

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651172

研究課題名(和文) 光分子スプリング運動を駆動源とする微小物体捕捉/運動システムの開発

研究課題名(英文) Manipulation of small objects in liquid crystals by dynamical disorganizing effect of push-pull-azobenzene-dye

研究代表者

栗原 清二 (Kurihara, Seiji)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：50225265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：アゾベンゼン誘導体のトランス体-シス体-トランス体の連続的な光異性化反応サイクルを駆動源として、「微小物体を捕捉/運動」させることのできる材料開発を目指し、システム構築のための必要要件、影響因子を明らかにすることを目的として、(1)液晶マトリックスにアゾベンゼン分子を添加した系中の微小物体の光照射による微小物体の捕捉・操作、(2)微小物体表面をアゾベンゼン分子で修飾したものを液晶マトリックスに分散した系における捕捉・操作に成功した。

研究成果の概要(英文)：Phase transition of a liquid crystal containing a push-pull azobenzene dye could be induced efficiently during irradiation with visible light. The dynamical disorganizing effect of the push-pull azobenzene dye on the liquid crystalline order through its trans-cis-trans photoisomerization cycle under visible light was contributed to the efficient phase transition. Then, the effects of light irradiation on the motion of small objects dispersed in the liquid crystals containing the push-pull azobenzene were explored, and the manipulation and assembly of those objects were successfully achieved in the nematic phase but also in the smectic phase.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/マイクロ・ナノマシン

キーワード：アゾベンゼン プッシュプル型アゾベンゼン 光異性化 微小物体 マニピュレーション 物体操作

1. 研究開始当初の背景

筋肉収縮を駆動するミオシン・アクチン系のリニアモーターは、ATPの加水分解により発生する化学エネルギーを力学エネルギーへと変換している例であるが、このような自然界の仕組みを参考にして、高効率エネルギー変換システムを構築しようとする多くの試みがなされている。

エネルギー源として光を用い、光異性化による分子形状変化を利用することで物体を輸送・運動させることができれば、排出物を伴わないクリーンなエネルギー変換システムの構築が可能となるが、このようなシステムの開発はこれまで殆どなされていない。

2. 研究の目的

アゾベンゼン分子は、分子形状が棒状のトランス体と屈曲したシス体間の光反応をすることが知られている。アゾベンゼン分子の中でも、両末端に電子供与性基、吸引性基を有するプッシュプル型アゾベンゼンは光吸収により生じたシス体からトランス体への熱戻り反応が著しく速いことから、単一波長を照射することで、トランス体-シス体-トランス体の連続的な光異性化反応サイクルを起こすことができる。

本研究は、この連続的な分子形状変化を駆動源として「微小物体を捕捉/運動」させることのできるシステム構築のための必要要件、影響因子を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

アゾベンゼン誘導体を添加した液晶中での微小物体の運動挙動、および微小物体にアゾベンゼン分子を修飾することにより光応答性を付与した微小物体の液晶中での運動挙動について調べた。

(1)アゾベンゼン誘導体を添加した系

①サーモトロピック液晶中での光運動挙動

サーモトロピック低分子液晶中での微小物体の光運動挙動に及ぼす配向構造の影響について調べた。

②リオトロピック液晶中での光運動挙動

水中での微小物体操作を目指して、水溶媒中で液晶性を示すリオトロピック液晶をマトリックスとした光運動挙動を調べた。

③ポリエチレングリコール中での光運動挙動

ポリエチレングリコール(PEG)中での微小物体の光運動挙動を調べた。

(2)アゾベンゼン誘導体を表面修飾した微小物体の光運動挙動

4. 研究成果

(1)アゾベンゼン誘導体を添加した系

①サーモトロピック液晶中での光運動挙動

アゾベンゼン骨格の分子両末端に電子供与性基と電子吸引性基を有するDR1を、ネマチック液晶相を示す5CB、あるいはスメクチック液晶相を示す8CBに添加した系において、光照射に伴う微小物体の運動挙動について調べた。DR1の比較対象化合物としてBMABを用いた。

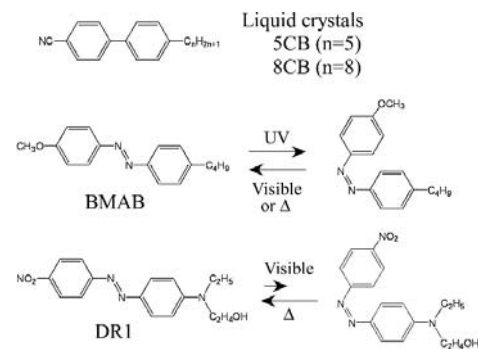


図1. 用いたアゾベンゼン分子、液晶分子

5CBにBMAB(4.6 mol%)あるいはDR1(0.1 mol%)を添加した試料をラビング配向処理したガラスセルに注入した。このようにして作製した液晶配向試料の光反応に伴う相変化挙動を図2に示した。縦軸は直交した偏光版間に試料を置いたときのHe-Neレーザー(633nm)をモニター光としたときの透過光強度で、光照射に伴う変化をプロットしたものである。5CB/BMABでは、紫外光(366nm)を照射したところ、照射直後に透過光がほぼゼロとなり、ネマ

チック相から等方相に光相転移し、紫外光照射を止めた後も等方相のままであった。

一方、5CB/DR1 では、DR1の極大吸収波長近傍の可視光を照射したところ、可視光照射時のみ透過光強度がほぼゼロとなり、可視光照射時のみネマチック相から等方相に相転移することがわかった。

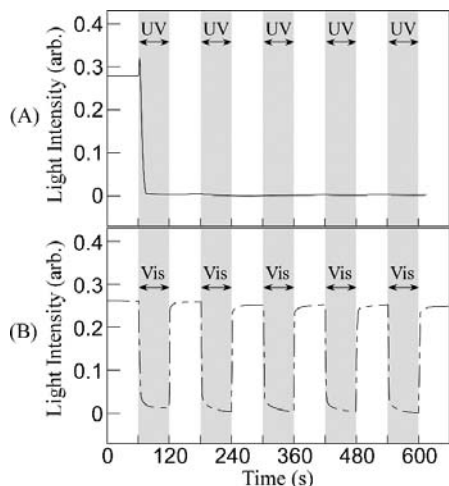


図2. 5CB/BMAB (A)、5CB/DR1 (B)の光相転移挙動

5CB/BMAB、5CB/DR1 の各混合試料に長さ約 $30\ \mu\text{m}$ 、直径 $8\ \mu\text{m}$ を添加した試料をラビング配向処理したガラスセル(セル厚 $50\ \mu\text{m}$)に注入後、5CB/BMAB には紫外光レーザー(375nm、13mW)、5CB/DR1 には可視光レーザー(488nm、15mW)を照射したときのガラスロッドの運動挙動を図3に示した。

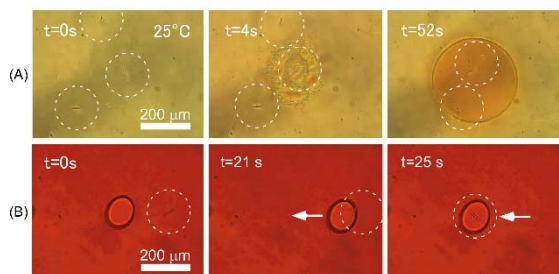


図3. ガラスロッドを添加した 5CB/BMAB (A)、5CB/DR1 (B)の光相転移およびガラスロッドの運動挙動

5CB/BMAB では、紫外レーザー光を照射するとただちに相転移が誘起され、レーザー光を走査する

と相転移領域が広がるのみで、ガラスロッドが動くことはなかった(図3A)。一方、5CB/DR1 では、相転移領域はレーザー光の走査に伴い移動した。ガラスロッドにレーザー光を照射することで、ガラスロッド周辺を等方相状態とし、そこからレーザー光を走査したところ、光相転移した領域とともにガラスロッドを捕捉・操作することができた(論文②)。スメクチック相でも同様に捕捉・操作可能であった。スメクチック相はネマチック相に比べて流動性が低いことから、微小物体のパターニングが容易であった(図4、論文②)

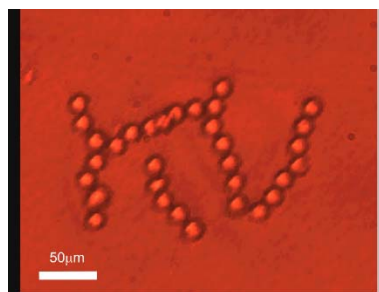


図4. 8CB/ DR1 中のシリカビーズのパターニング

②リोटロピック液晶中での光運動挙動

水中で液晶性を示すリोटロピック液晶をマトリックスとした光運動挙動を調べることを目的に、リン脂質を有するアゾベンゼン分子を合成した(図5)。

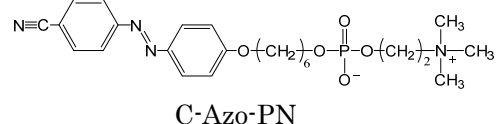


図5. リン脂質を有するアゾベンゼン分子

水中でリोटロピック液晶相を発現することが知られているテトラデシルトリメチルアンモニウムブロミドとC-Azo-PNの混合物(98:2 mol%)にガラスロッドを添加した試料を調整し、ガラス基板上に薄膜を形成した。この薄膜に可視光レーザー(488、40mW)を照射した時のガラスロッドの挙動を図5に示した。5CB、8CBなどのサーモトロピック液晶をマトリックスとして用いたときと同様の等方相領域の形成や消失が誘起でき、その等方相領域周辺のガラスロッドが等方相中心に向かうような運動挙動が観察できた。しかし

ながら、その移動速度はサーモトロピック液晶に比べて大変遅いことがわかった(図5中、白点線内のロッド)。リोटロピック液晶の相形成過程は階層的であり、光反応による相変化が階層的に起こる必要があることが原因であると考えられた。

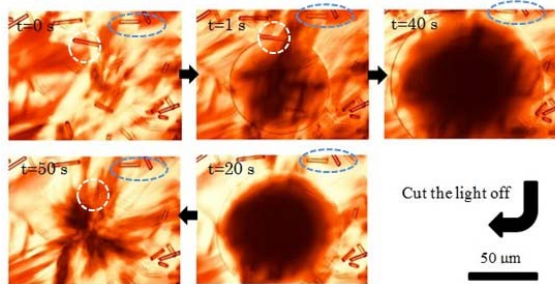


図5 リン脂質を有するアゾベンゼン分子

③PEG 水溶液中での光運動挙動

液晶以外のマトリックとしての可能性を探るために、ポリエチレングリコール(PEG、重合度 $n=300$)中での微小物体の光運動挙動を調べた。PEG と DR1 の THF 溶液からガラス基板上に作製した薄膜においても、微小物体(ガラスロッド)を操作できることを明らかにした(論文①)

(2)アゾベンゼン誘導体を表面修飾した微小物体の光運動挙動

DR1 にシランカップリング反応性基を導入した N-Azo-Si を合成し、ガラスロッドを表面修飾した。

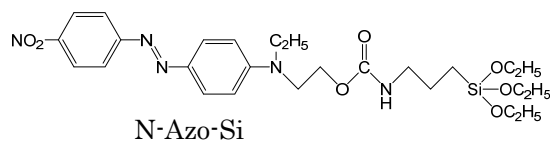


図6. N-Azo-Si の構造と GO の表面修飾

プッシュプル型アゾベンゼン分子が表面に修飾されていること、光反応が進行することを偏光可視光照射前後のスペクトル測定により確認した(図7)。480nm 近傍のバンドが見られることからアゾベンゼン分子が修飾されていることがわかる。また、偏光可視光照射による光配向に伴い、照射光偏光軸に対して直交偏光の吸光度が増大したことから、

ガラスロッド表面においてもトランス体-シス体間の光反応サイクルをしていることが示唆された。

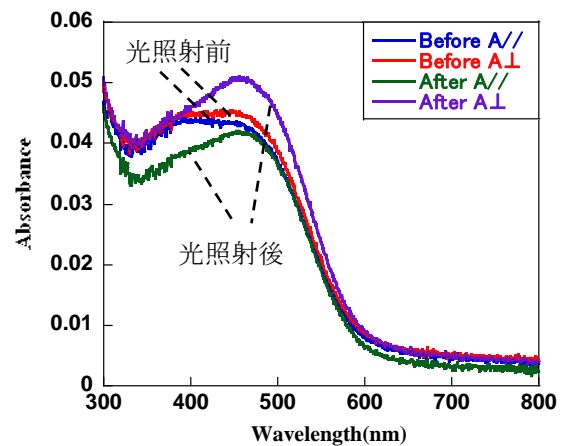


図7. N-Azo-Si の構造と GO の表面修飾

作製したガラスロッドを5CB に散布し、可視光レーザーを照射することで、その運動挙動を観察した。液晶薄膜下部のガラスロッドはガラス基板との相互作用のために捕捉操作することができなかったが、薄膜上部、中間部に存在するガラスロッドは光照射により捕捉操作可能であった。

以上のことから、微小物体表面に修飾したアゾベンゼン分子の光反応によっても液晶マトリックスの配向構造を乱すことが可能であり、レーザー光を走査することで、捕捉操作が可能であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

① S. Ma, Y. Kuwahara, H. Nagano, N. Hatae, T. Ogata, S. Kim, S. Kurihara, Photo-controlled manipulation of micrometer-scale objects on polyethyleneglycol thin films with azobenzene compounds, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press, 2014

② S. Kurihara, K. Ohta, T. Oda, R. Izumi, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Kim, Manipulation and assembly of small objects in liquid crystals by dynamical disorganizing effect of push-pull-

azobenzene-dye, Scientific Reports, 9, 2167-1 – 2167-6, 2013

DOI: 10.1038/srep02167M

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号:50225265

[学会発表](計 48 件)

①織田崇弘、桑原穰、出水亮、緒方智成、金善南、栗原清二、アゾベンゼン分子を含む液晶における微小物体の光マニピュレーション、2013 年日本液晶学会討論会 2013 年 9 月 9 日、大阪大学、大阪

②織田崇弘、桑原穰、出水亮、緒方智成、金善南、栗原清二、液晶秩序性の光制御を利用したアゾベンゼン修飾微小物体の光マニピュレーション、2013 年日本液晶学会討論会、2013 年 9 月 9 日、大阪大学、大阪

③織田崇弘、桑原穰、金善南、緒方智成、栗原清二、液晶中アゾベンゼン修飾マイクロ/ナノ粒子の光操作、西日本ナノシート研究会、第 2 回ワークショップ、2013 年 8 月 25 日、大分

④Su Ma, Y. Kuwahara, S. Kurihara, Phase behavior of lyotropic liquid crystals including azobenzene compounds by light irradiation, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013 年 7 月 5 日, 北九州国際会議場、福岡

⑤S. Ma, Y. Kuwahara, N. Hatae, H. Nagano, T. Ogata, S. Kim, S. Kurihara, Photo-controlled manipulation for microscale objects on polyethyleneglycol thin films with azobenzene molecules, The 17th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices, 2013 年 6 月 27 日, 復旦大学、上海、中国

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~kurihara/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

栗原 清二(KURIHARA, Seiji)