

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。2024 年度は、分子のキラリティを識別するキラルセンサへの応用を見据え、作製したメソポーラス Au 薄膜の物性及び、光学的・電気化学的なキラル識別の実証を検討した。これまでの検討の中で、キラルな有機化合物を添加した Au イオンの電解質溶液から、キラルな構造を有する Au ナノ構造をメソポーラス Au 基板上に電解析出することに成功した。この膜の円二色性を円二色性分散計により測定した所、L 体と D 体を添加した場合で、鏡像関係にあるピークを示す円二色性が観測された。より大きな円二色性を示す Au ナノ構造を得るためには、キラルな有機化合物を添加した Au イオンの電解質溶液を用いた電解析出において、温度、濃度や成膜ポテンシャルといった単純なパラメータに加え、キラルな有機化合物と Au イオンの相互作用が重要であることが示唆された。電解質溶液中におけるキラルな有機化合物と Au イオンの相互作用を評価するために、電解質溶液の UV-Vis、円二色性、NMR、XAFS スペクトル (@あいちシンクロトロン光センター) を測定した。そして、測定結果から、Au イオン-キラルな有機化合物の立体構造、キラルな有機化合物を構成する H 原子、C 原子の配置や結合状態、Au イオンの価数、配位状態や近接原子間距離に着目して解析することにより、メカニズムの理解につながった。

2.2 光で動くフォトメカニカル有機結晶の開発

光を当てると屈曲などの機械的な運動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運動エネルギーに変換できるため、光駆動アクチュエータやソフトロボットへの応用が期待されている^[1,2]。2024 年度は以下に示すように、様々な動きを示す有機フォトメカニカル結晶の開発に成功した。

2.2.1. 分子の並べ方を変えると屈曲の方向・速度・耐久性が変わる結晶

フォトメカニカル結晶の実用化にあたっては、動きの多様化や、動きと結晶構造の関係解明が必須となる。同一分子が異なる結晶構造を形成する多形結晶は、動きの多様化や、動きと結晶構造の関係を解明する理想的な系である。*m*-COOH-サリチリデンアニリンの3種類の多形結晶(α 、 β 、 γ)は構造の違いにより異なる光異性化特性を示すことが報告されている^[3]。そこで本研究ではこの3つの多形結晶を作製し、光照射時の動きを観察した。

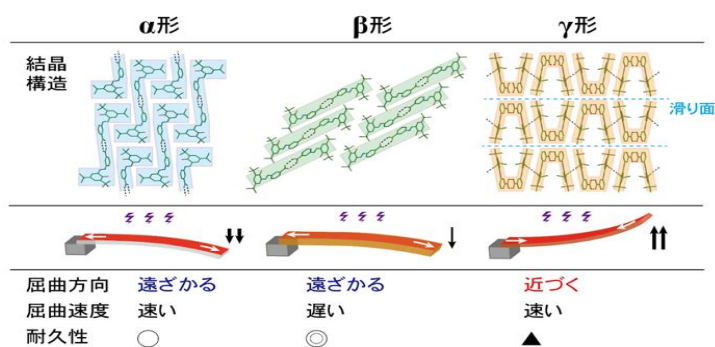


図 1 多形結晶間で異なる屈曲運動を示す *m*-COOH-サリチリデンアニリン結晶

溶液からの再結晶・昇華法により板状 α 、 β 、 γ 結晶を作製した。紫外光を当てると、 α 結晶は光から遠ざかる方向に高速で、 β 結晶は遠ざかる方向にゆっくりと、 γ 結晶は近づく方向に高速で屈曲した。また α 、 β 結晶は高い屈曲耐久性を示したが、 γ 結晶は屈曲を繰り返すにつれ徐々に変形し、動きも小さくなった。これは γ 結晶のみ分子間相互作用の弱い滑り面を有しており、結晶にひずみがかわると滑り面を介して塑性変形を示すためと考えられた。同一分子から構成される結晶でも、分子の並び方を変えるだけで屈曲の方向・速度・耐久性を調整することができた（図 1）^[4]。

2.2.2. 広域帯波長光で大きく高速で振動する有機結晶

これまで多様なフォトメカニカル有機結晶が報告されてきたが、その大部分は光異性化に基づいており、対象の結晶が限定されるほか、厚い結晶は動かせない、動きが遅いなどの欠点があった^[2]。2020 年に当研究グループは光熱効果によって結晶が高速で動く現象を発見し^[5]、屈曲機構も明らかにした^[6]。しかしながら光熱効果による屈曲は動きが小さい欠点があった^[5,6]。2023 年に当研究グループはアニソール結晶に紫外パルス光を照射すると、光熱効果により固有振動が誘起・共振され、結晶が高速で大きく屈曲する現象を初めて発見した^[7]。しかし紫外光は人体に有害であるため、応用研究や実用化にあたっては長波長の可視光や近赤外光で動く結晶が好ましい。そこで本研究では、400 nm 未満の紫外領域に加え、可視・近赤外領域に吸収をもつアントラキノン染料のソルベントグリーン 3 (SG3) 結晶^[8]に注目した。

一端を固定した針状 SG3 結晶の上面に紫外光 (375 nm) を照射すると、光熱屈曲に付随して、70 Hz の固有振動が見られた。70 Hz の紫外パ

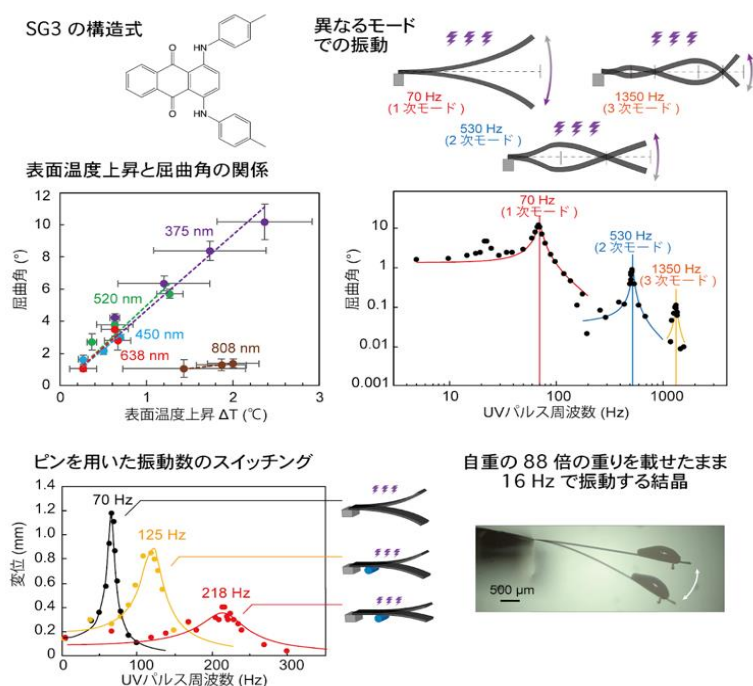


図 2 広域帯波長光で大きく高速で振動するソルベントグリーン 3 (SG3) 結晶

ルス光を照射すると共振により屈曲角が 11° まで増幅された。この屈曲は紫外光のみならず可視光、近赤外光、白色光でも誘起できた。さらに 70 Hz の 1 次の固有振動に加え、2 次 (530 Hz) と 3 次 (1350 Hz) の高次の固有振動が起きることを発見し、この高次の固有振動を共振させることで、結晶を高速で蛇行させることに成功した。また、ギターを弾くようにピンを用いた周波数のチューニングや、自身の 88 倍の重りを載せたまま振動させることもできた。10000 サイクル振動させても結晶の劣化や振動角の減少は見られず、優れた耐久性を示した (図 2)^[9]。

2.2.3. フォトメカニカル有機結晶の汎用性拡大と性能向上

光熱効果と固有振動は光を吸収する全ての結晶に起きる物理現象である。光熱共振固有振動により、光を吸収するあらゆる種類、サイズの有機結晶を様々な波長の光で動かせるようになった。屈曲性能の大幅な向上も達成し、従来の光化学反応に比べ数桁の高速化を達成した。また他の材料からなるアクチュエータと振動性能を比較すると、有機結晶はポリマーよりも高速、金属よりも大きく動く、両者のギャップを埋める性能を示す材料であることがわかった (図 3)。結論として、フォトメカニカル有機結晶の汎用性の拡大、性能の向上を実現したほか、これまで材料の候補として見落とされてきた有機結晶を、ポリマーと金属のギャップを埋める新材料として提示できた^[10]。

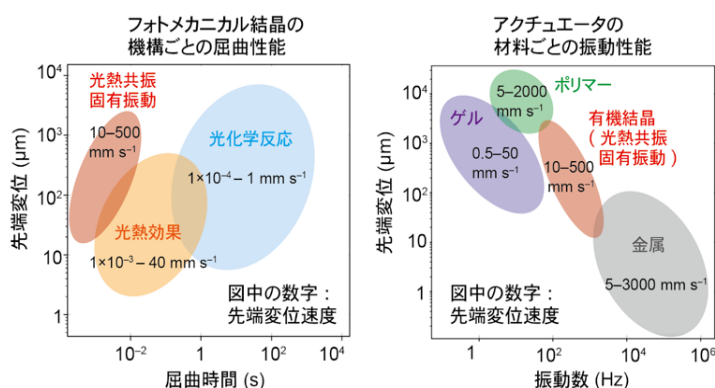


図 3 フォトメカニカル有機結晶の屈曲、振動性能

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] K. Johmoto, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, Elongated Lifetime of Unstable Colored Species by Intermolecular Hydrogen Bond Formation in Photochromic Crystals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 50–57 (2009).
- [4] S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Asahi, H. Koshima, Photomechanical motion of three polymorphic salicylideneaniline crystals with distinct bending directions, speeds, and repeatability, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **98**, uoaf032 (2025).
- [5] Y. Hagiwara, T. Taniguchi, T. Asahi, H. Koshima, Crystal actuator based on a thermal phase transition and photothermal effect, *J. Mater. Chem. C* **8**, 4876–4884 (2020).
- [6] S. Hasebe, Y. Hagiwara, J. Komiya, R. Ryu, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Katayama, D. Yamanaka, A. Furube, H. Sato, T. Asahi, H. Koshima, Photothermally Driven High-Speed Crystal Actuation and Its Simulation, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 8866–8877 (2021).
- [7] Y. Hagiwara, S. Hasebe, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Asahi, H. Koshima, Photothermally induced natural vibration for versatile and high-speed actuation of crystals, *Nat. Commun.* **14**, 1354 (2023).
- [8] T. Saito, C. Liu, V. M. Lynch, A. J. Bard, Orientational Dependence of the Color and Photoconductivity of 1,4-Di-*p*-toluidinoanthraquinone Single Crystals, *Chem. Mater.* **9**, 1318 (1997).
- [9] S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Goto, T. Ryu, T. Ehara, T. Ogawa, K. Miyata, K. Onda, R. Morioka, J. Morikawa, T. Asahi, H. Koshima *Adv. Funct. Mater.* **34**, 2410671 (2024),
- [10] S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Asahi, H. Koshima, Actuation Performance and Versatility of Photothermally Driven Organic Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* **64**, e202418570 (2025).

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

有機結晶は有機分子によって構成され、多様な構造と機能を示す。その中でも、光によって変形する光駆動有機結晶は、軽量かつ遠隔制御可能なアクチュエータとして注目されている。これまでの研究では、主に変形挙動に焦点が当てられてきたが、結晶が物体と接触することで仕事を行う能力、すなわち「発生力」も重要な性能指標

である。発生力を変形を完全に阻止した際に最大となり、実用化に向けてその制御が課題である。発生力は結晶の物性、サイズ、光強度など複数の要因に依存し、特に大きな力の出力には条件探索が困難となる。既存の光駆動有機結晶の発生力（約 10 mN）を上回る出力が得られれば、応用範囲は大きく広がる。そのためには、広範な条件空間における発生力の依存性を明らかにする必要があった。

本研究では、発生力の最大化を目指し、分子設計と実験条件最適化に 2 種類の機械学習を導入した（図 4a）。対象分子には、合成が容易で構造多様性をもつサリチリデンアミンを選定した。LASSO 回帰を用いて、ヤング率に寄与する部分構造を抽出し、水素結合形成部位が正の相関因子、ベンゼン環やハロゲンが負の相関因子として同定された。これにより、ヤング率の多様性を持つ結晶の設計が可能となり、10 種類の分子を合成した（図 4b）。

得られた結晶を用いて発生力を最大化する実験条件をベイズ最適化で探索した。ベイズ最適化は、少ない試行回数で目的関数を効率的に最大化する手法である。初期の 10 条件に基づき、逐次的に最適条件を提案し、計 110 回の測定で最大 37.0 mN の発生力を達成した（図 4c）。この値は従来の約 3.7 倍であり、大域最大値と仮定すれば、グリッドサーチと比べて探索効率 は 73 倍に相当する。

有機結晶に対してベイズ最適化を適用した先行例はほとんどなく、本研究はその有効性を初めて示した例となった。LASSO 回帰とベイズ最適化を組み合わせた本アプローチは、光駆動有機結晶の開発において有効であり、非接触駆動が求められるロボットや医療機器など幅広い応用が期待される。また、機械学習による効率的な材料開発は、環境負荷の低減と高付加価値の両立にも資する技術と位置付けられる。

文献

[1] Kazuki Ishizaki, Toru Asahi, Takuya Taniguchi, Machine learning-driven optimization of the output force in photo-actuated organic crystals, *Digital Discovery*, DOI: 10.1039/D4DD00380B (2025).

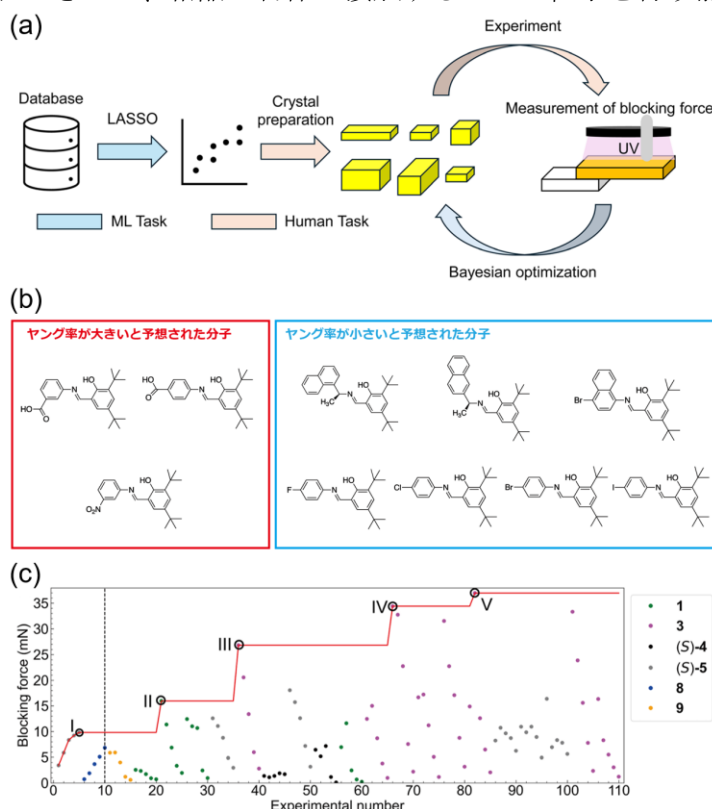


図 4. (a) 本研究の流れ, (b) 合成した分子, (c) 測定した発生力の推移

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)
小野寺 航 (先進理工学部 生命医科学科 助教)

4. 研究業績

4.1 学術論文

Wataru Onodera†, Kotaro Kawasaki†, Mizuho Oishi, Shiho Aoki, Toru Asahi,
Functional Divergence and Origin of the Vertebrate Praja Family, *J. Mol. Evol.*, 92, 21–29.
(2024).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00239-023-10150-z>, †: co-first

Yingji Zhao, Liyang Zhu, Jing Tang, Lei Fu, Dong Jiang, Xiaoqian Wei, Hiroki Nara, Toru Asahi,
Yusuke Yamauchi,
Enhancing Electrocatalytic Performance via Thickness-Tuned Hollow N-Doped Mesoporous
Carbon with Embedded Co Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Nano*, 18(1), 373–
382 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c07375>

Shodai Hasebe, Kan Hatakeyama-Sato, Kenich Oyaizu, Toru Asahi, Hideko Koshima,
Prediction of Photochromism of Salicylideneaniline Crystals Using a Data Mining Approach,
ACS Omega, 9(1), 1463–1471 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07859>

Shodai Hasebe‡, Yuki Hagiwara‡, Takashi Ueno, Toru Asahi, Hideko Koshima,
Negative to positive axial thermal expansion switching of an organic crystal: contribution to
multistep photoactuation, *Chem. Sci.*, 15(3), 1088–1097 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1039/D3SC04796B>, ‡: co-first

Xiaoqian Wei, Shaojia Song, Weiwei Cai, Yunqing Kang, Qie Fang, Ling Ling, Yingji Zhao,
Zexing Wu, Xiaokai Song, Xingtao Xu, Sameh M. Osman, Weiyu Song, Toru Asahi, Yusuke
Yamauchi, and Chengzhou Zhu,
Pt Nanoparticle–Mn Single-Atom Pairs for Enhanced Oxygen Reduction, 18(5), 4308–4319
(2024).

DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c09819>

Ryo Fukasawa, Toru Asahi, Takuya Taniguchi,
Effectiveness and limitation of the performance prediction of perovskite solar cells by process
informatics, *Energy Adv.*, 3, 812–820 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1039/D3YA00617D>

Mizuki Kira‡, Yuta Shiga‡, Kenta Nakagawa‡, Ayaka Matsumoto, Keigo Tokita, Yukana Terasawa, Kun Zhang, Koichi Tsutao, Takuya Nakanishi, Satoshi Yoshida, Sota Sato, Norio Shibata, Toru Asahi,

Chiral Inversion of Thalidomide During Crystal Growth by Sublimation, *Cryst. Growth Des.*, 24(8), 3133–3139 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01030>, ‡: co-first

Dong Jiang, Ruibo Xu, Liang Bai Wenjie Wu, Dan Luo, Zhengtong Li, Toru Asahi, Yiyong Mai, Zhong Liu, Yusuke Yamauchi, Xingtao Xu,

Insights into electrochemical paradigms for lithium extraction: Electrodialysis versus capacitive deionization, *Chem. Rev.*, 516, 215923 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215923>

Motasim Billah, Yukana Terasawa, Mostafa Kamal Masud, Toru Asahi, Mohamed Barakat Zakaria Hegazy, Takahiro Nagata, Toyohiro Chikyow, Fumihiko Uesugi, Md. Shahriar A. Hossain, Yusuke Yamauchi,

Giant piezoresponse in nanoporous (Ba,Ca)(Ti,Zr) O₃ thin film, *Chem. Sci.*, 15,9147–9154 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1039/d3sc06712b>

Yuki Hagiwara, Akifumi Takanabe, Toru Asahi, Hideko Koshima,

Photo-triggered Phase Transition of Crystals and Photoactuation, *Chem. Eur. J.*, 30, e202401590 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202401590>

Yunqing Kang, Shuangjun Li, Ovidiu Cretu, Koji Kimoto, Yingji Zhao, Liyang Zhu, Xiaoqian Wei, Lei Fu, Dong Jiang, Chao Wan, Bo Jiang, Toru Asahi, Dieqing Zhang, Hexing Li, Yusuke Yamauchi,

Mesoporous amorphous non-noble metals as versatile substrates for high loading and uniform dispersion of Pt-group single atoms, *Sci. Adv.*, 10,eado2442 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.ado2442>

Xiaoqian Wei, Yanjuan Lin, Zhenwei Wu, Yiwei Qiu, Yinjun Tang, Miharuru Eguchi, Toru Asahi, Yusuke Yamauchi, Chengzhou Zhu,

Bridged Pt–OH–Mn Mediator in N-coordinated Mn Single Atoms and Pt Nanoparticles for Electrochemical Biomolecule Oxidation and Discrimination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 63(31),e202405571 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202405571>

Shodai Hasebe, Yuki Hagiwara, Taiki Goto, Tomohiro Ryu, Takumi Ehara, Tomohiro Ogawa, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Ryota Morioka, Junko Morikawa, Toru Asahi, Hideko Koshima,

Broad - Wavelength Light - Fueled Organic Crystal Oscillators Driven by Multimodal Photothermally Resonated Natural Vibration, *Adv. Funct. Mater.*, 2410671 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202410671>

Dong Jiang, Xingtao Xu, Yoshio Bando, Saad M. Alshehri, Miharu Eguchi, Toru Asahi, Yusuke Yamauchi,
Sulfonate-functionalized covalent organic frameworks for capacitive deionization, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 97, uoae074 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1093/bulcsj/uoae074>

Dong Jiang, Ruibo Xu, Liang Bai, Jonathan P. Hill, Joel Henzie, Liyang Zhu, Wei Xia, Ran Bu, Yingji Zhao, Yunqing Kang, Takashi Hamada, Renzhi Ma, Nagy Torad, Jie Wang, Toru Asahi, Xingtao Xu, and Yusuke Yamauch,
Substrate Curvature-Induced Regulation of Charge Distribution of Covalent Organic Frameworks Promotes Capacitive Deionization, *Adv. Funct. Mater.*, 34, 2407479 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202407479>

Yukana Terasawa, Toshimichi Shibue, Toru Asahi,
Direct capture of the alanine ghost in alanine-doped triglycine sulfate crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 26, 28332-28336 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1039/D4CP03839H>

Keigo Tokita, Kenta Nakagawa, Kun Zhang, Komei Okano, Masataka Matsumoto, Takuya Nakanishi, Masaki Fujita, Toru Asahi,
Wavelength dependence of linear birefringence and linear dichroism of Bi_{2-x}PbxSr₂CaCu₂O_{8+δ} single crystals, *Sci. Rep.*, 14, 27102 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-78208-6>

Wataru Mori, Wataru Onodera, Terutoshi Kojima, Toru Asahi, Takuya Nakanishi,
Interaction between intrinsically disordered proteins Praja1 and α-synuclein on gold electrodes, *Chem. Lett.*, 53, upae205 (2024).
DOI: <https://doi.org/10.1093/chemle/upae205>

Shodai Hasebe, Yuki Hagiwara, Toru Asahi, Hideko Koshima,
Actuation Performance and Versatility of Photothermally Driven Organic Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 64, e202418570 (2025).
DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202418570>

Yuki Hagiwara, Guillaume Schweicher, Susobhan Das, Shodai Hasebe, Toru Asahi, Hideko Koshima, Yves Henri Geerts,
Control of Polymorphism and Alignment in Photochromic Salicylideneaniline Crystals Grown

by Directional Crystallization, *Cryst. Growth Des.*, 25, 2090–2098 (2025).

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c01729>

Hirokatsu Miyata, Haruaki Suzuki, Yoshiyuki Sugahara, Kun Zhang, Toru Asahi, Yusuke Yamauchi,

Full-Multiscale Spontaneous Organization for Optically Anisotropic Titania Films, *small*, 2501782 (2025).

DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.202501782>

Ayaka Matsumoto, Kenta Nakagawa, Takuya Nakanishi, Akiko Sekine, Sosuke Kojo, Mizuki Kira, Sota Sato, Norio Shibata, Toru Asahi,

How Temperature Change Affects the Lattice Parameters, Molecular Conformation, and Reaction Cavity in Enantiomeric and Racemic Crystals of Thalidomide, *J. Am. Chem. Soc.*, 147, 11988–11997 (2025).

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 Chirality2024, August 2024, Kyoto

5. 研究活動の課題と展望

2025 年度は 2024 年度の研究成果「ナノポーラス薄膜研究」、「光で動くフォトメカニカル有機結晶の開発」、「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。