開発

構造相転移はある結晶構造が別の結晶構造に変化する現象であり、温度や圧力の変化により引き起こされる^[1]。この現象は有機固体材料の機能創出に関与しており、発見の過程は通常、手当たり次第に結晶を作製しては熱分析を行い、構造相転移を発見する。一方で、アプローチとして、従来は量子化学計算や分子動力学シミュレーションによる相転移計算が取り組まれてきました。しかし、有機固体は単位格子内の原子数が無機材料に比べて多く、計算コストや計算精度の問題から、多数のデータをスクリーニングすることには不向きでした。私たちは 2023 年に、分子記述子を用いて機械学習を行い、構造相転移の発現しやすさを予測した (図 1a)。分子記述子を用いることでシンプルな問題設定となり、計算コストは低くなることが想定される。

構造相転移が報告されている有機固体データを文献から独自にまとめ、相転移の報告がないデータはケンブリッジ結晶構造データベース CSD から取得した。構築したデータセットを用いて、構造相転移の発現可能性を予測する機械学習モデルを構築した。この機械学習モデルに約 18 万個の分子データを入力すると、構造相転移が発現する確率が高い分子として 113 個の分子を抽出することが可能となった。このうち、9 個の分子については文献および実験で構造相転移の発現を確認することができた (図 1b)。さらに、分子記述子を使った回帰分析から、分子構造と転移温度とは関係性があることが分かりました (図 1c)。結晶構造の情報がなくとも分子構造だけで相転移温度を予測できることは新しい知見と言える。

構造相転移は蓄熱材料、強誘電材料、アクチュエータ材料などで重要な現象であるため、本研究で開発した機械学習手法は、機能性有機固体の分子スクリーニングに有効だと期待できる。また、分子構造と転移温度には関係性があることが判明したため、回帰モデルを使って分子構造から転移温度を予測できるようになり、所望の温度で構造相転移する材料を開発できる可能性もある^[2]。

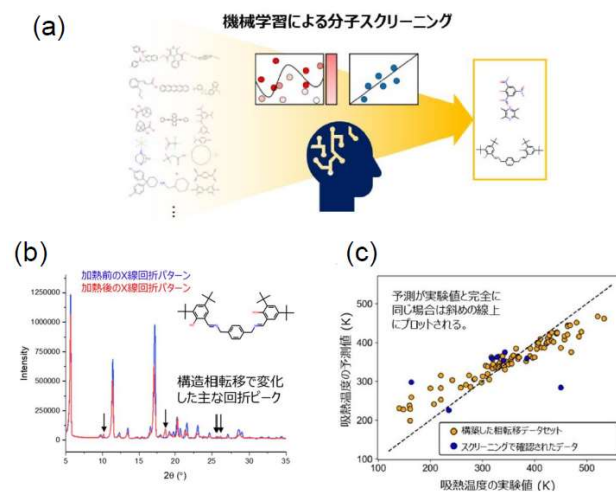


図 2. (a) 多数の分子から構造相転移を起こす分子を抽出する概念図, (b) 本研究で発見した新しい構造相転移, (c) 吸熱温度の回帰分析における実験値と予測値の散布図

文献

- [1] T. Taniguchi, H. Sugiyama, H. Uekusa, M. Shiro, T. Asahi, H. Koshima, Walking and rolling of crystals induced thermally by phase transition. *Nat. Commun.* **9**, 538 (2018).
[2] Daisuke Takagi, Kazuki Ishizaki, Toru Asahi, Takuya Taniguchi, Molecular screening for solid–solid phase transitions by machine learning, *Digital Discovery*, **2**, 1126 (2023).

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

Azhar Alowasheer, Nagy L. Torad, Toru Asahi, Saad M. Alshehri, Tansir Ahamad, Yoshio Bando, Miharu Eguchi, Yusuke Yamauchi, Yukana Terasawa, and Minsu Han, Synthesis of millimeter-scale ZIF-8 single crystals and their reversible crystal structure changes, *Science and Technology of Advanced Materials*, **25**(1), 2292485 (2024).

Takuya Taniguchi, Mayuko Hosokawa, and Toru Asahi, Graph Comparison of Molecular Crystals in Band Gap Prediction Using Neural Networks, *ACS Omega*, **8**(42), 39481–39489 (2023).

Yunqing Kang, Ovidiu Cretu, Jun Kikkawa, Koji Kimoto, Hiroki Nara, Asep Sugih Nugraha, Hiroki Kawamoto, Miharu Eguchi, Ting Liao, Ziqi Sun, Toru Asahi & Yusuke Yamauchi, Mesoporous multimetallic nanospheres with exposed highly entropic alloy sites, *Nat. Commun.*, **14**, 4182 (2023).

Yingji Zhao, Hiroki Nara, Dong Jiang, Toru Asahi, Sameh M. Osman, Jeonghun Kim, Jing Tang, Yusuke Yamauchi, Open-Mouthed Hollow Carbons: Systematic Studies as Cobalt- and Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *small*, 2304450 (2023).

Dong Wook Kim‡, Yuki Hagiwara‡, Shodai Hasebe, Nihal Olcay Dogan, Mingchao Zhang, Toru Asahi, Hideko Koshima and Metin Sitti, Broad-Wavelength Light-Driven High-Speed Hybrid Crystal Actuators Actuated Inside Tissue-Like Phantoms, *Adv. Funct. Mater.*, 2305916 (2023).

Daisuke Takagi, Kazuki Ishizaki, Toru Asahi and Takuya Taniguchi, Molecular screening for solid–solid phase transitions by machine learning, *Digital Discovery*, **2**, 1126-1133 (2023).

Kazuki Ishizaki, Daisuke Takagi, Toru Asahi, Masahiro Kuramochi, and Takuya Taniguchi, Unraveling the Structural and Property Differences between Highly Similar Chiral and Racemic

Crystals Composed of Analogous Molecules, *Cryst. Growth Des.*, **23**, 5330–5337 (2023).

Yukana Terasawa, Masaaki Ichiki, Toshio Kikuta, Toru Asahi,
Ferroelectric properties of triglycine sulfate crystals doped with glycine analogs, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, SG1050 (2023).

Yuki Hagiwara, Shodai Hasebe, Hiroki Fujisawa, Junko Morikawa, Toru Asahi, Hideko Koshima,
Photothermally induced natural vibration for versatile and high-speed actuation of crystals, *Nat. Commun.*, **14**, 1354 (2023).

Yunqing Kang, Mostafa Kamal Masud, Yanna Guo, Yingji Zhao, Zakia Sultana Nishat, Jingjing Zhao, Bo Jiang, Yoshiyuki Sugahara, Tanja Pejovic, Terry Morgan, Md Shahriar A. Hossain, Hexing Li, Carlos Salomon, Toru Asahi, Yusuke Yamauchi,
Au-Loaded Superparamagnetic Mesoporous Bimetallic CoFeB Nanovehicles for Sensitive Autoantibody Detection, *ACS Nano*, **17**, 3346–3357 (2023).

Moeka Inada, Tatsuhiko Horii, Toshinori Fujie, Takuya Nakanishi, Toru Asahi, Kei Saito,
Debonding-on-demand adhesives based on photo-reversible cycloaddition reactions, *Mater. Adv.*, **4**, 1289-1296 (2023).

Dong Jiang, Ran Bu, Wei Xia, Yichen Hu, Mengchen Zhou, Enqing Gao, Toru Asahi, Yusuke Yamauchi, Jing Tang,
Cobalt phthalocyanine-based conjugated polymer as efficient and exclusive electrocatalyst for CO₂ reduction to ethanol, *Materials Reports: Energy*, **3**, 100176 (2023).

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

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 Chirality2023, July 2023, Rome

5. 研究活動の課題と展望

2024 年度は 2023 年度の研究成果「ナノポーラス薄膜研究」、「負から正への特異な熱膨張変化を示す有機結晶：メカニズムと多段階光屈曲への寄与」、「有機結晶へのマテリアルズインフォマティクス応用」を基に、センサーデバイスやアクチュエータの開発に繋がる研究を推進する。