

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
早稲田大学データ科学センター	准教授（任期付）	谷口 卓也

研究テーマ

太陽紫外光を力学エネルギーに変換する有機結晶材料の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

太陽光は地球という閉じた系に入ってくる唯一の外部エネルギーであり、太陽光を有効利用することは化石資源に頼らない、環境低負荷型の社会の構築に寄与する。太陽光のスペクトルは波長の短い方から紫外・可視・赤外領域に大別され、光量の割合としては可視・赤外領域が95%を占め、残り5%が紫外領域の光である。紫外領域の光は全光量の5%と少ないながらも、長期間の被曝により生体に悪影響があることが分かっている。もしこの紫外領域の光エネルギーを利用可能なエネルギー形態に変換して活用することができれば、太陽光活用の新たな形として環境負荷を低減することにつながる。

紫外領域はさらにUV-A (400-315 nm)、UV-B (315-280 nm)、UV-C (280 nm未満)の3つの波長領域に分けられる。地表に届く紫外光の90%以上は最も波長の長いUV-A領域であり、晴天時の光強度はおよそ1 mW/cm²である。このUV-A光の領域はフォトクロミック分子の光吸収波長と対応しており、光吸収によって分子構造が変化し異なる色に変化する。この現象は可逆的であり、光を止めると元に戻る性質をもつため繰り返し利用可能である。フォトクロミック現象は分子レベルのミクロな構造変化であるが、小さな構造変化を利用してマクロな結晶変形を創出することができる。この変形現象を発現できるフォトクロミック有機結晶は、光エネルギーを力学エネルギーに変換する材料であり、新しいアクチュエータ材料として注目されている。もし太陽光を使ってフォトクロミック有機結晶を変形させることができれば、電源や電池が不要なアクチュエータ材料としてロボットの駆動部や災害時の非常用デバイスに活用できる将来像を描くことができる。

以上のような有用性がありながらも、現状のフォトクロミック有機結晶を駆動させるためにはより強い強度の紫外光が必要であった。この課題を解決していく上で、光駆動性に関わる要素として、分子と結晶のそれぞれの要素に細分化して考える。まず分子側の要素として、光エネルギーを吸収するのは分子であるため、分子の光反応性は高ければ高いほど良いとすることができる。フォトクロミック分子の一種であるサリチリデンアニリン分子においては、サリチル環とアニリン環の二面角が0度に近いほど光反応性が低く、90度に近いほど光反応性が大きいことが分かっており、この分子構造を制御することが求められる。結晶側の要素としては、弾性率が重要となる。弾性率は「材料の曲げに対する抵抗」の指標であり、弾性率が大きい材料ほど曲がりにくく、弾性率が小さい材料ほど曲がりやすい。では、弾性率が小さい材料を作ればよいかということそう単純ではなく、弾性率が小さいと発生する力も小さくなるため、アクチュエータの機能としては低くなる。したがって、変形のしやすさと発生する力の大きさを両立するような最適な結晶構造をもった材料を設計する必要がある。

そこで、本研究では分子の光反応性と結晶の弾性率の最適条件を見出すことで、1 mW/cm²のUV-A光で駆動するフォトクロミック有機結晶材料を創製することを目指す。そのためにフォトクロミック現象を発現するサリチリデンアニリン分子を使って光反応性と弾性率の異なる結晶を網羅的に探索し、弱い光で駆動するための最適条件を明らかにする。

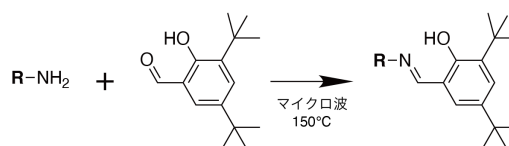


図1. サリチリデンアミンの合成スキーム

2. 研究成果および考察

置換基を変えた種々のサリチリデンアミン分子を合成し、結晶育成した。その中でもナフチル基の位置が異なる2種類のenol-(S)-1, enol-(S)-2結晶はエナンチオマーのR体を等モル量含む溶液を製することで、溶媒蒸発法によりラセミ結晶enol-(rac)-1, enol-(rac)-2が得られた。それぞれの結晶構造をX線構造解析により明らかにすると、キラル結晶とラセミ結晶は非常に似た結晶構造であるこ

とが分かった。ナノインデンテーションにより各結晶の(001)面に荷重したときの弾性率および硬さを測定すると、キラル結晶よりもラセミ結晶の方が弾性率も硬さも大きく、これは結晶構造中の分子間相互作用エネルギーの大きさと対応していることが分かった(図2)。紫外可視拡散反射法により各粉末結晶の吸収スペクトルを測定すると、いずれのキラル結晶もラセミ結晶も紫外光照射によりenol体からtrans-keto体への光異性化がおり、フォトクロミック特性を示すことが分かった。

その他の置換基を変えた種々のサリチリデンアミン結晶についても同様にナノインデンテーション法により弾性率および硬さを測定した。最も弾性率が大きいのはRにフッ化フェニルを導入した場合で、弾性率は12.9 GPaであった。また、最も弾性率が小さいのはヨウ化フェニルを導入した場合で、弾性率は2.0 GPaであった。得られた各結晶について、示差走査熱量計(DSC)による熱分析を行い、融点や構造相転移の有無を確認した。

結晶形状やサイズの多様化にあたっては、サリチリデンアミン分子が溶解できる溶媒として1-プロパノールや2-プロパノール、テトラヒドロフラン、およびエタノールを試し、いずれも板状またはブロック状の結晶が得られることを確認した。得られる結晶の質は1-プロパノールおよび2-プロパノールを用いた場合が良いことを確認し、溶媒蒸発速度および環境温度を調整することで異なるサイズの結晶が得られるか検討した。板状結晶の長さ0.5~4 mmの結晶が得られ、幅や厚さも同様に多様化させることができた。

さらに、力測定の最適条件探索を行うためのベイズ最適化アルゴリズムを構築した。ベイズ最適化により結晶弾性率、結晶サイズ(長さ、幅、厚さ)、光強度の最適化の5変数を最適化できるようにし、これまでにベイズ最適化のシミュレーションによりハイパーパラメータの調整を行った。獲得関数にはUCBを用い、そのハイパーパラメータである $\kappa=5$ とした。このベイズ最適化によりグリッドサーチによる条件探索よりも条件探索の回数は大幅に減少すると期待できる。

3. 将来展望

ベイズ最適化による条件探索により、光照射強度が1 mW/cm²程度の弱い光で発生力が最大化する条件を探求できると期待されると期待される。もし実用的に利用可能な発生力が達成されれば、フォトクロミック有機結晶をアクチュエータとして活用する未来が拓かれる。太陽光を使うことで電源が不要なロボットの駆動材料や災害時の非常用デバイスなどが考えられ、また、有機材料特有の軽さ・柔らかさを活かして能動カテーテルなど医療器具への応用展開も考えられる。

4. 研究発表

論文

1. Kazuki Ishizaki, Daisuke Takagi, Toru Asahi, Masahiro Kuramochi, Takuya Taniguchi, *Crystal Growth & Design*, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00524>

学会発表

2. 石崎一輝, 朝日透, 谷口卓也, 機械学習を用いた高出力する光駆動結晶の材料設計と条件最適化, 日本化学会第103春季年会, K606-3am-04, 2023/3/24.
3. 石崎一輝, 朝日透, 谷口卓也, フォトクロミック化合物のキラル及びラセミ結晶の機械的性質と光学特性の比較, 令和4年度日本結晶学会, OB-I-05, 2022/11/26.
4. 石崎一輝, 朝日透, 谷口卓也, 機械学習による高出力光アクチュエータ結晶の材料設計と最適条件探索, 第30回有機結晶シンポジウム, 0-12, 2022/11/04.

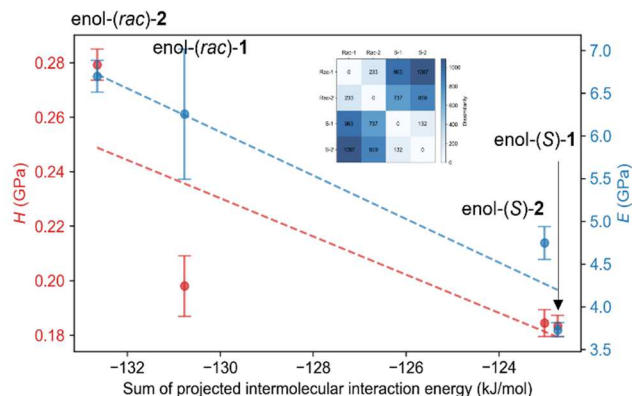


図 2. キラルおよびラセミ結晶の分子間相互作用エネルギーと弾性率・硬さの関係性 (研究発表[1])

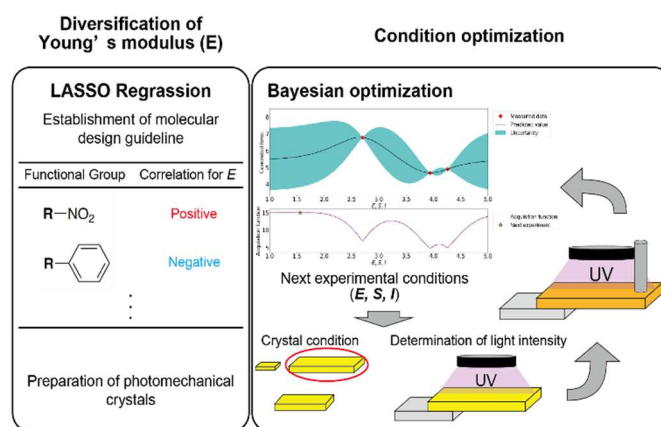


図 3. ベイズ最適化による力出力の最適化条件探索