

令和 7 年 12 月 12 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 2024

受付番号 202406317

氏 名 萩原 佑紀

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1-1. 用務地 (都市名) ハイデルベルグ (国名) ドイツ

1-2. 研究課題名 (和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

外部刺激で動くメカニカル有機結晶のソフトロボットへの応用

1-3. 派遣期間：令和 6 年 4 月 1 日 ～ 令和 6 年 9 月 16 日 (503 日間)

1-4. 受入研究機関名及び部局名

受入研究機関名： ハイデルベルク大学

部局名： Institute for Molecular Systems Engineering and Advanced Materials (IMSEAM)

【研究・調査実施状況及びその成果の発表】**1. 研究背景**

エネルギーを動きに変換することは大変重要である。生命体は太陽光エネルギーなどを動きに変換することで生存・繁栄してきた。最近、光や熱を動きに変換する有機系の「メカニカル材料」が注目されている。このような材料を用いれば、従来の金属製ロボットよりも軽くて柔らかい、人と共生できるソフトロボットの実現が期待できる[1]。メカニカル材料の研究は液晶ポリマーが先行していたが[2]、2007年に有機結晶の光屈曲が報告され[3]、結晶は硬くて脆いという固定観念を覆した。書籍[1]や総説[4][5]も出版され、メカニカル結晶開発は進展した。結晶は3次的に規則正しく分子が配列している固体であり、ポリマー材料に比べて高いヤング率を持ち、外部刺激に対して応答が速い。そのため結晶を用いれば高出力で高速なソフトロボットを作製できる。しかしこれまでのソフトロボット開発はポリマーや液晶材料が中心であり、結晶を用いた例はほとんどない。その理由は、光異性化や相転移は一部の結晶しか起きない、光異性化では薄い結晶しか屈曲しない、照射する光はほぼ紫外光に限定されているなどの難点があるためである。

2020年、光熱効果により結晶が屈曲することを世界で初めて発見した[6]。光熱効果は物質が光励起状態を介して熱を放出する、光を吸収する全ての結晶で高速で起きる現象である。さらに2023年、光を当てると光熱屈曲と同時に、固有振動がより高速で起きることを世界で初めて発見した[7]。固有振動は物体が外部からの力が加わると形状や材質に応じた固有振動数で振動する物理現象であり、あらゆる物体で生じる。共振により屈曲角が大きく増幅でき、有限要素法によりシミュレーションもできた。このように「光熱効果」と「固有振動」を用いれば紫外光から可視光、近赤外光まで、広い範囲の波長の光であらゆる結晶を屈曲させることができ、シミュレーションにより動きの設計も可能である。また固有振動は光だけでなく磁場や音などあらゆる外部刺激で誘起され、結晶を高速で動かすことができる。このためメカニカル結晶をソフトロボットに応用するに当たっての難点が解決し、実際に応用する段階に達した。

上記の知見を基にして、有機結晶材料のソフトロボティクス的な応用を目的として研究渡航を実施した。実際に有機結晶をアクチュエーション材料として応用を構想するにあたり、材料が変形すると材料内で電圧が発生する「圧電効果」に注目した。圧電効果は材料内での分極の変化に起因し、中心対称性のない空間群を有する材料でのみ生じることが知られている。従来、圧電材料として多くの無機材料や金属材料が注目されてきたが、有機材料に関しては材料内の分子配列に対称性のないものが多く、圧電効果を有する材料は限られていた。一方、有機結晶は有機化合物が3次的に規則正しく配列しているという構造的特徴があり、またほとんど全てのキラル分子は中心対称性を持たないキラル結晶を形成する。このためキラル分子の結晶に注目することで、分子の機能を反映した多様な有機圧電材料の創出が期待できる。さらに、アミノ酸や糖、ビタミンなどの生体低分子はほとんどキラル分子であり、生体適合性の高い圧電材料の創出による生体への応用も期待できる。

以上を踏まえ、生体に非侵襲な可視光での圧電効果の発現に向け、生体低分子結晶の有機化合物色素による染色[8]を実施し、染色結晶の可視光照射下での光熱膨張を観察した(図1)。

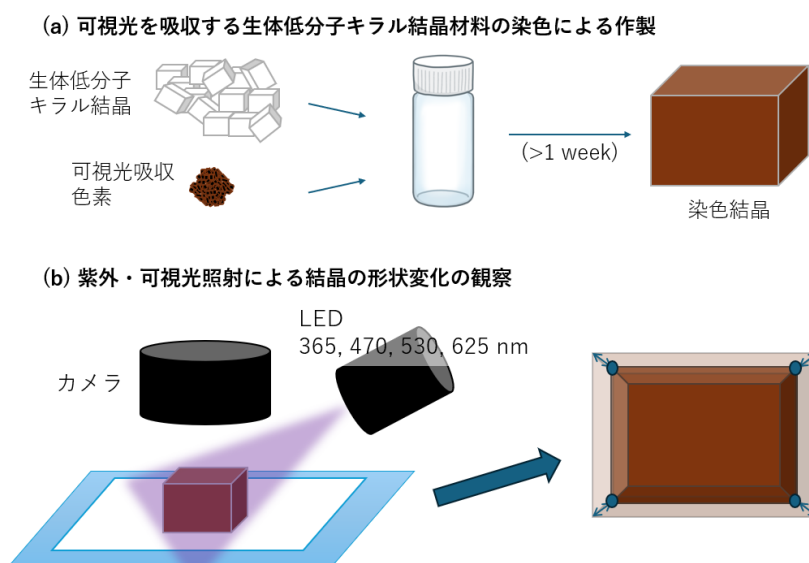


図 1. 可視光による結晶の光熱膨張の観察系

2. 結果

可視光(>400 nm)に吸収を持たない生体キラル低分子と、色素の組み合わせ[8]を同一バイアル内で純水に溶解し、1週間以上室温で静置すること(図 1a)により、茶褐色に染色された結晶材料(以下、染色結晶)を得ることができた(図 2a, 右上写真)。透過法による可視吸収スペクトルを測定した結果、502 nm から高波長にかけてショルダーが見られ、660 nm 付近まで吸収が見られることがわかった(図 2a, グラフ)。このように作製した染色結晶を純水に溶解すると茶褐色の外見を維持しながら、結晶が溶出して小さくなる様子が観察できた(図 2b)。同時に既報の手法[9]を参考に、すでに色素なしで溶媒蒸発法により作製した非染色結晶に、色素を貧溶媒に溶解して滴下することにより茶褐色のコーティング結晶を作製して水に溶解したところ、外側の色素が剥離する様子が見られた。このことから、色素が染色結晶内に分散して存在していることが示唆された。

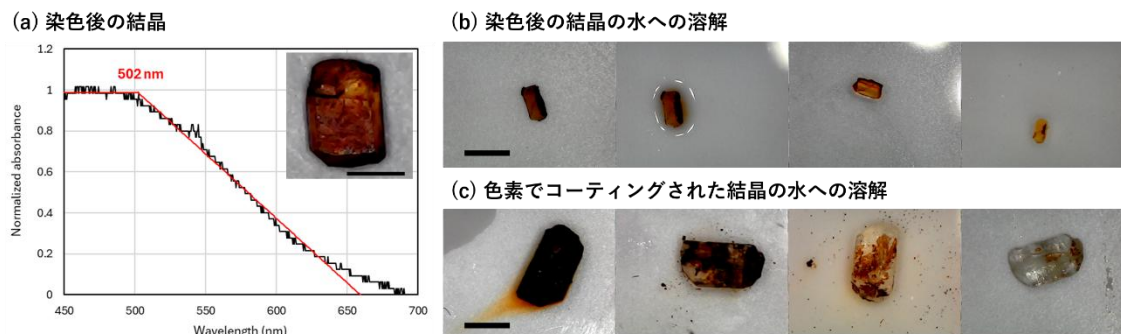


図 2. (a) 染色後の結晶の外見, (b, c) 染色/コーティング後の結晶の水への溶解

続いて、染色結晶の紫外・可視光による光熱膨張を観察した。LED の照射波長を 365, 470, 530, 625 nm (照射強度 150 mW)に変えて結晶に 30 秒間光照射を行った様子を顕微鏡カメラで観察し(図 1b)、得られた動画について結晶の上面の長辺、短辺方向の膨張率の時間依存性の解析を行った(図 3a)。その結果、4 波長全てで光熱膨張が確認でき、短辺の膨張率の方が長辺の膨張率よりも大きい異方的な膨張であることがわかった(図 3b)。このため、結晶構造の異方性に従って光熱膨張も異方的に生じていることが示唆された。照射波長ごとに比較すると長辺、短辺ともに紫外光が最も大きく(長辺 0.28%, 短辺 0.61%)、赤色光が最も小さかった(長辺 0.12 %, 短辺 0.16%)ことから(図 3c)、吸光度に概ね依存して膨張が生じていることがわかった。

最後に、光熱膨張に起因する圧電効果を考察するため、原子間力顕微鏡を用いて短辺方向の圧電効果の測定を試行した。その結果、-5 V から 5 V の電圧をプローブから印加することで 100–200 pm の変位が生じ(図 4)、圧電係数が~30 pm/V と算出できた。この値は有機結晶の標準的な圧電係数(1–10 pm/V)と比較して高く、光熱膨張による微小な構造変化でも効率よく圧電効果が発生する可能性が示唆された。ここまでの成果を基に、現在論文執筆中である。追加事項として圧電係数の異方性の測定、染色色素結晶の単結晶 X 線構造解析、染色色素のドーパ率の測定などを実施し、異方的な光熱膨張の結晶化学的な理解を行いたいと考えている。

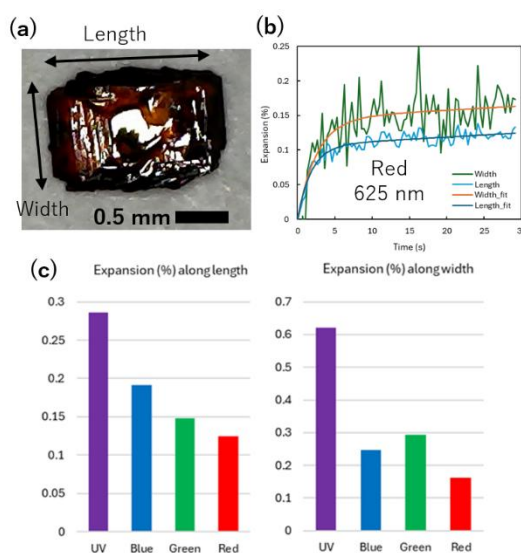


図 3. 染色結晶の光熱膨張の観察: (a) 長辺(Length)と短辺(Width)の定義, (b) 赤色光照射時の異方的な膨張, (c) 照射波長ごとの膨張率の比較

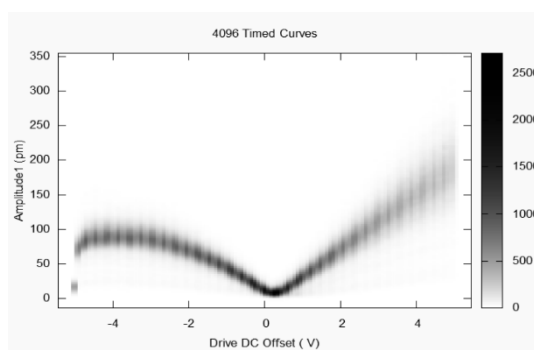


図 4. 原子間力顕微鏡による圧電効果の測定

文献

- [1] H. Koshima (ed), *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics*. (Wiley-VCH, **2020**).
- [2] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature*, **2003**, 425, 145.
- [3] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **2007**, 446, 778–781.
- [4] H. Koshima, S. Hasebe, **Y. Hagiwara**, T. Asahi, *Isr. J. Chem.*, **2021**, 61, 683–696.
- [5] W. M. Awad, **Y. Hagiwara** et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52, 3098–3169.
- [6] S. Hasebe, **Y. Hagiwara** et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 8866–8877.
- [7] **Y. Hagiwara** et al., *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 1354.
- [8] B. Kahr et al., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 893–952.
- [9] D. W. Kim, **Y. Hagiwara** et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33, 2305916.

【関係学会への参加状況等】

有機結晶のソフトロボットへの応用という研究領域のため、主にロボティクス、材料化学の学会に参加した(国際学会 2 件, 日本国内 1 件)。2024 年 7 月にオランダ・デルフトで開催された International Conference on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (MARSS 2024)に受入研究先のメンバーとともに参加・発表し、マイクロロボティクスの研究者とのネットワーク形成を行った。またこの学会中に自らの発表セッションで座長を務めた。2025 年 3 月の一時帰国時には日本化学会 第 105 春季年会に参加・発表し、若手研究者交流会への参加も含め、日本国内研究者のコミュニティ拡大も実施した。2025 年 7 月にはドイツ・アーヘンで開催された The 32nd International Conference on Photochemistry (ICP2025)に聴講参加し、日本からの研究者のドイツ観光のアテンドなどを含めた、光化学の研究者とのネットワーク形成を実施した。