

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620173

研究課題名(和文) フォトクロミック材料の動作メカニズムの解明：単一分子計測によるアプローチ

研究課題名(英文) Photo-mechanical conversion mechanism of photochromic material revealed by single molecule detection

研究代表者

青木 裕之 (Aoki, Hiroyuki)

京都大学・先端医工学研究ユニット・准教授

研究者番号：90343235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：光-力学エネルギー変換を行うアゾ高分子PDR1MAについて、波長473 nmの活性化光によって生じる表面レリーフの形成メカニズムを光学顕微鏡を用いたin situ測定によって検討した。PDR1MAは100以上の高いガラス転移点を有し、室温においては分子運動は凍結されている。しかし活性化光の照射によってガラス転移点が低下し、室温においても分子が運動することが顕微鏡による分子ダイナミクスの計測から明らかとなった。このため活性化光を照射した領域内のPDR1MA分子が拡散し、未照射領域に到達したところで運動が凍結される結果、未照射領域にPDR1MAが蓄積され、表面レリーフを形成することが分かった。

研究成果の概要(英文)：Photo-mechanical conversion mechanism of PDR1MA was studied. The microscopy observation of molecular motion of PDR1MA revealed that the glass transition temperature of PDR1MA is lowered to -130 degree C under the activation light at 473 nm, whereas the un-illuminated PDR1MA has the glass transition temperature of 120 degree C. Therefore, the PDR1MA is mobile in the area illuminated by the activation light. On the other hand, the molecular motion is frozen in the un-illuminated region. A PDR1MA chain in the illuminated area diffuses by the Brownian motion and reaches at the un-illuminated area. Then the motion of the PDR1MA chain is frozen because the un-illuminated area is in a glass state. Thus, the PDR1MA is accumulated in the un-illuminated area, resulting in the surface grating formation.

研究分野：高分子物性

キーワード：アゾベンゼン 物質移動 光学顕微鏡 分子運動 表面レリーフ

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼンなどのフォトクロミック性官能基を含む高分子材料に光を照射すると、その強度パターンに応じて表面に凹凸(レリーフ)を形成することが知られている。このような光エネルギーによって物理的な相互作用を誘起するフォトクロミック材料は新しい機能材料として注目を集め、近年では光照射によってミリメートルスケールのフィルム全体が変形するような材料まで開発されており、光-力学エネルギー変換を行う機能材料として応用が期待される。この現象は官能基の光異性化反応によって引き起こされるが、分子レベルの異性化反応にともなうオンゲストロームレベルの構造変化が、どのようにして質量のある物質をマイクロメートルからミリメートルスケールのマクロなスケールで動かすことができるのか、という分子とマクロをつなぐメカニズムはほとんど明らかになっていない。光-力学エネルギー変換材料の性能向上や新しい機能発現のためには、分子レベルからマクロレベルに至るプロセスを理解した上で材料設計を行うことが必要であり、分子とマクロの間に存在する空間スケールにおける動作メカニズムの詳細を明らかにすることは機能材料開発のためには不可欠な情報であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究ではアゾベンゼン含有高分子の光駆動過程におけるナノメートルスケールの振る舞いを明らかにすることで、光-力学変換材料の動作メカニズムを解明することを目的としている。アゾベンゼン誘導体である Disperse Red 1 (DR1) を側鎖として有するメタクリレート系高分子 poly(disperse red 1 methacrylate) (PDR1MA) を試料として用い、その表面レリーフ形成プロセスにおけるナノ～マイクロメートルスケールでの分子の動的プロセスを顕微鏡観察によって直接追跡することで、PDR1MA のどのような分子レベルでの振る舞いがマクロスケールの物質移動を引き起こし、構造形成にまで発展するのかを明らかにする。

3. 研究の方法

重量平均分子量 11100、数平均分子量 8400 の PDR1MA を 1,2-ジクロロエタンに溶解し、清浄なガラス基板上にスピんキャストを行うことで厚さ 350 nm の薄膜を作製した。試料フィルムは顕微鏡用クライオスタット (Oxford instruments 社 Microstat N2) 中で真

空状態とし、200 K から 400 K の範囲で温度制御を行った。DR1 のシス-トランス異性化反応を引き起こす波長 473 nm の光 (活性化光) を照明することで表面レリーフを形成した。活性化光を照射した領域に対して光学顕微鏡による in situ 観察を行った。

4. 研究成果

図 1 (a)に示す干渉光学系によって生成した活性化光の干渉縞 (間隔 1.3 μm) を PDR1MA フィルムに照射し、表面レリーフ形成を行った。図 1 (b)は 300 K において 8 時間の露光後に原子間力顕微鏡によって測定した表面レリーフの形状であり、干渉縞の間隔に対応した高低差 160 nm の凹凸が観測されている。干渉縞の明暗パターンと比較したところ、活性化光の照明された領域が凹部、活性化光の照明されていない暗領域が凸部に

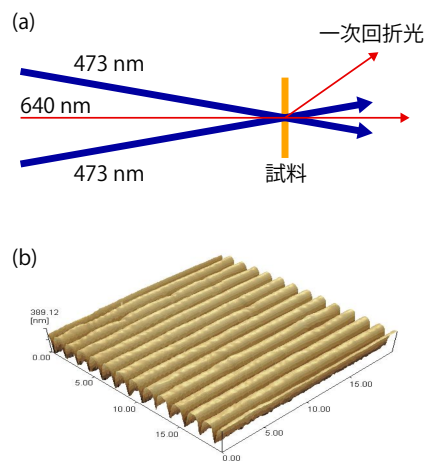


図 1 活性化光の干渉露光光学系(a)および形成した表面レリーフの原子間力顕微鏡像 (b)。

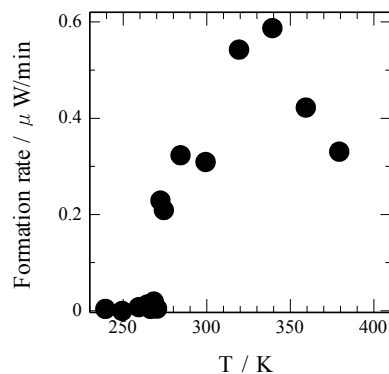


図 2 表面レリーフ形成速度の温度依存性。

対応する凹凸が形成されていることが分かった。このため、PDR1MA は光照射した領域に移動していることが示された。このようなレリーフ形成の時間変化を追跡するため、照射領域に波長 640 nm のプローブ光を入射し、その一回折光強度をモニターした。回折光強度の時間変化より表面レリーフの形成速度を評価した。図 2 は表面レリーフ形成速度の温度依存性を示している。温度 270 K より低温ではレリーフ形成は行われなかったが、これ以上の温度では温度に依存して形成速度が増加した。しかし 340 K 以上ではレリーフ形成速度は低下し、390 K 以上では表面レリーフは形成しないことが分かった。

分子レベルの運動性を追跡するため、当初は単一分子計測による分子拡散の追跡を試みたが、表面レリーフ形成に十分な活性化光照明条件下では、活性化光が大きな背景光雑音となり十分な感度での測定を行うことができなかった。そこで偏光光褪色後蛍光偏光解消法による測定を行った。これは系中に蛍光色素分子を導入した PDR1MA サンプルに対して、顕微鏡下で微小領域に強い直線偏光

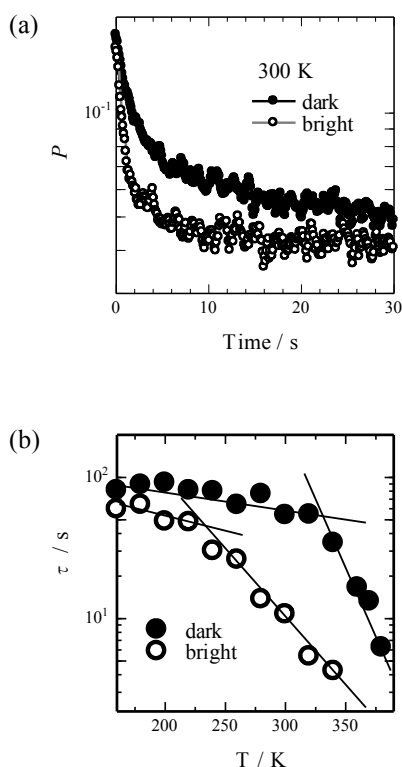


図 3 蛍光偏光度の減衰曲線(a)及び緩和時間の温度依存性(b)。黒 (●) および白 (○) のデータ点は、それぞれ 473 nm の活性化光の未照射および照射時のデータを示している。

パルスを照射することで色素分子を褪色する。その後、褪色した領域を弱い定常光によって励起し、蛍光偏光度の時間変化を計測するものである。蛍光偏光度は蛍光分子の拡散によって減少するため、その減衰速度から分子の回転緩和時間を直接計測することができる。本研究においては、プローブ分子として 1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindodicarbocyanine-4-chlorobenzenesulfonate salt (DiD) を使い、PDR1MA フィルム中に導入した。DiD の吸収波長である 640 nm において 300 J/cm² のパルス強度で褪色を行い、その後 3.5 mW/cm² の定常光で蛍光偏光度を測定した。図 3 (a) は 300 K における蛍光偏光度 P の減衰曲線を示している。PDR1MA の活性化光未照射 (●) および照射時 (○) では減衰速度が異なり、活性化光照射時には分子運動性が高いことが示された。この減衰曲線を二成分指数関数でフィッティングすることで減衰の緩和時間 τ を見積もった。図 3 (b) は緩和時間の温度依存性を示している。緩和時間は温度上昇とともに減少し、活性化光未照射では 345 K、照射時には 240 K で変曲点を示し、これ以上の温度においては傾きが急になった。未照射時における変曲点は PDR1MA のガラス転移温度に対応しており、緩和時間-温度曲線の変曲点はガラス転移によるものと考えられる。一方、活性化光照射時における緩和時間-温度曲線では 240 K で変曲点を示していることから、活性化光照射時にはガラス転移点が低下することが示唆された。DR1 が活性化光である波長 473 nm を吸収することでシス体-トランス体の大きな分子構造の変化が起こるため、系中の自由体積が増大するものと考えられ、これがガラス転移点低下の原因であると思われる。

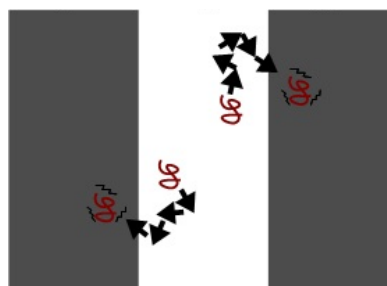


図 4 PDR1MA の表面レリーフ形成メカニズムの模式図。活性化光の照射領域 (白色) から拡散した分子は未照射領域 (黒色) に到達したところで分子運動が凍結する。

る。ここで図 2 (b)に示した表面レリーフ形成の温度依存性と分子運動との関係を考える。240 K 以下の温度においては活性化光の照射領域・未照射領域においてともにガラス状態にあり、分子運動が凍結された状態となっている。一方、350 K 以上では両領域でガラス転移点以上に相当し、分子運動性が高い状態となっている。このことから、表面レリーフが効率的に形成する温度領域は、活性化光の照射領域で PDR1MA は分子運動性が高く、未照射領域においては運動が凍結された状態となっていることが分かった。

以上のことから、PDR1MA の表面レリーフ形成のメカニズムについて以下のように考察される。活性化光の照射によって PDR1MA のガラス転移温度は低下し、室温下では照射領域はガラス転移点以上となり分子運動が活性化される。そのため PDR1MA は照射領域においてブラウン運動によって拡散する。並進拡散している PDR1MA が未照射領域にまで到達すると、この領域は室温においてはガラス状態となっているため、この領域に到達した分子の運動は凍結され、PDR1MA はトラップされるものと考えられる。その結果、活性化光の照射下領域から未照射領域への PDR1MA の拡散が生じ、照射部を凹部、未照射部を凸部とする表面レリーフを形成するものと考えられる。本研究により、PDR1MA の物質移動を誘起するためには分子運動性の活性化された領域と凍結された領域を創り出すことが必要であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Hiroyuki Aoki, Kazuki Mori, Toshiaki Takahashi, Shinzaburo Ito, Chem. Phys., 419, 54-58 (2013).
DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.12.026
- ② Tomonori Fukasawa, Maya Hashimoto, Shinsuke Nagamine, Hiroyuki Aoki, Hiroyuki Shinto, Shinzaburo Ito, Masahiro Ohshima, Chem. Lett., 43, 495-497 (2014)
DOI: 10.1246/cl.131088
- ③ Hiroyuki Aoki, Mayumi Nojiri, Rieko Mukai,

Shinzaburo Ito, Nanoscale, 7, 337-343 (2015)
DOI: 10.1039/C4NR04724A

[学会発表] (計 7 件)

- ① Hiroyuki Aoki, International Soft Matter Conference 2013 (ISMC2013) (2013/9/15-19, Rome, Italy)
- ② Hiroyuki Aoki, The 1st East-Asia Microscopy Conference (EAMC-1) (2013/10/15-18, Chongqing, China)
- ③ Hiroyuki Aoki, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013) (2013/11/17-22, Kaohsiung, Taiwan)
- ④ Hiroyuki Aoki, Kazuki Mori, Akihiko Shin, American Physical Society March Meeting 2014 (2014/3/3-7, Denver, CO, USA)
- ⑤ Hiroyuki Aoki, 248th ACS National Meeting (2014/8/10-14, San Francisco, CA, USA)
- ⑥ Hiroyuki Aoki, EMN Meeting on Polymer (2015/1/7-9, Orlando, FL, USA)
- ⑦ Akihiko Shin, Hiroyuki Aoki, Focus On Microscopy 2015 (2015/3/29-4/1)

[図書] (計 3 件)

- ① 青木裕之, 高分子ナノテクノロジーハンドブック, 西敏夫 編, 第 3 章 第 5 節, pp. 715-722, エヌ・ティー・エス, 2014.
- ② 青木裕之, 高分子ナノテクノロジーハンドブック, 西敏夫 編, 第 4 章 第 2 節, pp. 732-740, エヌ・ティー・エス, 2014.
- ③ Hiroyuki Aoki, "Fluorescence Microscopy Techniques for Structural Analysis of Polymer Materials", in S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar Ed., "Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces", Chap. 19, pp. 609-624, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 裕之 (AOKI HIROYUKI)

京都大学・先端医工学研究ユニット・特定准教授

研究者番号 : 90343235