

整理番号	2019-J-009	報告者氏名	中野英之
------	------------	-------	------

研究課題名

持続的光メカニカル運動を示すフォトクロミックアモルファス分子材料複合体の開発

<代表研究者> 機関名： 室蘭工業大学 職名： 教授 氏名： 中野英之

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

われわれは、一連のアズベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料が示すフォトメカニカル挙動に関する研究を進めている。そのなかで最近、寒天ゲル中に保持したフォトクロミックアモルファス分子材料の微粒子にレーザー光の偏光を照射すると、粒子が照射光の偏方向と平行に伸長していくことを見出し、その光伸長挙動を光照射条件や寒天の濃度、用いる材料のガラス転移温度や光反応性などと相関させて検討してきた。また、粒子にレーザー光を照射した際に、伸長方向と垂直な方向にうねりながら伸長していくこと、および、粒子が伸び切った後も光照射を続ける限りうねり運動を続けることを確認しているが、この光うねり運動の発現メカニズムは全くわかっていない。本研究では、様々な観点から光うねり運動を評価してその実態を把握し、光うねり運動のメカニズムの解明を目指すとともに、寒天ゲル中という特殊な環境だけではなく、通常の環境（大気中）でも光うねり運動を示す材料の開発を目指して検討を行った。その結果、伸長した粒子の末端に比べて中央部がより大きく振動することでうねり運動が生じていること、粒子の末端がらせん構造となり、その巻方向が偏っていること、などを見出し、粒子の周囲に寒天ゲルのキラルな三次元ネットワークが存在していることが、光うねり運動、らせん構造形成に大きく関わっていることが明らかとなった。本研究成果は、寒天ゲル中における粒子の光うねり運動のメカニズムに関する重要な知見を与え、今後、光うねり運動の完全なメカニズムの解明、ならびに、持続的な光運動を示す新しい材料の開発が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

\* 口頭発表

- ・ アゾベンゼン系分子ガラス微粒子の寒天ゲル中における持続的フォトメカニカル運動  
鵜飼裕康、市川亮太、北野文萌、倉賀野正弘、徳樂清孝、中野英之、第 38 回固体・表面光化学討論会 (November 21-22, 2019).
- ・ アゾベンゼン系分子ガラス微粒子のハイドロゲル中における持続的フォトメカニカル運動  
鵜飼裕康、市川亮太、北野文萌、倉賀野正弘、徳樂清孝、中野英之、化学系学協会北海道支部 2020 年冬季研究発表会 (January 28-29, 2020).

\* ポスター発表

- ・ アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料のハイドロゲル中における持続的フォトメカニカル運動（ポスター）  
鵜飼裕康、市川亮太、北野文萌、倉賀野正弘、徳樂清孝、中野英之、第 54 回高分子学会北海道支部発表会 (January 27, 2020).
- ・ アゾベンゼン系分子ガラス微粒子のハイドロゲル中における持続的フォトメカニカル挙動（ポスター）  
松原情菜、鵜飼裕康、倉賀野正弘、徳樂清孝、中野英之、2020 年光化学討論会 on Web (September 9-11, 2020).
- ・ アゾベンゼン系分子ガラス微粒子のハイドロゲル中における持続的フォトメカニカル挙動（ポスター）  
松原情菜、鵜飼裕康、倉賀野正弘、徳樂清孝、中野英之、第 69 回高分子討論会 on Web (September 16-18, 2020).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

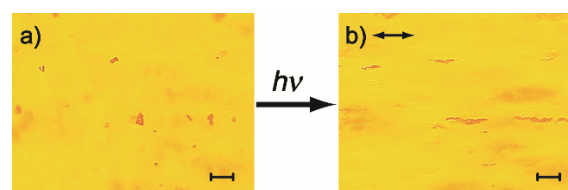
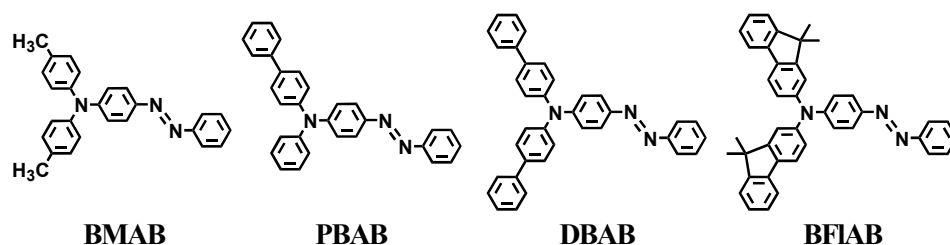
【目的】有機フォトクロミック材料が示すフォトメカニカル挙動（光を照射すると、動いたり変形したりするなど、光エネルギーが力学的なエネルギー・動作・形状変化に変換される現象）が2000年ごろから注目を集めるようになり、日本を中心に精力的に研究がすすめられている。これらの現象は、分子レベルの構造変化が周囲の分子と協調することで、マクロな目視可能レベルまで伝播してメカニカルな挙動に導かれることに基づくと考えられる。これまでに様々なフォトメカニカル挙動が報告されてきているが、光でモーターを回し続けるなど、動力としての応用の観点からは、光照射下で（光の波長や光源の位置などを変化させなくても）持続的に運動をしつづける材料の開拓が望まれる。

われわれは、低分子でありながら室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成するフォトクロミック材料、すなわち "フォトクロミックアモルファス分子材料" の創製に関する研究に取り組んできており、その一環として、一連のアゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料（下図）が示すフォトメカニカル挙動に関する研究を進めてきた。これまでに、レーザー光二光波の干渉露光による光誘起表面レリーフ回折格子形成

[1]、アモルファス分子ファイバーの光屈曲 [2]、p-偏光の斜照射により誘起される表面の物質流動やガラス粒子の移動 [3]、ソフト界面上

におけるアモルファス分子薄膜の形状変化 [4] などを報告している。これらは、いずれも偏光方向と平行な方向に分子が動こうとする力が働いていると考えることで説明できる。これらの研究を進めていく中で、ごく最近、寒天ゲル中に保持した試料粒子にレーザー光の偏光を照射すると、粒子が照射光の偏光方向と平行に伸長していくこと（Fig. 1）を見出し、その光伸長挙動を光照射条件や寒天の濃度、用いる材料のガラス転移温度や光

反応性などと相関させて検討してきた [5]。また、粒子にレーザー光を照射した際に、伸長方向と垂直な方向にうねりながら伸長していくこと、粒子が伸び切った後も、光照射を続ける限りうねり運動を続けることを確認している。このことは、粒子に与えた光エネルギーが持続的にうねり運動のエネルギーに変換されていることを示唆している。しかし、この光うねり運動の発現メカニズムは全くわかっていない。本研究では、様々な観点から光うねり運動を評価して、光うねり運動のメカニズムの解明を目指すとともに、寒天ゲル中という特殊な環境だけではなく、通常的环境（大気中）でも光うねり運動を示す材料の開発を目指して検討を進めた。



**Fig. 1.** Shape changes of BFIAB particles in agar gel upon irradiation with the linearly polarized laser beam. (a) before irradiation. (b) after irradiation with the laser beam for 60 min. Scale bar: 20  $\mu\text{m}$ .

参考文献 [1] H. Nakano et al., *Adv. Mater.*, **14**, 1157 (2002); *J. Mater. Chem.*, **18**, 242 (2008); *Dyes Pigm.*, **84**, 102 (2009); *Chem. Lett.*, **40**, 473 (2011); *Appl. Phys. Express*, **6**, 035602 (2013). [2] H. Nakano, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2071 (2010); H. Nakano et al. *Micromachines*, **4**, 128 (2013). [3] H. Nakano and M. Suzuki, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3702 (2012). [4] A. Kitano, R. Ichikawa, and H. Nakano, *Opt. Mater.*, **86**, 51 (2018). [5] R. Ichikawa and H. Nakano, *RSC Adv.*, **6**, 36761 (2016); H. Nakano, R. Ichikawa, H. Ukai, and A. Kitano, *J. Phys. Chem. B.*, **122**, 7775 (2018).

【研究経過・結果と考察】寒天ゲル ( $2.5 \text{ mg ml}^{-1}$ ) 中に固定した BFIAB のガラス微粒子に  $488 \text{ nm}$  のレーザー光の偏光を照射し、その際の微粒子の変形の様子を光学顕微鏡で観察した。上述のように、粒子は照射したレーザー光の偏光方向へ伸長するだけでなく、偏光に垂直な方向へのうねり運動も示した。ここではこのうねり運動を、Fig. 2 に示したように、伸長方向 ( $x$  軸方向) に四等分する粒子上の点 L, C, R の  $y$  座標の変化を追跡することで評価した。Fig. 3 に示したように、BFIAB 粒子の  $x$  軸方向への伸長は約 60 分でほぼ飽和している (RL は元の粒子のサイズに対する伸長した粒子の長さの割合)。これに対し、 $y$  軸方向へのうねり運動は、 $x$  軸方向への伸長が飽和した後も持続した。点 L および R の点 C に対する相対的な  $y$  座標の時間変化を Fig. 4 に示す。うねり運動の周期性などは確認されなかったが、点 L および R が点 C に対して同一方向に同期してうねり運動する傾向がみとめられた。このことは、光うねり運動では両端が固定されていて、中心が大きく上下運動をしている、あるいは、中心が固定されていて両端が同期して上下運動していることを示していると考えられるが、R や L に比べて C の変異の幅が大きい傾向にあることが確認されたことから、伸長粒子の末端が比較的固定されていて中央部分が大きく動いていると考えられる。微粒子に光が照射されると伸長した粒子の両末端が左右に伸長しようとするが、周囲のゲルから反発力を受けることによって中央部に大きな応力がかかり、中央部の形が崩れて上下に大きく動くと考えられる。同様の結果は PBAB のガラス微粒子を用いた場合にも観察された。

ここまでの光うねり運動に関する検討では、光学顕微鏡を用いての二次元的な情報しか得られていなかった。光伸長した粒子の三次元的な構造を調べるために、BFIAB 粒子が弱いながらも蛍光を発することを利用して、共焦点蛍光顕微鏡を用いて光伸長直後の粒子構造の観察を行った。60 分間偏光を照射して光伸長させた粒子の末端部分を観察したところ、らせんを巻いていることが明らかになった (Fig. 5)。多数の粒子の末端部分の巻方向を観察した結果、らせん構造を確認できたサンプル中、左ねじ形が 79%、右ねじ形が 21% であり、巻方向が左に偏っていることが明らかになった。各伸長粒子の両末端の巻方向の組み合わせを調べた結果、左-左の組み合わせが 63%、右-右の組み合わせが 4%、左-右の組み合わせが 33% であったことから、らせんの巻方向が他端の影響を受けていないことが示唆される。らせんの巻方向が偏るのは、粒子が光うねり運動をする際、周囲の寒天ゲルのキラリティーの影響を受けることに基づくと考えられる。

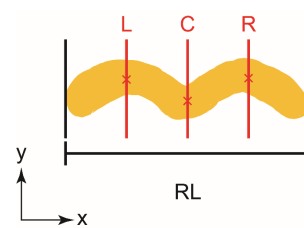


Fig. 2. Definitions of positions, L, C, and R.

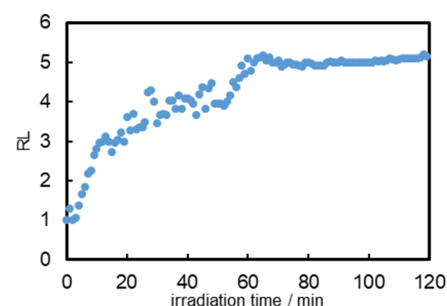


Fig. 3. Change in RL of a particle of BFIAB.

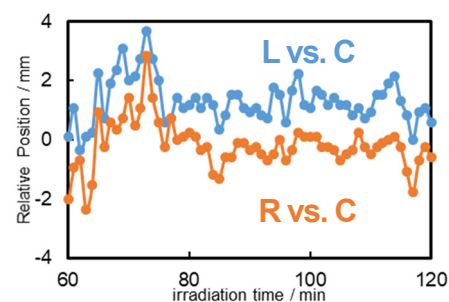


Fig. 4. Change in relative positions of L and R versus C of a particle of BFIAB.

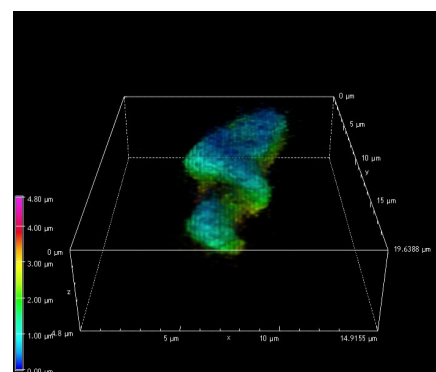
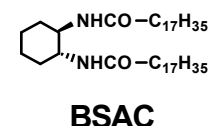


Fig. 5. 3D image of BFIAB particle elongated by 60 min irradiation with polarized laser beam.

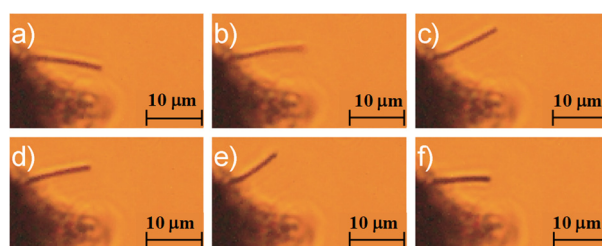
寒天ゲル中の粒子の光伸長後の末端がらせんを巻いていて、その巻方向が偏ることについて、らせんの巻方向が伸長していく際に決まっているのか、それとも巻方向が時間経過とともに変化しているのかなど、らせん構造の時間変化に興味をもたれることから、共焦点蛍光顕微鏡上で粒子の光変形の時間変化を三次元的に追跡した。その結果、粒子の末端は光照射を続けるとの伸び縮みしていること、縮んでから改めて伸長する際に、巻方向が逆転する場合があること、が確認できた。光照射中にいったん粒子の末端が縮むと、改めて伸長する際に周囲のゲルの影響を受けなおして巻方向が決まるものと予想される。

つぎに、粒子の周囲がゲル状態であることがうねり運動やらせん構造形成に関連しているのかどうかを確認するため、高粘度コロイド溶液であるメチルセルロースゾル中に存在させた粒子にレーザー光の偏光を照射した場合の粒子の構造変化を検討した。その結果、入射光の偏光方向と平行な方向に粒子が伸長するものの、寒天ゲル中に比べて極端に短い時間（数分程度）で光伸長が飽和し、かつ、寒天ゲル中で観測されたような光うねり運動はほとんど観測されなかった。このことは、周囲にキラルな高分子が存在しているだけではうねり運動を誘起出来ないこと、すなわちゲルの三次元ネットワークが形成されていることが光うねり運動の要因となっていることを示唆している。

寒天ゲル中で光照射させることが光うねり運動を誘起するために重要であることが明らかになったが、光伸長の際に **BFIAB** 粒子がゲルの繊維を取り込み、そのことによってうねり運動が誘起されている可能性もある。そこで、**BFIAB** に低分子系のオイルゲル化剤として知られる (1*R*,2*R*)-1,2-ビス(ステアロイルアミノ)シクロヘキサン (**BSAC**) を複合させた系で、ゲル中ではなく空気中でフォトメカニカル挙動を検討した。



**BFIAB** と **BSAC** を重量比 10:1 で混合した複合粒子を銅線の先に付着させて固定し、複合粒子が付着している部分に 488 nm のレーザー光の偏光を照射すると、偏光方向とほぼ平行な方向に引き延ばされた針状の構造体が生成した (Fig. 6a)。さらに光照射を続けると、この針状構造体が光照射下で動く様子が観察された (Fig. 6b-f)。光を遮断すると、このような運動は停止した。この運動の様子は、寒天ゲル中の **BFIAB** 粒子の持続的な光うねり運動とは明らかに異なっており、ここで確認されたメカニカル挙動のメカニズムは、寒天ゲル中の **BFIAB** 粒子のフォトメカニカル挙動のそれとは異なっていることが示唆される。寒天ゲル中の光うねり運動は、取り込んだゲルの繊維ではなく、粒子の周囲に存在する寒天ゲルの影響を受けていたことに基づくと考えられる。



**Fig. 6.** Photomechanical motion of BFIAB-BSAC. a) 0 s, b) 5 s, c) 8 s, d) 13 s, e) 17 s, f) 25 s.

本研究では、様々な環境下でアゾベンゼン系アモルファス分子材料のフォトメカニカル挙動を評価、検討し、寒天ゲル中で観測される光うねり運動のメカニズムに関わるいくつかの重要な知見を得ることが出来た。光うねり運動の完全なメカニズムの解明に向けて、また、持続的な光運動を示す新しい材料の開発に向けて、今後も研究を継続・発展させていきたいと思っている。本研究助成でご支援いただいたことに対し、深く感謝申しあげる。