

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23638

研究課題名（和文）光トリガー相転移結晶の定量的解析と機能開拓

研究課題名（英文）Quantitative analysis and function development of molecular crystals with photo-triggered phase transition

研究代表者

谷口 卓也（Taniguchi, Takuya）

早稲田大学・データ科学センター・准教授（任期付）

研究者番号：20843907

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：光トリガー相転移は光によって結晶の構造相転移が誘起される現象であり、光が到達していない領域にまで構造変化が伝播する点が他の光応答現象と異なる。この光トリガー相転移を発現する光異性化結晶の弾性率を測定し、弾性率に大きな異方性があることが分かった。この光トリガー相転移結晶に光照射したときのねじれ変形挙動について、変形の定量解析を行うとともに有限要素法でのシミュレーション解析を行うことに成功した。また、光照射したときの発生力を測定することに成功し、光トリガー相転移発現により特異な力発生挙動となることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶材料に光を照射し、構造変化にともなう変形や発生する力を定量的に測定しました。変形解析では、本研究によってねじれ変形の詳細な発現機構が明らかになりました。力測定では、光トリガー相転移によって力の時間変化が特徴的な挙動を示しました。これらの定量解析の結果は、光応答現象と材料力学の学理において有用な知見になると考えられます。また、光を用いることの利点として遠隔操作できることや、局所照射できることなどが挙げられ、このような光応答性結晶材料により、光によって操作できるセンシングやスイッチング、メモリ、アクチュエータの開発につながる可能性があります。

研究成果の概要（英文）：The photo-triggered phase transition is a phenomenon in which a structural phase transition of a crystal is induced by light, and differs from other light-responsive phenomena in that the structural change propagates to regions where light does not reach. We measured the elastic moduli of photoisomerized crystals that exhibit this light-triggered phase transition and found that there is a large anisotropy in the elastic moduli. We succeeded in performing a quantitative analysis of the deformation as well as a finite element method simulation analysis of the torsional deformation behavior of the crystal with photo-triggered phase transition. We also succeeded in measuring the force generated by light irradiation, and found that the photo-triggered phase transition leads to a unique time course of force generation behavior.

研究分野：材料科学

キーワード：光トリガー相転移 力学特性 弾性率 発生力

### 1. 研究開始当初の背景

これまでに研究代表者は「光トリガー相転移」という相転移現象を発見しており、これは光によって結晶の構造相転移が誘起される現象である。この光トリガー相転移は、光異性化によって分子構造が変化すると結晶内部にひずみが生じ、そのひずみを解消するように結晶構造変化がドミノ倒しのように進行し、最終的には結晶全体の結晶構造が変化するという相転移である(図1)。光の当たっていない領域にまで構造変化が伝播する点が他の光応答現象と異なり、光トリガー相転移は新しい光応答現象として結晶の様々な機能発現・制御につながる可能性がある。

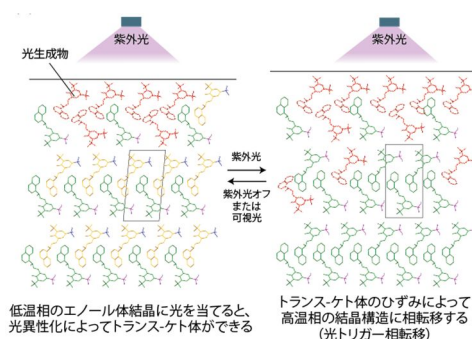


図1. 光トリガー相転移発現の定性的理解

この光トリガー相転移現象は定性的には理解できていたものの、光異性化反応がどの程度進行し、どれくらいのひずみが発生すれば光トリガー相転移が発現するかは分かっていなかった。また、光トリガー相転移によって結晶変形や力が発生するが、それらのアクチュエーション機能の定量的測定もできていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は光トリガー相転移に係る要因や機能を定量評価することである。光反応がどの程度進行してどの程度のひずみが生じると光トリガー相転移が発現するかを定量的に解析することで、その発現機構を明らかにする。また、光トリガー相転移による結晶変形や力といったアクチュエーション機能を定量的に測定する。さらに、光トリガー相転移を発現しない結晶と力学特性を比較することで、光トリガー相転移発現に係る力学特性の特異性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### 【光生成物の存在比の測定】

光トリガー相転移結晶を構成する分子は、光を照射する前はエノール体であるが光照射するとトランスケト体に変化する。エノール体とトランスケト体は分子構造の一部の化学結合が異なり、エノール体のOH基からのプロトン移動によりトランスケト体ではC=O基となっている。この違いは赤外分光測定により検出でき、OH基のIRピークが光照射後にどれくらい減少したかを算出することで、トランスケト体の存在比を明らかにした。

#### 【ねじれ変形の定量評価】

結晶の先端方向から変形挙動を顕微鏡観察することで、光トリガー相転移によって生じるねじれ変形を評価した。

#### 【発生力の測定】

光トリガー相転移結晶はねじれを伴って屈曲する。万能試験機の治具を結晶表面に接触させ、光を照射したときのねじれ屈曲を抑える力を治具で検出することで、光トリガー相転移発現時の発生力を定量測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 光トリガー相転移に伴うねじれ変形の定量評価

結晶先端方向からねじれ屈曲を観察し、ねじれ角を評価した(図2)。光照射すると1秒以内にねじれ角が約20°まで増加し、すぐに0°に戻ることが分かった。これは、光トリガー相転移が1秒以内に結晶全体にまで伝播したことを示している。このねじれ変形の要因を考察するために有限要素法による変形シミュレーションを行った。光トリガー相転移現象のために新しく動的な多層モデルを構築し、動的な多層モデルでのシミュレーション結果は実験結果のねじれ角をよく再現していた。この結果から、結晶のねじれ変形は光トリガー相転移によるせん断変形に起因していることが分かった。

光照射しながらIR測定を行い、光定常状態でのトランスケト体の存在比は5%程度であることが分かった。光照射後数秒で光定常状態になることを考慮すると、光トリガー相転移は光生成物が1%程度発生したときに発現すると見積ることができた。

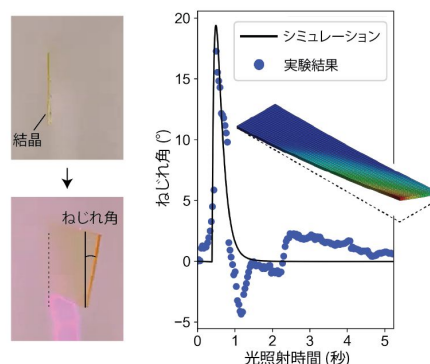


図2. ねじれ変形の定量評価とシミュレーション

### (2) 光トリガー相転移に伴う力発生

光トリガー相転移によって結晶はねじれ屈曲を示すが、その屈曲を妨げる力を発生力として測定した。光照射直後は光異性化により単調に発生力が増加していくが、1秒以内に発現する光トリガー相転移により発生力は減少し、光トリガー相転移が完了した後は再度光異性化により発生力が増加していくことが分かった。また、結晶の(001)面に光照射した場合と(00-1)面に光照射した場合とでは、発生力の時間変化が異なることが分かった。測定に用いた光トリガー相転移結晶においては、最大の発生力は3.5 mNであり、エネルギー変換効率は0.007%であると算出された。この最大発生力やエネルギー変換効率はアクチュエータ材料としては小さい値であるが、光応答アクチュエータ材料の中では比較的大きい値であることが分かった。

### (3) 光トリガー相転移の有無と力学特性

上記の研究項目では光トリガー相転移結晶の定量評価を行ったが、本項目では光トリガー相転移を発現する結晶と発現しない結晶の力学特性を比較した結果についてまとめる。光トリガー相転移を発現しない結晶としては発現する結晶と類似の分子を用いており、光によりエノール体からトランスケト体への光異性化が起きることを確認した。光トリガー相転移を発現する結晶・発現しない結晶のそれぞれの弾性率を測定したところ、発現する結晶は2.5 GPaであるのに対して、発現しない結晶は2.9 GPaと弾性率が大きいことが分かった。また、異なる結晶面に荷重をかけて弾性測定した結果、光トリガー相転移を発現する結晶の方が弾性率の値は小さく、また異方性は大きいことが分かった。これは結晶が柔らかいことが光トリガー相転移発現の一因となっていることを示唆している。また、光トリガー相転移を発現しない結晶でも発生力を測定したところ、最大発生力は8.7 mNであることが分かり、光トリガー相転移を発現する結晶よりも大きな力を発生できることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishizaki Kazuki, Sugimoto Ryota, Hagiwara Yuki, Koshima Hideko, Taniguchi Takuya, Asahi Toru	4. 巻 23
2. 論文標題 Actuation performance of a photo-bending crystal modeled by machine learning-based regression	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5839 ~ 5847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00208B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 TANIGUCHI Takuya	4. 巻 63
2. 論文標題 Mechanically Responsive Soft Crystals Induced by Light and Heat	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 31 ~ 37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.63.31	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hagiwara Yuki, Taniguchi Takuya, Asahi Toru, Koshima Hideko	4. 巻 8
2. 論文標題 Crystal actuator based on a thermal phase transition and photothermal effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4876 ~ 4884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC00007H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Taniguchi Takuya, Ishizaki Kazuki, Takagi Daisuke, Nishimura Kazuki, Shigemune Hiroki, Kuramochi Masahiro, Sasaki Yuji C., Koshima Hideko, Asahi Toru	4. 巻 5
2. 論文標題 Superelasticity of a photo-actuating chiral salicylideneamine crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-021-00618-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 高木 大輔, 谷口 卓也, 朝日 透
2. 発表標題 構造相転移を発現する分子結晶の分子間相互作用解析
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎 一輝, 萩原 佑紀, 小島 秀子, 谷口 卓也, 朝日 透
2. 発表標題 回帰分析による光屈曲結晶の変位と発生力のモデル化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Taniguchi
2. 発表標題 Data-driven control of photo-bending behavior of hybrid silicones mixed with azobenzene powder
3. 学会等名 Carbon Materials and Nanotechnology 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口 卓也, 朝日 透, 小島 秀子
2. 発表標題 光トリガー相転移結晶の弾性率と発生力の測定
3. 学会等名 日本結晶学会 令和2年度年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石崎 一輝, 萩原 佑紀, 小島 秀子, 谷口 卓也, 朝日 透
2. 発表標題 光屈曲結晶の変位と力の関係性
3. 学会等名 日本結晶学会 令和2年度年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高木 大輔, 谷口 卓也, 朝日 透
2. 発表標題 光トリガー相転移結晶の分子間相互作用解析
3. 学会等名 日本結晶学会 令和2年度年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Daisuke Takagi, Takuya Taniguchi, Toru Asahi
2. 発表標題 Contribution of CH- interactions to phase transitions of a chiral crystal
3. 学会等名 Molecular Chirality Asia 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Hagiwara, Takuya Taniguchi, Toru Asahi, Hideko Koshima
2. 発表標題 Mechanical Motions of Photochromic Chiral Salicylideneamine Crystals Induced by Photo-triggered Phase Transition
3. 学会等名 Molecular Chirality Asia 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuki Ishizaki, Yuki Hagiwara, Hideko Koshima, Takuya Taniguchi, Toru Asahi
2. 発表標題 Data-driven control of actuation performance of a photo-bending chiral crystal
3. 学会等名 Molecular Chirality Asia 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Hagiwara, Takuya Taniguchi, Toru Asahi, Hideko Koshima
2. 発表標題 Photo-triggered phase transition of salicylideneamine crystal
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石崎一輝, 萩原佑紀, 小島秀子, 谷口卓也, 朝日透
2. 発表標題 サリチリデンナフチルエチルアミン結晶の光屈曲の統計モデリング
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口卓也, 朝日透, 小島秀子
2. 発表標題 光トリガー相転移結晶における力学特性の定量解析
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shodai Hasebe, Yuki Hagiwara, Takuya Taniguchi, Toru Asahi, Hideko Koshima
2. 発表標題 Photomechanical Effect of Polymorphic Salicylideneaniline Crystal
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Hagiwara, Takuya Taniguchi, Toru Asahi, Hideko Koshima
2. 発表標題 Actuation of salicylideneaniline crystal by heat and light
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口卓也, 萩原佑紀, 長谷部翔大, 石崎一輝, 朝日透, 小島秀子
2. 発表標題 スマートアクチュエータに向けた光・熱応答性メカニカル結晶の開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 萩原佑紀, 谷口卓也, 朝日透, 小島秀子
2. 発表標題 サリチリデンアミン結晶の光トリガー相転移と多様なメカニカル機能
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 長谷部翔大, 萩原佑紀, 谷口卓也, 朝日透, 小島秀子
2. 発表標題 サリチリデンアニリン結晶のメカニカル機能
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石崎一輝, 杉本良太, 萩原佑紀, 小島秀子, 谷口卓也, 朝日透
2. 発表標題 フォトメカニカル結晶の屈曲挙動の統計モデリング
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Taniguchi, Kazuki Ishizaki, Toru Asahi, Hideko Koshima
2. 発表標題 Actuation force and elastic properties of photomechanical crystals
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Taniguchi, Toru Asahi, Hideko Koshima
2. 発表標題 Actuation and mechanical properties of a crystal with the photo-triggered phase transition
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口卓也, 石崎一輝, 高木大輔, 重宗宏毅, 西村一紀, 倉持昌弘, 佐々木裕次, 小島秀子, 朝日透
2. 発表標題 光による結晶のねじれ発生と動的挙動解析
3. 学会等名 令和3年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎一輝, 朝日透, 谷口卓也
2. 発表標題 機械学習を用いた多様なヤング率の光駆動結晶の設計と作製
3. 学会等名 令和3年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木大輔, 朝日透, 谷口卓也
2. 発表標題 構造相転移を発現する分子結晶の分子間相互作用解析
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎一輝, 朝日透, 谷口卓也
2. 発表標題 機械学習を活用した多様なヤング率を持つ光駆動結晶の設計と作製
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口卓也, 石崎一輝, 小島秀子, 朝日透
2. 発表標題 光で動く有機結晶アクチュエータの変形と力学特性
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎一輝, 萩原 佑紀, 小島 秀子, 谷口卓也, 朝日透
2. 発表標題 光で曲がる有機単結晶の変位と発生力
3. 学会等名 日本機械学会M & M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Takagi, Toru Asahi, Takuya Taniguchi
2. 発表標題 Computational analysis of intermolecular interactions in a crystal with structural phase transitions
3. 学会等名 IUCr 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuki Ishizaki, Yuki Hagiwara, Hideko Koshima, Takuya Taniguchi, Toru Asahi
2. 発表標題 Model construction of actuation performance of a photo-bending crystal using machine learning-based regression
3. 学会等名 IUCr 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎 一輝, 朝日 透, 谷口 卓也
2. 発表標題 機械学習を活用した様々なヤング率のサリチリデンアミン結晶の設計と作製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高木 大輔, 朝日 透, 谷口 卓也
2. 発表標題 機械学習を活用した分子結晶における構造相転移の発現傾向の探索
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関