

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04141

研究課題名(和文) 光誘起結晶移動現象の機構解明と高度制御

研究課題名(英文) Mechanism study and control of photo-induced translational motion of crystals

研究代表者

則包 恭央 (Norikane, Yasuo)

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・研究グループ長

研究者番号：50425740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,330,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、研究代表者らが新たに発見した結晶移動現象の機構を実験および計算科学的手法を用いて解明し、さらに高度な移動制御を実現することを目的とする。これを通して、光を活用した物質移動・輸送分野を飛躍的に発展させる。具体的には、様々な分子構造・結晶構造を有する結晶を作製し、光学顕微鏡、共焦点レーザー顕微鏡および走査プローブ顕微鏡を用いた移動現象の詳細な観察、光照射方法や基板表面特性の制御、フェーズフィールド法を用いたシミュレーションを実施することにより、本現象を支配する因子を明らかにし、その知見を移動制御に利用する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、結晶移動現象の機構が解明され、高度な結晶移動の制御が可能になれば、固体表面における新しい物質移動・輸送の方法を提供することになる。結晶が固体表面で移動する現象がこれまでに存在しなかったことから、流路不要な分析・診断チップ、マイクロ工場、新しい表面パターンニング技術等や、それ以外の想定していない学術・技術分野へ波及する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to investigate the mechanism of the novel photo-induced translational motion of crystals experimentally and theoretically, and to establish the method to precisely control the motion. Through this study, the research field of material transfer by light is developed. In particular, crystals of different molecular structures were prepared and the detail of the crystal motion were observed by optical microscope, confocal laser microscope, and scanning probe microscopes. In addition, various method of light irradiation, dependence of properties of solid surfaces, and simulation by phase field method were investigated to find the factors controlling the motion.

研究分野：有機光化学

キーワード：結晶 光異性化 光反応 アゾベンゼン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な産業分野において装置の小型化が求められており、極めて小型化されたマイクロマシンやマイクロ工場などが提案されている。これらを実現するためには、既存の装置の小型化だけでなく、新しい仕組みの導入が必須である。その仕組みの中で、特に「動き」をどう実現するかは重要である。「動き」のうち屈曲、伸縮、振動についてはMEMS、高分子、フォトクロミック化合物を用いたアクチュエータなどが知られている。一方、移動の動きについては、固体表面上の液滴や固体を、光で移動させた例がある[1-3]。しかし、液滴を動かすためには、特殊な基板の液滴の一部に光照射する必要がある[1,2]。また、ガラス固体を動かす場合には、光源としてレーザーが必要である[3]。近年、光化学反応を利用することにより物質が巨視的な「動き」を発現する現象(フォトメカニカル効果)が注目されており、結晶や高分子フィルムが光によって屈曲、ねじれ、ジャンプ等の動きを示すことが知られている[4,5]。しかし、光によって結晶が固体基板上を移動する現象については報告が全く無かった。

申請者らは、最近、単純な構造のアゾベンゼン誘導体(3,3'-ジメチルアゾベンゼンやアゾベンゼン)の結晶が光照射によってガラス基板上を移動する現象を発見した(図1、2)[6,7]。紫外光と可視光を同時に異なる方向から照射すると、結晶は変形しながら紫外光から遠ざかる方向に移動する。光源にはレーザーは不要で、LEDや高圧水銀灯などのランプの位置を固定したままサンプル全体を照射することで継続的に観測される。

この現象の特徴は、結晶に二つの光を同時に照射する場合にだけ移動現象が起こる。ガラス板は市販のカバーガラスをそのまま用いても結晶は移動する。ガラス板を垂直に立てた状態で光照射すると、結晶が壁面を上る(鉛直方向に移動すること)も見出した。結晶の移動速度は、光の強さや角度に依存する。例えば、紫外光と可視光をそれぞれ  $200 \text{ mW cm}^{-2}$ 、 $50 \text{ mW cm}^{-2}$  の強度、角度  $45^\circ$  で照射したところ、複数の結晶の平均移動速度は毎分約  $1.8 \mu\text{m}$  であった。

2. 研究の目的

上記現象は、固体表面上を光で自在に物質の移動が可能であることを示しており、将来的に、流路不要の物質輸送システムでの運搬媒体やバルブ等への応用が示唆される。一方で、移動現象の機構が未解明であることや、移動速度向上や光学系の最適化等、システム実現のための基盤的な検討が必要である。そこで本研究では、結晶移動現象の機構の解明と、その高度な制御についての研究課題を提案する。ここで言う「高度な制御」とは、高感度な化合物、簡便な光学系を利用し、移動する速度、方向を再現性高く自在に制御可能であることを指す。これらを実現するため、材料開発、表面デザイン、シミュレーションという異分野の研究者の協働によるアプローチを設定する。

結晶移動現象の機構：光で結晶を移動させるためには、紫外光と可視光を同時に照射することが必要である。単純な仮説として、結晶の後端では光融解が、前端では結晶化が同時に起こっていると考えられる(図3)。しかし、結晶全体に一樣

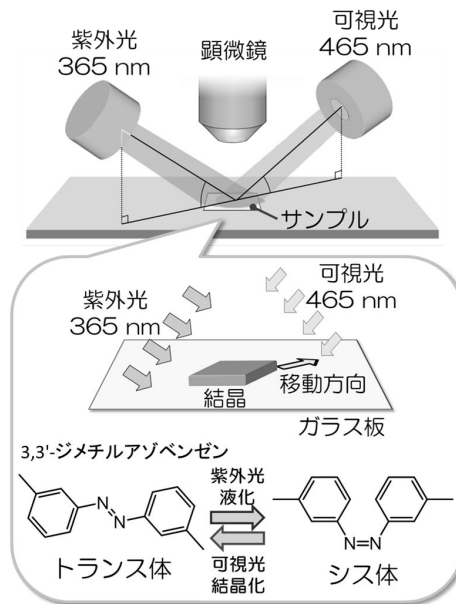


図1 光で結晶が移動する現象の模式図

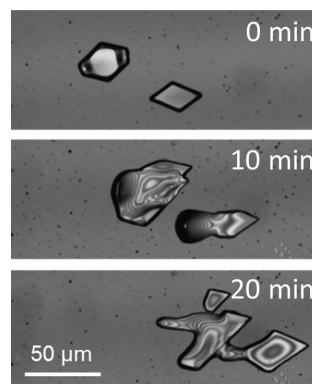


図2 光で結晶が移動する現象の顕微鏡写真

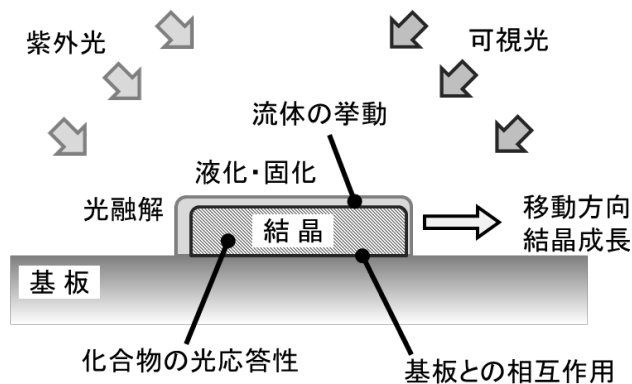


図3 光で結晶が移動する現象の機構の仮説を示す模式図

に光照射されているにも関わらず、結晶の後方で液化が、前方で結晶化が優先的に起こる理由が明らかでない。しかも、移動中の結晶において、どれだけの分子が光異性化を起こし、どれくらいの厚みが液化し、液体の流動が結晶移動にどのように寄与しているのか、実験および理論的なデータが得られていない。また、結晶の移動する速度を支配する要因は結晶化の速度なのか、それとも基板の自由エネルギー（基板と結晶/液体の相互作用）なのか。これらの問いに実験およびシミュレーション手法を駆使して解明する。

結晶移動の高度な制御：上記での知見を用いて、より自在に結晶移動を制御する手法を検討する。化合物・結晶・光学系および表面のデザインを行うと共に、シミュレーションを駆使して移動現象を高度化する。

### 3. 研究の方法

本研究では、結晶が固体表面上を移動する現象の機構を解明すると共に、機構に関する知見を活用することにより高度な物質移動制御を実現する。具体的には、様々な分子構造・結晶構造を有する結晶を作製し、共焦点レーザー顕微鏡および走査プローブ顕微鏡を用いた移動現象の詳細な観察、光照射方法や基板表面特性の制御、フェーズフィールド法を用いたシミュレーションを実施することにより、本現象を支配する因子を明らかにし、その知見を移動制御に利用する。

### 4. 研究成果

(1) 結晶移動現象の基板の効果  
結晶移動が確認されている化合物である、3,3'-ジメチルアゾベンゼンについて、基板表面の効果について検討した。まず、ガラス基板において、表面の濡れ性の異なる基板について結晶移動を観察したところ、親水性の基板においては、結晶の形状が大きく変化しながら相対的に速い移動（約  $3 \mu\text{m min}^{-1}$ ）が観察された。一方で疎水性基板においては、結晶形状の変化が小さく、かつ移動速度は遅かった（約  $1 \mu\text{m min}^{-1}$ ）。このことから、結晶移動は基板表面の影響を大きく受け、結晶成長過程および物質移動過程が律速過程であることが示唆された。

一方で、化学修飾された金基板についても同様に表面の濡れ性について検討を行った。その結果、ガラス基板での結果とは対照的な現象が見られた。親水処理を施した基板においては、結晶が広がりながら液化してしまい移動が観測されなかった。一方で、疎水処理を施した基板においては、結晶が広がらず半球状の液滴様の形状を保持したまま移動し、その速度は最大で約  $1 \mu\text{m min}^{-1}$ であった。

上記の現象について、結晶と基板表面のそれぞれの表面エネルギーが光照射によって変化する、不均一な表面エネルギーモデルについてシミュレーションの検討を行った。実験で明らかになった基板の効果について、結晶移動を支配する因子についてパラメーターを構築した。

(2) 可視光のみで移動する結晶移動現象

上記結晶移動には、紫外光と可視光の2つの光源が必要であり、移動現象を実現するためには双方の光強度のバランスが重要である。しかも有害な紫外光を必要とする。ここで、紫外光を使用せず、かつ一つの光源でのより高度な結晶移動が実現すれば、簡便な実験手法を提供することが可能になる。そこで、アゾベンゼンのシス体の寿命が比較的短い化合物について検討を行ったところ、ジメジルアミノ基を有するアゾベンゼンにおいて上記を達成することに成功した。この化合物は、405 nm、465 nm、または市販の白色LEDの照射によってガラス基板上を光源から遠ざかる方向に移動した。またその移動速度は、465 nm照射時には平均で  $3 \mu\text{m min}^{-1}$ を超える速度で移動することが明らかになった。

#### <引用文献>

- K. Ichimura *et al.* *Science*, **288**, 1624 (2000).
  - J. Berna *et al.* *Nat. Mater.* **4**, 704 (2005).
  - H. Nakano *et al.* *J. Mater. Chem.* **22**, 3702 (2012).
  - N. K. Nath *et al.* *CrystEngComm*. **16**, 1850 (2014).
  - H. Yu *et al.* *Adv. Mater.* **23**, 2149 (2011).
  - E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Commun.* **6**, 7310 (2015).
- 産総研プレスリリース、「結晶が光照射によって移動する現象を発見」、2015年6月19日。

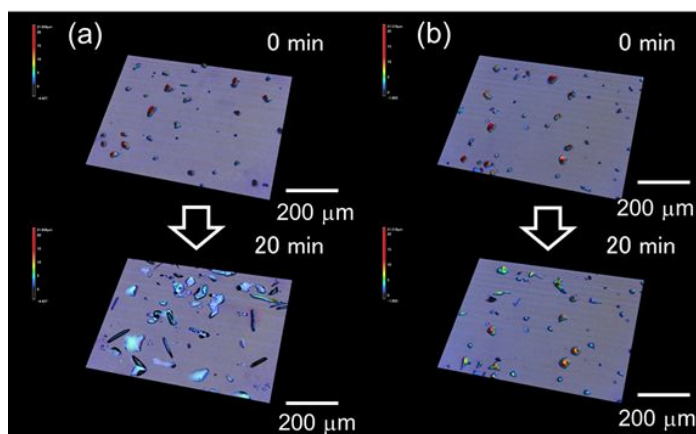


図4 ガラス基板上における結晶移動の表面の濡れ性の効果（左：親水処理、右：疎水処理）

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計4件)

Youfeng Yue, Yasuo Norikane, Reiko Azumi, and Emiko Koyama, Light-induced Mechanical Response in Crosslinked Liquid-crystalline Polymers with Photoswitchable Glass Transition Temperatures, *Nat. Commun.*, **9**, Article number: 3234 (2018).

DOI: 10.1038/s41467-018-05744-x

Takahiro Yamamoto, Yasuo Norikane, Haruhisa Akiyama, Photochemical Liquefaction and Softening in Molecular Materials, Polymers, and Related Compounds, *Polymer Journal* **50**, 551-562 (2018).

DOI: 10.1038/s41428-018-0064-4

Yoshihiro Kikkawa, Satoko Tanaka, and Yasuo Norikane, Photo-triggered Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers, *RSC Advances*, **7**, 55720-55724 (2017).

DOI: 10.1039/c7ra10598c

Minoru Ishikawa, Takuya Ohzono, Yasuo Norikane, Photo-enhanced Aqueous Solubilization of an Azo-compound, *Scientific Reports* **7**, 6909 (2017).

DOI: 10.1038/s41598-017-06947-w

### 〔学会発表〕(計21件)

Y. Norikane, Crawling Motion of Crystals on Solid Surfaces by Photoinduced Crystal-to-Melt Phase Transition, 日本化学会 第99春季年会 (2019)、甲南大学 岡本キャンパス、2019年3月16日

Y. Norikane, 科研費新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」平成30年度第8回公開シンポジウム・第9回若手セミナー、大阪大学豊中キャンパス、2019年1月25日

Y. Norikane, M. Hayashino, M. Ohnuma, T. Mizokuro, M. Nakano, N. Takada, アゾベンゼン結晶の固体表面における光誘起移動現象、2018年光化学討論会、関西学院大学上ヶ原キャンパス、2018年9月5日

Y. Norikane, Photoinduced Solid-liquid Phase Transition and Dynamic Motion of Azobenzene Crystals, 2018 Joint Symposium on Energy Materials and Technology (Workshop of Pre-Strategic Initiatives)、筑波大学、2018年3月8日

Y. Norikane, 分子協調作用に基づく光応答固液相転移システムの構築、新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」平成29年度第6回公開シンポジウム・第7回若手セミナー、大阪大学豊中キャンパス、2018年1月26日

Y. Norikane, Photoinduced Solid-Liquid Phase Transition and Crawling Motion of Azobenzene Crystals on a Glass Surface, The 39th PIERS in Singapore (Progress In Electromagnetics Research Symposium)、Nanyang Technical University, Singapore、2017年11月19日

Y. Norikane, Light-induced Crawling Motion of Azobenzene Crystals on a Glass Surface, 2nd International Conference on Applied Crystallography, Doubletree by Hilton Chicago, USA、2017年10月16日

Y. Norikane, アゾベンゼン結晶の光誘起固液相転移と移動現象、第66回高分子討論会、愛媛大学城北キャンパス、2017年9月20日

Y. Norikane, アゾベンゼン結晶の光による移動現象、2017年光化学討論会、東北大学青葉山キャンパス、2017年9月4日

Y. Norikane, アゾベンゼン結晶のガラス基板および水面上における移動現象、「ソフトロボット・メカニカル材料」シンポジウム、早稲田大学西早稲田キャンパス、2017年5月27日

### 〔図書〕(計2件)

市村 國宏(監修) シーエムシー出版、新材料・新素材シリーズ 光機能性有機・高分子材料における新たな息吹、2019年、333ページ、第3章 有機結晶の光誘起相変化による動的挙動、則包恭央

宮田 隆志(監修) 刺激応答性高分子ハンドブック、2018年、864ページ、第1章第4節 光による固体・液体相変化材料、則包恭央

### 〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：光応答性のアゾ化合物および高分子化合物

発明者：樂 優鳳、則包 恭央

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2018-051306  
出願年：2018 年  
国内外の別： 国内

名称：光応答性高分子化合物  
発明者：樂 優鳳、則包 恭央  
権利者：産業技術総合研究所  
種類：特許  
番号：特願 2018-051341  
出願年：2018 年  
国内外の別： 国内

#### 取得状況（計 3 件）

名称：感光性アゾベンゼン誘導体  
発明者：則包 恭央  
権利者：産業技術総合研究所  
種類：特許  
番号：PCT/JP2012/081215、12852747.0  
取得年：2019 年  
国内外の別： 国外（英、独、仏）

〔その他〕

ホームページ等  
<https://staff.aist.go.jp/y-norikane/index.html>

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究分担者

研究分担者氏名：中野 美紀  
ローマ字氏名：(NAKANO, miki)  
所属研究機関名：産業技術総合研究所  
部局名：エレクトロニクス製造領域  
職名：主任研究員  
研究者番号（8 桁）：20415722

研究分担者氏名：高田 尚樹  
ローマ字氏名：(TAKADA, naoki)  
所属研究機関名：産業技術総合研究所  
部局名：エレクトロニクス製造領域  
職名：研究チーム長  
研究者番号（8 桁）：60357358

##### (2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。