

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05986・19K21132

研究課題名（和文）光誘起移動を示す有機結晶によるナノ材料運搬および集積化に関する研究

研究課題名（英文）Study of nanomaterials transport and integration using photoinduced motion of organic crystals

研究代表者

齋藤 滉一郎 (Saito, Koichiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：00828296

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：アミノアゾベンゼン化合物の結晶が、可視光を斜めから照射することで光源から逃げるような負の走光性を示すことを新規に見出した。紫外から近赤外光を含む擬似太陽光源からの白色光でも移動が誘起された。結晶に蛍光性量子ドットを混ぜ込み、光照射によって結晶と一緒にガラス表面上を移動させることにも成功し、ナノ材料運搬が可能であることを示した。運搬後の結晶をメタノール等の溶剤で除去することで、運搬されたナノ材料のみを基板上に残すことも可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶が固体表面上を光刺激によって移動する光誘起移動現象について、単一光源からの可視光照射のみで実現できる化合物を見出した。単純な低分子化合物でも光刺激にตอบสนองして生物のような走光性を実現できることが実証された点で大きな学術的意義があり、ソフトマテリアル、マイクロモーター、マイクロ流体システム等の発展にも寄与すると期待される。さらに、移動現象を利用したナノ材料運搬にも成功し、新規ナノ材料集積技術への応用可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Negative phototaxis of azobenzene crystals was demonstrated for the first time under oblique visible-light illumination. The motion was also achieved using solar simulated light including UV and near-infrared light. Fluorescent quantum dots mixed with the crystals were successfully moved on a glass surface. We realized transportation of nanomaterials from one place to another by use of the light-induced motion of the crystals. In addition, we can exclusively deposit the transported nanomaterials on the substrate by removing the crystals with methanol.

研究分野：光化学

キーワード：光応答性有機材料 アゾベンゼン 移動現象 走光性 有機結晶 物質輸送

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状化合物やナノ粒子等のナノ材料は互いに集積化することで様々な特性が得られることから、ナノスケールの光学、電気素子の開発につながることを期待されている。種々のナノ材料を複合し、デバイス開発を促進するには集積化の技術の発展が必須であるが、現在までのところ集積化した構造の新規物性やその機構に関する研究が主体となっている。異種の原子層を積み重ねる場合、はく離した原子層を基板上的目的の原子層の上に転写していく手法が主に用いられるが、この場合、通常は長時間かけて手作業による原子層の積層を行うことになる。さらに、その原子層が重なっている位置に的確にナノ粒子を配置させるといった操作は非常に困難である。

一方、光照射によって有機結晶が基板上を移動するという特異な現象が近年報告されている[1]。この光誘起移動は、アゾベンゼン誘導体(3,3'-ジメチルアゾベンゼン)の結晶に紫外光と可視光を同時に異なる方向から照射すると、紫外光から遠ざかる方向に結晶が移動する現象である(図1)。この結晶は光照射によるシス体、トランス体の異性化に伴って、融解または固化する性質があり、これらを異なる位置で同時に生じさせることで移動が生じているものと考えられている。ガラス基板などの固体表面上を大気条件下で光によって移動させられるため、物質の運搬材料として期待されているものの、移動の機構が十分に解明されておらず、結晶以外の物質を移動させた報告はなかった。

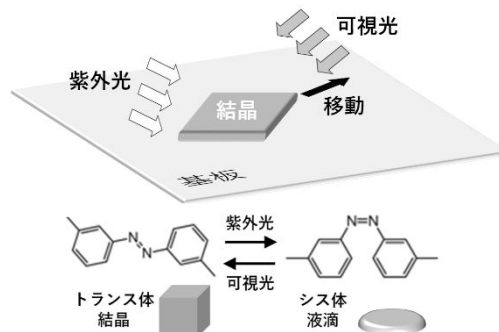


図1. 光誘起結晶移動の模式図

2. 研究の目的

本研究では、ナノ材料集積において、上述の光誘起移動を示す有機結晶を利用することを目的とした。光誘起移動を示す結晶にナノ材料を混在させれば、光によって様々なナノ材料を所望の位置(他の積層構造や電極上)へ簡便に移動させられるため、デバイス作製の幅が向上することが期待される。ナノ材料の集積では転写、自己組織化、リソグラフィなど様々な手法がとられるが、気相中で基板上的ナノ材料を直接動かすという独自の手法を試みた。

また、光による結晶移動現象は近年報告されたばかりであり、融解した結晶がどのように流動し、その結果全体としての移動を生じているのかは分かっていない。そこで、蛍光量子ドット等のナノ材料の運搬を試みると同時に、結晶移動時のナノ材料の挙動を観察することで、流動のその場観測を行うことも目的とする。結晶中に混在する量子ドットからの蛍光を観察することで、光誘起移動時にどのように流動しているのかを観測できるようになると考えられる。これにより、移動現象の機構解明につながる重要な知見が得られ、移動速度、方向の精密制御につながることを期待される。

3. 研究の方法

光誘起移動を示す結晶を細かくすりつぶし、その粉末をガラス基板上に付着させたものを試料として実験を行った。すりつぶした後も結晶性が保たれることは粉末XRDにより確認した。紫外光及び可視光を斜めから照射し、結晶が移動する様子を明視野顕微鏡によって観察した。また、熱で融解した結晶と蛍光量子ドット分散液を混合し、冷却により再結晶化させることで量子ドットを含有する結晶を得た。また、照射光を基板の表側からだけでなく、裏側からも照射できるように光学系を調整した。

4. 研究成果

単色光照射のみで移動する結晶の発見

ナノ材料運搬に適した有機結晶を探索する中で、アミノアゾベンゼンの一種である4-メチルアミノアゾベンゼン(4-MAAB)(図2a)が単色の可視光照射のみでガラス基板上をアメーバのように移動することを新規に見出した[2]。アミノアゾベンゼン系の化合物はアミノ基が電子供与性であるため、光異性化した後の熱戻りのエネルギー障壁が低くなる。そのため、ジメチルアゾベンゼンの光誘起移動に必要なシス-トランスの光異性化の操作が必要なく、室温でトランス体へ戻ると期待される。メタノール中での4-MAABの光異性化による吸光度変化を測定したところ、光励起によって一秒以内に異性化の定常に達し、励起を止めると即座に元のスペクトルに戻った。素早く光異性化し、熱戻りも速い化合物であることが確認された。さらに、4-MAAB結晶を薄膜化した試料を偏光顕微鏡で観察すると、青色光励起によって結晶が融解し液相となる様子が確認され、照射停止後に高速で再結晶化する様子が確認された。

そこで、図2bのようなセットアップで結晶の粒を乗せたカバーガラスの裏側から青色光照射を行った。すると、光源から遠ざかる方向に結晶が動く様子が明確に確認された(図2c)。光源の位置は固定されており、走査などは全く行っていない。光から逃げるような動きであるため、結晶が生物のように負の走光性を示したといえる。光は斜め入射しているため、基板と結晶が接触する表面において、光源に近い側では十分に融解し流動性が高まる一方で、遠い側では十分に融解せず、結晶に戻りやすくなっていると考えられる。光を表側から入射させた場合は、結晶が

ほとんど元の位置から動かない。これは結晶の上部のみが融解し、基板に接する部分が固体のままであるからと考えられる。

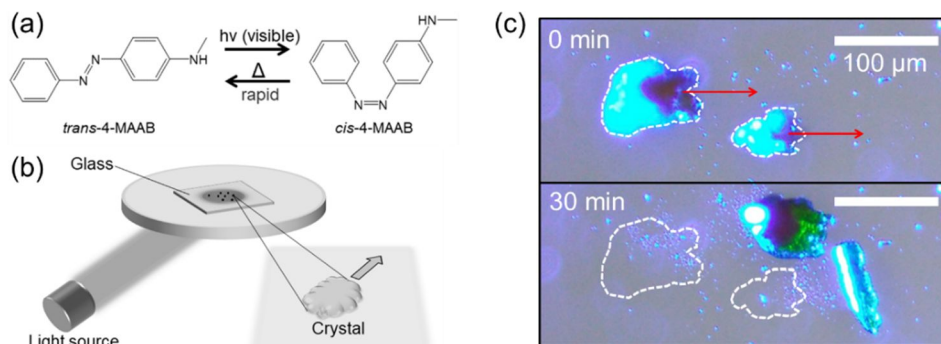


図 2. (a) 4-MAAB の構造式と光異性化 (b) 光誘起移動実験の模式図 (c) 結晶移動の様子

続いて、擬似太陽光源を用いた白色光による結晶移動も試みた。結晶の移動速度は単色光の場合に比べて速度は遅いものの、光から逃げる方向に移動を示した。紫外から近赤外まで多波長の混ざった白色光を用いた場合でも光誘起移動が可能であることが示された。この結果は、より高感度に光に反応する分子の結晶であれば、太陽光下での移動も実現可能であることを示唆している。

本研究では 4-MAAB が固体平面上において、光から逃げる負の走光性を示すことを初めて示した。光を基板裏側から斜め入射することで結晶表面に光強度の勾配を生じさせ、高速な熱戻りによる再結晶化も利用することで単色光のみでの移動を実現している。光源に近い側では光強度が強いため融解しやすく、光源から離れた側では弱いため熱戻りによる再結晶が優勢になっていると考えられる。この非平衡な状態が結晶に負の走光性もたらす原因と推測される。負の走光性は 4-(ジメチルアミノ)-2-メチルアゾベンゼンでも観測され、普遍性のある現象であることも判明した。このことから、単純な低分子化合物でも光刺激に反応して、生物のような動きを実現できることが実証された。光から逃げるように有機結晶が移動する本現象はソフトマテリアル、マイクロモーター、マイクロ流体システム等の発展にも寄与すると期待される。

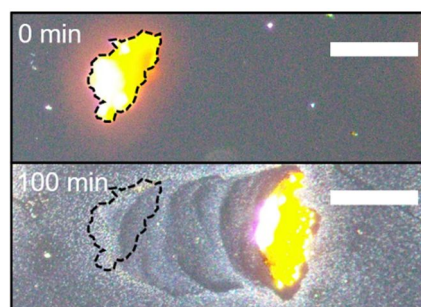


図 3. 擬似太陽光照射による結晶移動

結晶によるナノ材料運搬

ナノ材料が光誘起結晶移動により運搬される挙動を観測するために、セレン化カドミウム (CdSe) の蛍光性量子ドットを用いた。蛍光性量子ドット分散液を融解した 4-MAAB に混合し、室温で冷却することで結晶を得た。励起光は 465 nm で 4-MAAB の光異性化と量子ドットの励起を同時に行った。光励起された量子ドットによる赤色発光を示す結晶が、光源から逃げるように移動する様子が観測された (図 4)。光誘起結晶移動を利用して簡便にナノ材料を運搬可能であることが実証された。また、移動の過程で発光が明るく観測されたり、暗く観測されたり様子も観測された。これは量子ドットを多く含んだ部位が結晶全体の移動に伴って、結晶中での位置を変化させていることを示唆する。基板裏側から光を照射している本実験系では、量子ドットが基板表面から離れていると 4-MAAB 結晶の強い光吸収によって励起光が減衰され、十分に発光できないと考えられる。一方、表面に近ければ結晶による励起光減衰が抑えられ、明るく発光できる。つまり、結晶中の量子ドットは上下に位置を変えながら運搬されていることが示唆され、光によって融解した結晶の一部が対流を生じながら移動現象を駆動しているものと考えられる。本結果から、これまで不明瞭であった光誘起移動の機構解明につながる重要な知見が得られた。さらに、移動した後に基板をメタノール中に浸漬することで 4-MAAB のみを除去し、量子ドットを基板上に残すことにも可能となった。これにより、本研究課題の当初の目的であった新規ナノ材料集積技術の開発に向けて大きく前進し、今後の発展が期待される。

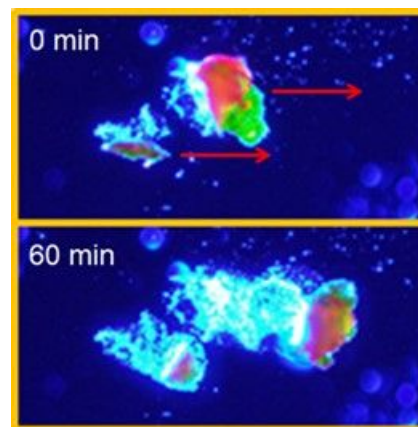


図 4. 光誘起結晶移動による量子ドット運搬

引用文献: [1] E. Uchida, R. Azumi and Y. Norikane, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 7310 [2] K. Saito, M. Ohnuma and Y. Norikane, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 9303.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Saito Koichiro, Ohnuma Mio, Norikane Yasuo	4. 巻 55
2. 論文標題 Negative phototactic behaviour of crystals on a glass surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9303 ~ 9306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc03826d	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齋藤晃一郎、大沼未央、則包恭央
2. 発表標題 単色光照射によるアゾベンゼン結晶の並進運動の誘起
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saito Koichiro, Ohnuma Mio, Norikane Yasuo
2. 発表標題 Crawling motion of azobenzene crystals by a single visible light source
3. 学会等名 9th International Symposium On Photochromism
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hideko Koshima (Book Editor), Yasuo Norikane, Koichiro Saito	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 427p. (chapter 4 p.83-103)
3. 書名 Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, Chapter 4 Crawling Motion of Crystals on Solid Surfaces by Photo induced Reversible Crystal to Melt Phase Transition	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----