

令和元年5月29日現在

機関番号：24402

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2014～2018

課題番号：26107013

研究課題名（和文）高次光励起による光応答性分子結晶のフォトメカニカル新現象の開拓

研究課題名（英文）Development of novel photomechanical phenomena of photoresponsive molecular crystals by high-order photoexcitation

研究代表者

小畠 誠也（Kobatake, Seiya）

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00325507

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 45,200,000円

研究成果の概要（和文）：光によって駆動するフォトメカニカル結晶は、光エネルギーを直接力学的エネルギーに変換でき、遠隔操作で機能できるフォトアクチュエーターとしての応用が期待できる。これまでに、ジアリールエテン結晶の収縮、伸長、屈曲などのフォトメカニカル挙動が報告されている。本研究では、既存のものとは異なるフォトメカニカル新現象の発現とそのメカニズムの解明を目指し、主に光誘起屈曲挙動の定量的評価、照射光強度依存性、照射波長依存性、偏光方向依存性、照射方向依存性、相転移を伴う特異な光誘起屈曲挙動、光誘起破砕挙動、フォトアクチュエーターとしてのアプリケーションについての研究成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は現在電気で動くアクチュエーターとは異なり、微細領域で使用できる新しいアクチュエーターとして機能することを示した。特に、光で駆動するアクチュエーターはフォトアクチュエーターと呼ばれ、電気配線を必要とせず、遠隔から光照射によって物体を曲げたり伸縮させたり、場合によってはねじったり破砕したりできる。本研究でそのメカニズムを明らかにし、光照射によって結晶表面からの反応深さが重要であることを明らかにしている。照射方法を工夫することで異なる動きを見出したことは本研究の意義の大きいところである。本研究成果は学術論文43報をはじめとして、学会発表、特許出願、新聞掲載などで公表した。

研究成果の概要（英文）：A photomechanical crystal driven by photoirradiation can convert photon energy directly into mechanical energy and can be remotely operated. Therefore, it can be expected to be applied as a photoactuator. We have previously reported photomechanical behavior such as shrinkage, expansion, and bending of diarylethene crystals. In this research, we focused on invention of the new photomechanical phenomena and their mechanism, mainly the quantitative evaluation of photoinduced bending behavior, the irradiation intensity dependence, the irradiation wavelength dependence, the irradiation polarization direction dependence, the irradiation direction dependency, the unique photoinduced bending behavior with a phase transition, the photoinduced twisting behavior, the photoinduced breaking behavior, and the application as a photoactuator.

研究分野：機能材料化学

キーワード：結晶 フォトクロミズム 複合光応答 結晶成長 相転移 ジアリールエテン 光誘起形状変化 フォトメカニカル効果

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

分子構造を制御し、ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズ（メゾスコピック領域）の材料の物性を思いのままに制御することが材料化学者の夢と研究の醍醐味である。分子の機能がメゾスコピック領域での集合体の機能に結びつくことは少なく、メゾスコピック領域で実働的な機能の発現は分子の設計だけでなく、集合体を形成する分子間相互作用も重要である。一方、何らかの外部刺激に応答して物性が変化する材料は近年注目を集めている。外部刺激に応じて、1:1 対応の機能の発現は良く知られているが、外部刺激の大きさや複合的な外部刺激（光で言えば、光強度や複数の励起光に相当）によって複雑に変化する材料へのアプローチ例はない。単純な1+1では考えることができない新しい複合的な物性変化へのチャレンジが要求され、単純な分子設計では到達することは難しい。

本研究代表者はこれまでに光可逆的に異性化反応を示すフォトクロミック化合物が結晶状態においてもフォトクロミズムを示し、図1に示すように結晶の形状が光可逆に変化することを見出している。このような機能をフォトメカニカル機能と呼び、本申請者を含めて精力的に研究されている。しかし、それらの光誘起結晶変形は収縮、伸長、屈曲に限定される。複合的な要素が生まれれば、螺旋運動や非連続性運動など高度なフォトメカニカル機能の創出が可能となる。複合的なフォトメカニカル機能は次世代マイクロロボット等のメゾスコピック領域での光駆動マイクロマシンに成り得る。

メゾスコピック領域で実働的な機能をもたらすにはそれらが複合的な要素で複合的に変化するシステム（集合体）が必要である。本研究では、フォトクロミックジアリールエテン結晶およびアモルファス固体が複数の光励起（複合光励起）によって複雑に光応答するシステムを探索し、フォトメカニカル新現象の創出とメゾスコピック領域における実働的な光駆動マイクロマシンの創製を目指した。

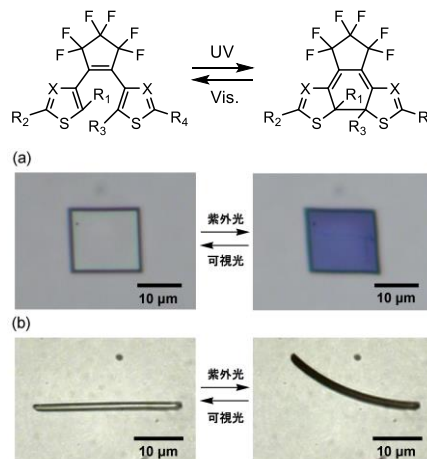


図1 ジアリールエテン結晶の光誘起結晶形状変化

2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミックジアリールエテン結晶およびアモルファス固体が複数の光励起（複合光励起）によって複雑に光応答する分子システムを構築し、フォトメカニカル新現象の創出とメゾスコピック領域における実働的な光駆動マイクロマシンの創製を目的とした。

3. 研究の方法

種々のジアリールエテン誘導体は既存の方法あるいは類似の合成法に従って合成した。結晶は再結晶法あるいは昇華法により作製した。光誘起結晶形状変化の観察にはマイクロスコープあるいはハイスピードカメラにより撮影した。紫外光はUV-LEDを用い、可視光はLEDあるいはハロゲンランプにフィルターを付けて照射した。

4. 研究成果

① 光誘起屈曲挙動の定量的評価

ジアリールエテン誘導体(1-6)の結晶は、紫外光照射および可視光照射により光可逆的に屈曲する。ジアリールエテン1および2は、紫外光光源から遠ざかる方向に屈曲し、ジアリールエテン3-6は紫外光光源に向かって屈曲した。これは、紫外光照射によるジアリールエテン分子のフォトクロミック反応に伴う結晶表面近傍の結晶の長さ方向への伸長あるいは収縮のためである。これらの結晶の屈曲の初速度を測定し、初速度の結晶厚み依存性について検討したところ、結晶の厚みが薄くなればなるほど屈曲速度が上昇することが明らかとなった。この屈曲の初速度と結晶の厚みの関係は、すべてTimoshenkoのバイメタルモデルの式を用いて説明できる。また、結晶表面から光反応した領域の厚み(h_2)と結晶のヤング率を求め、結晶自身が有する分子配列や分子特性に由来する屈曲の潜在的な能力を決定することに成功した。

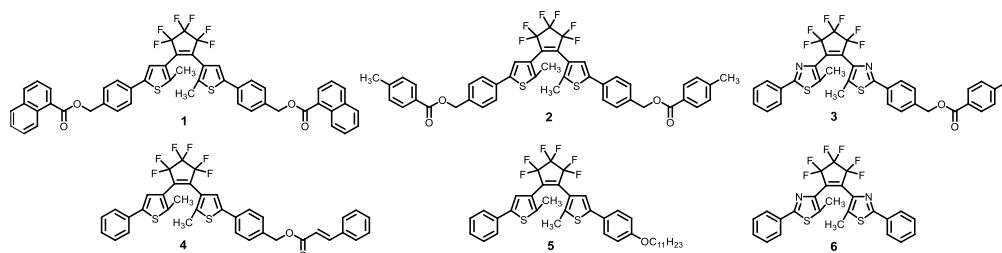


図2 光誘起結晶屈曲挙動を示すジアリールエテン

② 光誘起屈曲挙動に及ぼす照射光強度依存性、照射波長依存性、偏光方向依存性

光誘起屈曲挙動が分子1つ1つの反応による歪みに基づいて変形するのか、複合的な歪みによって変形するのかを明らかにするために照射光強度依存性について検討した。反応速度は照射強度に比例して線形的に速くなることが明らかとなった。これは屈曲速度が反応した分子数のみに依存し、反応によって生じた分子1つ1つの歪が結晶の大きな変形をもたらすと結論付けられる。

次に、照射波長依存性について検討した。ジアリールエテン **6** の棒状結晶を照射波長を変えることによる屈曲挙動の違いについて検討した。ジアリールエテンの結晶に 365 nm の光照射を行うと照射光に向って屈曲し、可視光照射により元に戻る可逆な屈曲挙動を示した。一方、380 nm の光照射においては一旦照射光から遠ざかる方向に屈曲し、その後照射光に向って屈曲することが明らかとなった。さらに、可視光の照射方向を変えることにより異なる屈曲挙動を示した。このように照射光の波長依存性が明らかになり、結晶中への光のしみこみ深さが屈曲現象に大きく影響していることが明らかとなった。

偏光照射を行うと、偏光方向により分子の吸収係数が異なるため屈曲速度が異なると考えられる。ジアリールエテン **1** の棒状結晶に偏光照射すると、吸収係数が大きくなる偏光方向での照射では無偏光に比べて屈曲速度は大きくなり、吸収係数が小さくなる偏光方向での照射では無偏光に比べて屈曲速度は小さくなった(図3)。偏光方向に応じて、反応深さが異なり、屈曲に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。反応深さによる屈曲速度の違いについては、パイメタルモデルでの屈曲速度に及ぼす結晶厚み依存性と同様に関連付けられる。

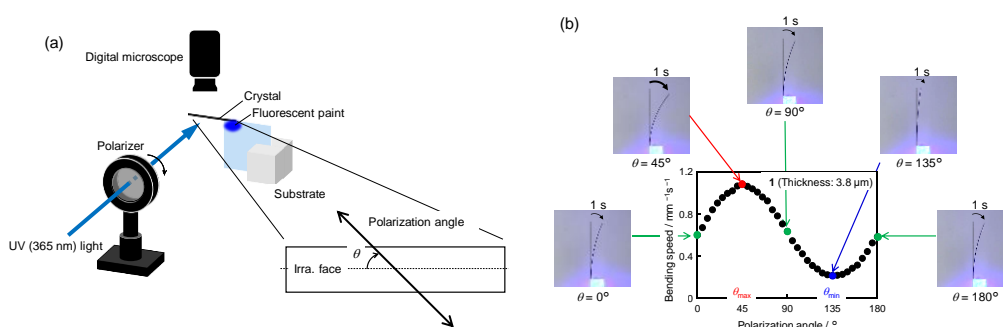


図3 結晶への偏光照射におけるセットアップと光誘起屈曲挙動の偏光方向依存性

③ 光誘起結晶屈曲挙動に及ぼす照射方向依存性

ジアリールエテン結晶に紫外光照射する際に様々な方向から照射を行った。結晶の特定の面に垂直な方向から照射すると、結晶は屈曲した。一方、結晶の先端方向から照射すると twisting を示した。さらに、少し角度を変えると、右巻き twisting から左巻き twisting にまで変えることができる。これらの結果は光照射における照射方向により光誘起形状変形を制御できることを意味している。

④ 相転移を伴う光誘起屈曲挙動

オクチル基を有するジアリールエテン結晶が紫外光照射の際に可逆な相転移を起こすことを見出した。図4に示すように、紫外光照射により屈曲し、その途中で熱的相転移が起こる。結果的に、紫外光照射のみで屈曲の往復運動が観測され、可視光照射で再び屈曲の往復運動が観測された。フォトクロミック反応により相転移温度が低下し、複雑な運動となっている。また、結晶の片側に紫外光を照射し、続けて昇温および降温を行うと可逆な屈曲挙動が見られた。このように、光と熱にตอบสนองして屈曲する結晶を見出した。このような材料は光によって相転移温度を制御可能であり、新しいフォトメカニカル材料として展開できる。

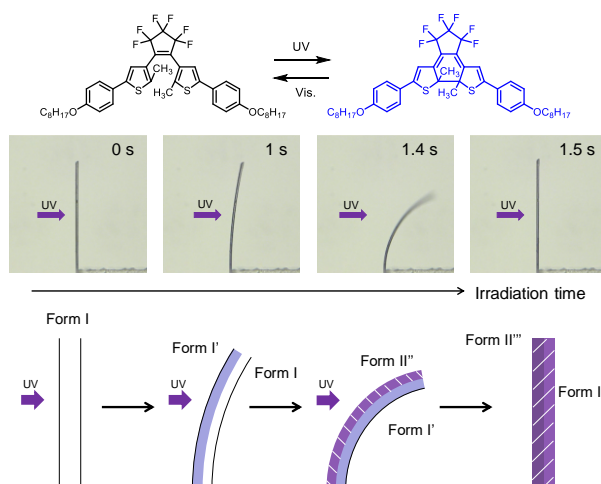


図4 光誘起屈曲挙動の往復運動

⑤ 相転移に伴い発光波長の異なるジアリールエテン結晶

2種類の多形を有するジアリールエテン結晶を見出した。ヘキサン中では 0.017 の蛍光量子収率を有するが、結晶状態では 0.5 以上の量子収率を示した。このジアリールエテンは結晶状態でフォトクロミズムを示さないが、熱力学的な多形間相転移を示す。最初は黄色の発光を示すが、50℃に加熱しその温度で放置すると、一旦暗くなり、その後オレンジ色の強い発光を示す。

した。このような蛍光色変化は相転移の可視化に使用できる。

⑥ 光誘起砕破現象を示すジアリールエテン結晶

可逆な現象ではないが、高速な光砕破現象が見つかった。分子間相互作用が反応前後で大きく異なったためと考えられる。ウレタン結合を有するジアリールエテンでは分子間水素結合により分子同士が強固に連なっている。フォトクロミック反応により分子の動きに伴い水素結合がはずれ大きな力となり、砕破現象が観察された。砕破に伴い結晶破片は数 m/s の速度で飛び散った。このように、大きなエネルギーの放出が観察された。

⑦ 金蒸着させた結晶の屈曲挙動と電流 ON/OFF スwitching

ジアリールエテン **6** の結晶に金をコーティングし、光誘起屈曲挙動について検討した。数十 nm の厚みの金をコーティングしても屈曲挙動は観察され、数 10 回の繰り返しが確認できた。金を蒸着させた結晶の屈曲の初速度と結晶の厚みの関係は、バイメタルモデルを拡張したモデルを用いて解析できた。さらに、図 5 に示すように金蒸着させた結晶に電圧を印加し電流を流すことに成功し、紫外光および可視光の交互照射により結晶を屈曲させることにより電流を ON/OFF スwitch できた。このスitching は少なくとも 10 回以上繰り返し可能であり、微小空間領域における光による電気回路 ON/OFF スwitch として利用できる。

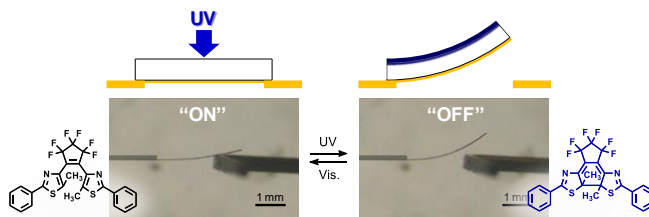


図 5 金蒸着させた結晶を用いた電流 ON/OFF スitching

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 43 件)

- ① Sanae Ishida, Daichi Kitagawa, [Seiya Kobatake](#), Sunnam Kim, Seiji Kurihara, Tsuyoshi Fukaminato
Efficient "turn-off" fluorescence photoswitching in a highly fluorescent diarylethene single crystal
Chem. Commun., **55(40)**, 5681-5684 (2019). 査読有, [DOI: 10.1039/c9cc02441g]
- ② Akira Hirano, Daichi Kitagawa, [Seiya Kobatake](#)
Photomechanical bending behavior of photochromic diarylethene crystals induced under polarized light
CrystEngComm, **21(15)**, 2495-2501 (2019). 査読有, [DOI: 10.1039/C9CE00175A]
- ③ Xinning Dong, Fei Tong, Kerry M. Hanson, Rabih O. Al-Kaysi, Daichi Kitagawa, [Seiya Kobatake](#), Christopher J. Bardeen
Hybrid organic-inorganic photon-powered actuators based on aligned diarylethene nanocrystals
Chem. Mater., **31(3)**, 1016-1022 (2019). 査読有, [DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04568]
- ④ Daichi Kitagawa, Hajime Tsujioka, Fei Tong, Xinning Dong, Christopher J. Bardeen, [Seiya Kobatake](#)
Control of photomechanical crystal twisting by illumination direction
J. Am. Chem. Soc., **140(12)**, 4208-4212 (2018). 査読有, [DOI: 10.1021/jacs.7b13605]
- ⑤ Hikaru Sotome, Tatsuhiro Nagasaka, Kanako Une, Soichiro Morikawa, Tetsuro Katayama, [Seiya Kobatake](#), Masahiro Irie, Hiroshi Miyasaka
Cycloreversion reaction of a diarylethene derivative at higher excited states attained by two-color two-photon femtosecond pulsed excitation
J. Am. Chem. Soc., **139(47)**, 17159-17167 (2017). 査読有, [DOI: 10.1021/jacs.7b09763].
- ⑥ Daichi Kitagawa, Kaito Kawasaki, Rika Tanaka, [Seiya Kobatake](#)
Mechanical behavior of molecular crystals induced by combination of photochromic reaction and reversible single-crystal-to-single-crystal phase transition
Chem. Mater., **29(17)**, 7524-7532 (2017). 査読有, [DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02558]
- ⑦ Akira Hirano, Takuya Hashimoto, Daichi Kitagawa, Kenji Kono, [Seiya Kobatake](#)
Dependence of photoinduced bending behavior of diarylethene crystals on ultraviolet irradiation power
Cryst. Growth Des., **17(9)**, 4819-4825 (2017). 査読有, [DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00755]
- ⑧ Daichi Kitagawa, Tatsumoto Nakahama, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, [Seiya Kobatake](#)
Polymorphs of a diarylethene that exhibits strong emission and direct visualization of polymorphic phase transition process by fluorescence color change
Dyes Pigm., **139**, 233-238 (2017). 査読有, [DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.006]
- ⑨ Daichi Kitagawa, Tomohiro Okuyama, Rika Tanaka, [Seiya Kobatake](#)
Photoinduced rapid and explosive fragmentation of diarylethene crystals having urethane bonding
Chem. Mater., **28(14)**, 4889-4892 (2016). 査読有, [DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02017]
- ⑩ Daichi Kitagawa, Rika Tanaka, [Seiya Kobatake](#)

Photoinduced stepwise bending behavior of photochromic diarylethene crystals
CrystEngComm, **18**(38), 7236-7240 (2016). 査読有, [DOI: 10.1039/c6ce00607h]

- ⑪ Daichi Kitagawa, Rika Tanaka, Seiya Kobatake
Dependence of photoinduced bending behavior of diarylethene crystals on irradiation wavelength of ultraviolet light
Phys. Chem. Chem. Phys., **17**(41), 27300-27305 (2015). 査読有, [DOI: 10.1039/c5cp03073k]
- ⑫ Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake
Photoreversible current ON/OFF switching by photoinduced bending of gold-coated diarylethene crystals
Chem. Commun., **51**(21), 4421-4424 (2015). 査読有, [DOI:10.1039/c5cc00355e]

[学会発表] (計 158 件)

- ① Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa
Photochromic diarylethene crystals that exhibit unusual photomechanical behavior (Invited Lecture)
10th Asian Photochemistry Conference (APC 2018) (Taipei, Taiwan, December 16-20, 2018)
- ② 小島誠也
光で結晶を曲げる, C1-04 (招待講演)
第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 (タワーホール船堀, 2018 年 10 月 23-25 日)
- ③ 小島誠也
フォトクロミック結晶の光化学と固体物性変化 (特別講演)
第 61 回放射線化学討論会 (大阪市立大学杉本キャンパス (大阪市住吉区), 2018 年 9 月 26-28 日)
- ④ Seiya Kobatake
Photoinduced crystal shape change of photochromic diarylethene crystals (Plenary Lecture)
13th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (CGOM13) (Seoul, Korea, August 27-30, 2018)
- ⑤ 小島誠也
光に応答する微小なフォトメカニカル結晶材料 (特別企画講演)
日本化学会第 98 春季年会 (日本大学理工学部船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日)
- ⑥ 小島誠也, 川崎魁人, 北川大地
ジアリールエテン結晶の熱的相転移を伴う光誘起形状変形 (口頭発表)
第 26 回有機結晶シンポジウム (山形大学米沢キャンパス (米沢市), 2017 年 11 月 3-5 日)
- ⑦ 小島誠也
光をあてると、色づく・曲がる・ねじれる有機結晶材料 (招待講演)
第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (タワーホール船堀, 2016 年 11 月 14-16 日)
- ⑧ Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa, Rika Tanaka, Kaito Kawasaki
Unusual photoinduced bending behavior of photochromic diarylethene crystals (Oral Presentation)
8th International Symposium on Photochromism (ISOP 2016) (Shanghai, China, November 4-7, 2016).
- ⑨ 小島誠也
高次光励起による光応答性分子結晶のフォトメカニカル新現象の開拓 (特別企画講演)
日本化学会第 96 春季年会 (同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日)
- ⑩ Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa
Photomechanical actuators of photochromic diarylethene crystals (Oral Presentation)
Pacifichem 2015 (Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015).
- ⑪ 小島誠也
光応答性有機分子結晶の光化学と固体物性変化 (光化学協会賞 受賞講演), 1A104
2015 年光化学討論会 (大阪市立大学, 2015 年 9 月 9-11 日)
- ⑫ Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa
Photoresponsive bending and twisting of photochromic diarylethene crystals (Poster Presentation)
XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry (Bordeaux, France, July 13-18, 2014).
- ⑬ Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa
Photoresponsive molecular machinery of photochromic diarylethene crystals (Invited Oral Communication), OC-CGOM-31
Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 (ACTS-2014) and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (CGOM11) (Nara, June 17-20, 2014).

[図書] (計 6 件)

- ① 小島誠也
ジアリールエテン分子結晶のアクチュエーター機能 (第 2 編、第 5 章), 光機能性有機・高分子材料における新たな息吹, シーエムシー出版, 50-60 (2019).
- ② Masakazu Morimoto, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, H. K. Bisoyi, Q. Li, S. Wang, H. Tian

Chapter 8. Photochromic bulk materials, In *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*, First Edition, Eds. by H. Tian, J. Zhang, Wiley-VCH Verlag, 2016, pp. 281-361.

- ③ Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa
Photoinduced mechanical motion of photochromic crystalline materials, In *Advances in Organic Crystal Chemistry, Comprehensive Reviews 2015*, Eds.: R. Tamura, M. Miyata, Springer, pp. 533-547 (2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

- ① 名称: ジアリアルエテン化合物、フォトクロミック材料、及び表示媒体
発明者: 小島誠也
権利者: 大阪市立大学
種類: 特許
番号: 特願 2019-39239
出願年: 平成 30 年度 (2019/3/5)
国内外の別: 国内
- ② 名称: ジアリアルエテン化合物、フォトクロミック材料、及び調光部材
発明者: 小島誠也、北川大地
権利者: 大阪市立大学
種類: 特許
番号: 特願 2018-38826
出願年: 平成 29 年度 (2018/3/5)
国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

- ① 名称: ジアリアルエテン化合物を含むフォトクロミック材料および光機能素子
発明者: 小島誠也
権利者: 大阪市立大学
種類: 特許
番号: 特許第 5920780
取得年: 平成 27 年度 (2016/3/8)
国内外の別: 国内

[その他]

報道関連情報

- ① 『子供の科学』平成 30 年 5 月号に紹介。『光を当てると方向によって結晶の形が変わる』
(2018/4/10)
- ② 化学工業日報 朝刊 1 面に掲載。『ジアリアルエテン結晶・光照射でさまざまな形状・体内ロボ応用期待』(2018/2/22)
- ③ 日刊工業新聞 34 面に掲載。『大阪市大、蛍光で高コントラスト・高速スイッチング材開発』
(2017/7/13)
- ④ 化学工業日報 6 面に掲載。『蛍光スイッチ、高速・高効率に 新シリカナノ粒子を使用』
(2017/7/18)

ホームページ (大阪市立大学大学院工学研究科小島研究室)

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/kobatakelab/>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名: 北川 大地

ローマ字氏名: KITAGAWA, Daichi