

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05045

研究課題名（和文）結晶粉碎を伴う構造相転移の機構解明とデバイス応用

研究課題名（英文）The mechanism of structural phase transitions in organic crystals accompanied by crystal crushing and their device applications

研究代表者

高澤 健（TAKAZAWA, Ken）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：10354317

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：温度誘起構造相転移により有機単結晶が突然粉々に砕ける現象が知られており、相転移の際に結晶が発生する大きな力を利用したアクチュエータなどへの応用が期待されている。本研究では、結晶粉碎を示す1,2,4,5-四臭化ベンゼンを用い、結晶をナノファイバー化すれば、粉碎を免れて繰り返し相転移させることが可能であることを示した。さらに、相転移の際に生じるファイバーの変形を利用したアクチュエータを製作した。このアクチュエータは、自身の1万倍の質量を持つ物体を重力に抗して空中に跳ね上げることが可能な、非常に強い力を発生することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温度変化や光照射などの外部刺激が誘起する有機結晶の構造相転移は、基礎科学とデバイス応用の両面から注目を集めている。中でも、構造相転移により粉碎を示す結晶は、現象の高速性と発生応力の大きさから、高速・高出力アクチュエータなどへの応用が期待されている。本研究では、粉碎を伴う相転移のダイナミクス研究を可能にする手法を開発しただけでなく、デバイス応用の可能性も実証した。従って、基礎科学とデバイス応用の両面で、波及効果・発展性が期待できる。

研究成果の概要（英文）：It has been reported that some organic crystals suddenly break due to temperature-induced structural phase transitions. The development of molecular actuators with superior power by deriving mechanical work from such phase transitions is a fascinating concept. Here, we demonstrated that single crystal nanofibers of 1, 2, 4, 5-tetrabromobenzene, whose bulk crystals exhibit a sudden break, can repeatedly transform between the low and high temperature polymorphs without disintegration. Moreover, we constructed actuators using bending of nanofibers induced by the phase transition. We estimated the force generated by the actuator and found that it can generate a force large enough to flick an object 10,000 times heavier than the fiber itself into the air against gravity.

研究分野：分光学

キーワード：有機結晶 構造相転移 ナノファイバー アクチュエータ ラマン分光 座屈 高速度カメラ

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

加熱や冷却により有機結晶が突然粉砕する現象が 1950 年代から報告されている。結晶の粉砕は、構造相転移により結晶に瞬間的に大きな応力が発生するためであると考えられている。このため、結晶が発生する力を利用した高出力・高速アクチュエータなどへの応用が期待されてきた。しかし、結晶自体が粉砕してしまう不可逆的な過程であるため、デバイス応用が困難であるだけでなく、そもそも構造相転移がどのようなダイナミクスで進展するのかという基礎的な知見さえ得る術がほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、結晶をナノファイバー化するという新たなアイデアで、バルク結晶では粉砕を引き起こす相転移を可逆過程に変換する。ファイバー化した結晶の相転移で発生した応力は、ファイバーの曲げ変形を誘起する。ファイバー状構造の曲げによる破断は、一般に表面に発生する張力により生じる。張力はファイバーの太さに比例するため、ナノファイバーでは極端に小さく、急峻に曲がっても破断しない。ナノファイバーの持つこの特異な柔軟性により、バルク結晶では粉砕をもたらす急激な応力発生に対しても自身が柔軟に屈曲変形することで応力を解放して粉砕を免れる。このため、相転移・応力発生をファイバーの高速変形として直接観測することが可能になる。さらに、ナノファイバーの変形を弾性体理論により解析することで、相転移のダイナミクスや発生応力を明らかにする。これにより、相転移の発生から進展を実時間で直接観測し、ダイナミクスから発生応力に至るまでを解明する。さらに、相転移を可逆化すれば機械的エネルギーを繰り返し取り出すことが可能になることを示し、高速アクチュエータ応用の可能性を探求する。

3. 研究の方法

単結晶ナノファイバーの合成：温度誘起構造相転移により、結晶が粉砕することが知られている分子の内、構造が単純な芳香族分子（四臭化ベンゼン、コロネン等）を試料に用いる。溶液プロセスにより、これらの分子の単結晶ファイバーをガラス基板上に合成する。

ナノファイバーの構造相転移の動画計測：加熱・冷却ステージを用いて顕微鏡観察下で試料を温度変化させる。顕微鏡に取り付けたカラービデオカメラ、あるいは高速度カメラ（フォトロン社製、最高測定速度 90 万 fps）により、相転移の瞬間を撮影する。高速度カメラ計測では、時間当たり生成されるデータ量が膨大なため、ごく短時間の動画を記録することはできない。このため、突然生じるナノファイバーの相転移をタイミング良く撮影することは非常に難しい。目視観察と高速度カメラのループ録画機能を活用することにより、撮影手法を確立した。

単一ナノファイバーの顕微ラマン分光：ファイバーの構造相転移を分光学的に確認するために、約 10cm^{-1} の超低振動領域までの計測が可能な顕微ラマン分光光学系を構築した。励起光源には 785nm 固体レーザーを用い、超狭線幅ブラッググレーティング型ノッチフィルター（OptiGrate 社製）を用いてラマン光に混入する励起光をブロックした。この光学系を動画撮影用の測定装置と結合することにより、動画撮影中の単一ファイバーの超低振動ラマンスペクトルの測定を可能にした。超低振動領域のラマンスペクトルには、結晶の格子振動モードが現れる。格子振動モードは結晶構造を敏感に反映して変化するため、動画撮影中のファイバーの相状態をその場で確定することができる。

4. 研究成果

1, 2, 4, 5-四臭化ベンゼン（以下 TBB、図 1）のバルク結晶は、40 程度の室温領域で、構造相転移により粉々に砕けたり跳躍することが報告されている。これは、室温相（ β 相）から高温相（ γ 相）への温度誘起構造相転移に起因すると考えられている。TBB のエタノール溶液を基板上に滴下し、蒸気圧を制御した条件下で溶媒を蒸発させることで、TBB の単結晶ナノファイバーを基板上に合成することに成功した。

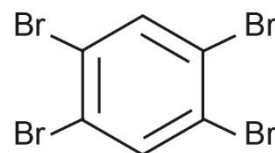


図 1 1,2,4,5- 四臭化ベンゼン

溶媒蒸発により合成したファイバーは、ガラス基板に強く張り付いている。マイクロマニピュレーション技術を用いて、全長約 540 μm のファイバーの中心部のみを基板から剥離した。顕微鏡観察下でこのナノファイバーを昇温したところ約 38 で突然屈曲変形し、降温すると約 35 で元の形状に戻った (図 2a)。超低振動ラマン分光を用いて、屈曲変形前後のファイバーの格子振動モードを観測したところ、変形に伴い β 相から γ 相への構造相転移が生じていることが確認できた。ファイバーの変形を弾性体理論に基づいて解析したところ、突然の屈曲は、構造相転移によるファイバー長の瞬間的な増大がもたらす座屈現象であることが明らかになった。昇温降温のサイクルを 20 回以上繰り返しても、ナノファイバーは劣化することなく座屈変形を繰り返した (図 2b)。

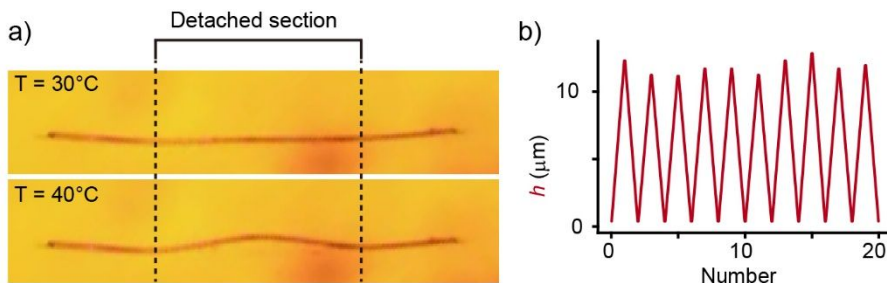


図 2 a) 相転移によるファイバーの座屈 b) 温度の繰り返し変化によるファイバー中心部の変位

ファイバーの座屈を利用したアクチュエータの可能性を検証するために、座屈の際に発生する力の測定を行った。マイクロマニピュレーション技術により、ファイバーの近傍にガラス製のマイクロプリズム (質量 7.4×10^{-9} kg) を設置した。試料を昇温したところ、約 38 でファイバーは座屈し、プリズムを跳ね飛ばした。基板とプリズムの摩擦を考慮して、ファイバーが発生した力の見積もりを行ったところ、 7.3×10^{-8} N 以上の力を発生していることが明らかになった。これは、ナノファイバーは、自身より 1 万倍程度質量の大きい物体を重力に抗して空中に跳ね上げることが可能な、非常に大きな力を発生していることを示している [1]。

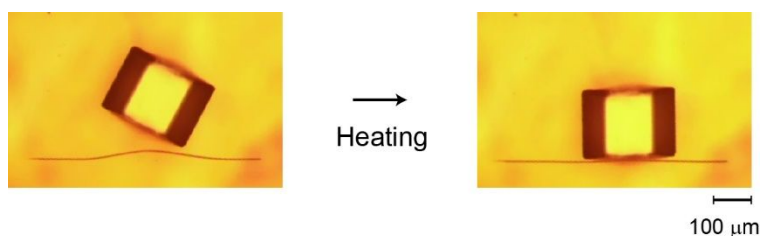


図3 ファイバーの座屈による物体(プリズム)の跳ね飛ばし

以上の研究により、本課題の最終目的である「結晶粉碎を伴う構造相転移を利用した、繰り返し動作可能な有機単結晶アクチュエータ」を実現することができた。さらに、より詳細な構造相転移ダイナミクスを詳細に研究するために、高速度カメラを用いた相転移の動画計測を試みた。試料には TBB のバルク単結晶を用い、直交した偏光子間に試料結晶を設置して白色光を照射し、高速度カメラで構造相転移の動画計測を行った。この装置を用いると、 β 相と γ 相の複屈折の僅かな違いを画像の明暗として観測することができるため、転移相の空間的な伸展を直接画像として捉えることができる。その結果、結晶が相転移温度に達すると、結晶端に γ 相が発生し、その後、 β 相と γ 相の境界が結晶中を高速で移動することにより相転移が進行することが明らかになった。また、相境界の移動速度は、700m/s 程度に達した。有機結晶の構造相転移が相境界の高速移動により進展することを直接観測することに成功したのは、本研究が初めてである。以上のように、当初目的を達成しただけでなく、今後の発展が期待できる研究分野を開拓することができた。

<引用文献>

[1] K. Takazawa, J. Inoue, Y. Matsushita, “Repeatable Actuations of Organic Single Crystal Fibers Driven by Thermosalient-Phase-Transition-Induced Buckling”, *Small*, Volume 18, 2022, 2204500

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Takazawa Ken, Inoue Jun-ichi	4. 巻 843
2. 論文標題 Hexagonal single crystals of perylene with patterned heterogeneous domains	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 141232 ~ 141232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2024.141232	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 Takazawa Ken, Inoue Jun-ichi, Matsushita Yoshitaka	4. 巻 18
2. 論文標題 Repeatable Actuations of Organic Single Crystal Fibers Driven by Thermosolient Phase Transition Induced Buckling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2204500
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202204500	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 Takazawa Ken	4. 巻 2022
2. 論文標題 Development of Microscopy Apparatus Switchable between Fluorescence and Ultralow-Frequency Raman Modes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Methods in Chemistry	6. 最初と最後の頁 2694545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1155/2022/2694545	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 -

1. 著者名 Takazawa Ken, Inoue Jun-ichi	4. 巻 60
2. 論文標題 Resonance splitting in microring resonators constructed from organic nanofiber active waveguides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 062004 ~ 062004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac00ff	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 Takazawa Ken, Inoue Jun-ichi, Kuroda Takashi	4. 巻 125
2. 論文標題 Fabrication and Optical Properties of Fiber-Shaped Pseudoisocyanine J-Aggregates Grown Directly on a Glass Substrate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26108 ~ 26115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07303	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機結晶座屈アクチエータ、これに用いるハロゲン化単環芳香族の単結晶ナノファイバー並びにその製造方法	発明者 高澤健	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2022-010388	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------