

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03878

研究課題名(和文) 無機ナノシート液晶の光操作による動的階層構造の自在制御と機能

研究課題名(英文) Light manipulation of inorganic nanosheet liquid crystals and their functions

研究代表者

中戸 晃之 (Nakato, Teruyuki)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10237315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：無機ナノシートが形成するコロイド液晶の構造を、レーザー光の放射圧によって操作し、液晶中での階層的で局所的な構造構築を試みた。ニオブ酸ナノシート液晶中で、ナノシートはレーザー光の入射方向に沿って配向した。焦点付近では、ナノシートは偏光したレーザー光の光電場に依存した配向を示した。しかし、その外縁では、異なる配向、すなわち100 μm に及ぶ巨大な年輪状の組織構造を形成し、その構造は偏光の向きとは無関係であった。焦点での配向は等方相のナノシートのコロイドでも観察されたが、外縁の年輪構造は液晶相に特有であった。これらより、無機ナノシート液晶の構造形成に対する光操作の有効性を確立した。

研究成果の概要(英文)：We investigated optical manipulation of liquid crystalline inorganic nanosheets to obtain hierarchical and local structures in a colloidal system. Laser irradiation to colloidal niobate nanosheets aligned them in the direction of the incident laser beam. At the focal point, the nanosheet orientation depended on the polarization direction of the laser beam. In contrast, a giant tree-ring-like nanosheet texture of more than 100 micrometers, and which is independent of the polarization direction, was organized at the periphery of the focal point. While the alignment at the focal point was common to both liquid crystalline and isotropic nanosheets, the tree-ring-like structure was observed only for the liquid crystalline samples. The latter organization resulted from a cooperative effect between the liquid-crystalline nanosheets, which indicates an effectiveness of optical manipulation to construct hierarchical colloidal structures with the aid of interparticle interactions.

研究分野：無機材料化学

キーワード：無機ナノシート ナノ材料 液晶 コロイド レーザー 光操作 階層構造

1. 研究開始当初の背景

本研究では、無機ナノシート液晶を光で操作することで、ナノシートを自在に組み立て、動かす、もって結晶性の無機ユニットが階層的かつ動的に組織化されたソフトマテリアルを開発する。ナノシート液晶は、無機層状結晶を剥離させたナノシートのコロイドが形成する液晶である¹⁾。結晶性のナノシートが液晶の秩序性、流動性、外場応答性をもってソフトマテリアルとして振る舞う系であり、「柔らかい無機結晶」として無二の存在である。

我々は、ナノシート液晶を扱う世界的にも数少ない研究室として、この分野を牽引してきた。まず、種々のナノシート液晶を開発して、相転移の原理を明らかにした²⁾。次に、液晶の構造制御を行い、電場配向を実現した³⁾。さらに、この電場配向を利用して、液晶のより高次の構造制御をめざし、ナノシート液晶のマクロ組織体を構築した⁴⁾。この組織体は、 μm サイズのナノシートが階層的かつ柔軟に組み上がった mm 以上レベルの構造体である。また、ナノシート液晶の機能性も研究し、無機物性と液晶性の長所とが相乗した機能発現の可能性を示した。たとえば半導体光触媒活性をもつナノシートの液晶で、高効率で安定な光誘起電荷分離を実現した⁵⁾。液晶のマクロ組織による光触媒反応の制御も行った⁴⁾。

これらより、ナノシート液晶が、種々の「柔らかな構造体」を構築できること、および柔軟さに起因する機能を示すこと、がわかってきた。しかし、構造制御の面では、生体組織の運動のような大きく複雑な構造変化を、精密かつ自在に、自由度も残しながら行うレベルには、至っていない。この課題をクリアできれば、ナノシート液晶のソフトマテリアル特性を十全に生かした、無機結晶を生体組織のように用いる材料が実現に近づく。

2. 研究の目的

本研究では、以上の背景から、ナノシート液晶の構造を、シート1枚 ($\sim \mu\text{m}$) からマクロ ($> \text{mm}$) に至るマルチスケールで自在に組織し、動的かつ階層的で *in situ* 制御可能な、すなわち単純な電場配向では不可能な構造体を形成させる。このための手法として、光操作を用いる。光操作は、集光したレーザー光の放射圧によって、微粒子を捕捉する技術である。ナノシートを集光した光で捕え動かすことで、液晶の構造制御を格段に精密化できる。

無機ナノシート液晶を光操作し、液晶の構造制御を行う。捕捉サイズや操作パターンを変えることで、液晶の自発配向や電場配向では実現不可能な複雑な構造を形成させる。具体的には以下の(i)(ii)を行う。

(i) 単一ナノシートの光操作による構造制御。1枚のナノシートをレーザー光で捕捉し、液晶の構造を変調する。

(ii) 液晶ドメインの光操作による構造制御。ナノシートを sub-mm サイズの液晶ドメインごと操作し、液晶の構造を変調する。

3. 研究の方法

ナノシート液晶の素材としては、ニオブ酸を用いた。我々は最近、ドメイン成長させたニオブ酸ナノシート液晶をマクロ電場で構造変調させる技術を確認しており、この技術を基盤として、ナノシート液晶のドメイン構造に光で摂動を与えることで、新たな構造を構築させることを試みた。特に、集光したレーザー光を用いることで、ドメイン内で構造が局所的に変調されているなど、電場などのマクロな外場では不可能な、任意性の高い構造を組み立てることをめざした。

具体的には、まず、光操作装置としてレーザー光を単一焦点に集光し、微粒子を捕捉・操作できる装置を組み立てた。最終的には、図1の装置とした。すなわち、直線偏光の 532 nm CW レーザー光を倒立型光学顕微鏡に導き、対物レンズで集光し、試料台上に置いた厚さ $100 \mu\text{m}$ の薄層セル中の試料を照射した。これをデジタル CMOS カメラで観察した。顕微鏡の対物レンズで集光するため、試料セル中で、顕微鏡の観察面とレーザー光の焦点とは同じ高さに位置する。

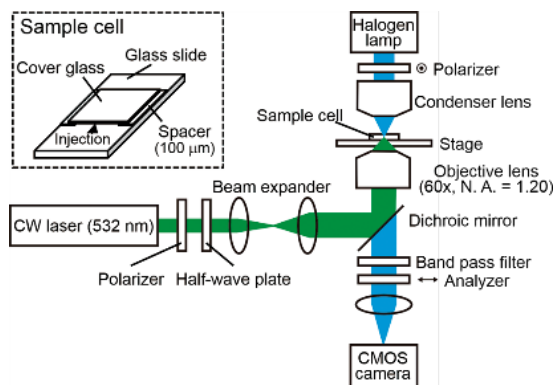


図1. 本研究で用いた光操作装置

標準の光操作は、開口数 1.2 の対物レンズで集光した 20 mW のレーザー光で行ったが、対物レンズ開口数とレーザー光強度を変えた操作も行った。ナノシート液晶のパラメータとしては、ナノシートの粒径と濃度があり、これらによって試料は等方相単相、等方相-液晶相二相共存、液晶相単相のいずれかの状態をとる。標準の試料としては、平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 、濃度 5 g L^{-1} の等方相-液晶相二相共存のものを用いた。

4. 研究成果

(1) 液晶状態のナノシートによる構造形成

平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 濃度 5 g L^{-1} のニオブ酸ナノシート液晶へ、 532 nm 、直線偏光のレーザー光を開口数 1.2 の対物レンズを通して 20 mW で照射した。そのときの試料の偏光およ

び明視野顕微鏡像を、図 2 および 3 にそれぞれ示す。

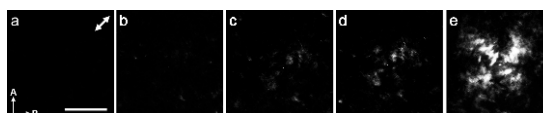


図 2. ニオブ酸ナノシート液晶（平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 、濃度 5 g L^{-1} ）の (a) レーザー照射前、レーザー照射 (b) 2 秒、(c) 15 秒、(d) 40 秒、(e) 120 秒後の偏光顕微鏡像。両矢印は照射光の直線偏光の方向。P、A はそれぞれ偏光子、検光子の方向。スケールバーは $50 \mu\text{m}$ 。

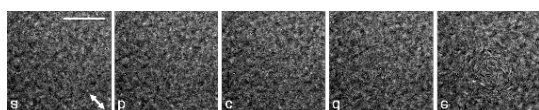


図 3. ニオブ酸ナノシート液晶（平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 、濃度 5 g L^{-1} ）の (a) レーザー照射前、レーザー照射 (b) 2 秒、(c) 15 秒、(d) 40 秒、(e) 120 秒後の明視野顕微鏡像。両矢印は照射光の直線偏光の方向。スケールバーは $50 \mu\text{m}$ 。

レーザー照射前は、ナノシートがすべてセル基板に平行（レーザー光入射方向に対して垂直）に配向し、偏光顕微鏡像は暗視野であるが、照射を開始すると直ちに焦点付近の微小領域に複屈折を生じ（図 2b）、ナノシートがレーザー光と平行な向きに配向変化したことがわかる。照射を続けると、配向変化した部分が焦点外縁へと広がり（図 2b-d）、120 秒後には直径 $110 \mu\text{m}$ の範囲に及ぶようになる。

明視野像の観察では、レーザー照射前は特段のナノシート配向は見られないが（図 3a）、照射を開始すると直ちに、焦点付近に、レーザーと平行に配向したナノシートが見られるようになる（図 3b）。このとき、ナノシートの基板面内における方向は、レーザーの直線偏光の方向と一致し、配向したナノシートは線状に集積する。照射を続けると、焦点付近の線状の集積体の外縁に、年輪状の組織構造が形成され（図 3b-d）、120 秒後には直径 $80 \mu\text{m}$ の範囲に及ぶようになる。

これらより、ニオブ酸ナノシート液晶へのレーザー光の照射によって、焦点付近とその外縁とに、異なるナノシート配向（レーザー光には平行だが、レーザーと直交する面内での配向が異なる）が誘起されることがわかる。焦点付近の配向成分は、レーザー光の偏光方向に沿って線状に並び、偏光方向を回転させると、それに追従して線状の向きも変化した。しかし、外縁部の年輪状の配向成分は、レーザー光の偏光方向を回転させても、組織構造は変化しなかった。

以上の観察事実から、焦点付近の配向成分は、レーザー光に捕捉されたナノシートであ

り、外縁部の配向成分は、ナノシートがコロイド内を拡散して形成された構造であると推定される。図 4 に配向変化の模式図を示す。レーザー照射前は、ナノシートはレーザー光と垂直（基板と平行）に向いているものが多い（図 4a）。照射を開始すると、まず、焦点付近の照度をもっとも強い部分でナノシートが捕捉される（図 4b）。捕捉されたナノシートは、偏光方向に平行になるように配向する。同時に、焦点近傍で、散乱力によるナノシート配向が始まり、徐々に配向変化が進行する。さらに、光路外のナノシートが、配向変化に巻き込まれ、光路外縁に円筒状の配向ドメインを形成する（図 4cd）。最後に、円筒状ドメインでのナノシート配向が十分に達成され、年輪状の組織構造となる（図 4e）。

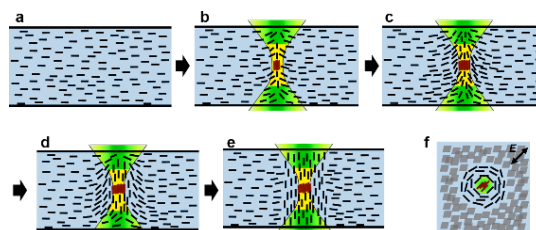


図 4. ニオブ酸ナノシート液晶へのレーザー照射にともなう配向変化の模式図(a-e)、および(e)の状態におけるレーザー光焦点での横断面におけるナノシート配向の模式図(f)。焦点で捕捉されたナノシートは茶色で区別してある。緑色はレーザー光の経路、黄色はレーザー光照射度の強い部分。

以上の結果は、ナノシートの光操作を初めて実現したことに加え、光による配向変化を光のあたらない領域（レーザー光の焦点外）へ伝播させることにも成功したものである。これにより、広い範囲でナノシートの配列を制御することが可能になった。

レーザー光焦点外へのナノシート配向の伝播は、液晶状態のナノシートを用いることで初めて実現する性質であり（次項参照）、液晶状態のナノシート相互間に働く協働効果によるものと考えられる。

(2) 等方相のナノシートによる構造形成

ナノシート濃度を 0.05 g/L とした等方相単相のコロイドへ、 532 nm 、直線偏光のレーザー光を開口数 1.2 の対物レンズを通して 20 mW で照射した。そのときの試料の明視野顕微鏡像を、図 5 に示す。レーザー照射前は、ナノシートはさまざまな方向を向いてブラウン運動をしているが、それらのナノシートのうち対物レンズの焦点高さ付近に位置し基板に垂直（レーザー光入射方向に平行）に配向しているものが、顕微鏡像で線状の物体として識別される（図 5a）。レーザー光の照射を開始し 30 秒ほどたつと、レーザー光の焦点付近でナノシートが捕捉され、（図 5c）、

照射中はそのまま維持される (図 5d)。ナノシートの方向は、レーザー光の偏光方向と同じで、レーザー光の進行方向の配向と合わせて、ナノシートが一方向を向いていることを意味する。

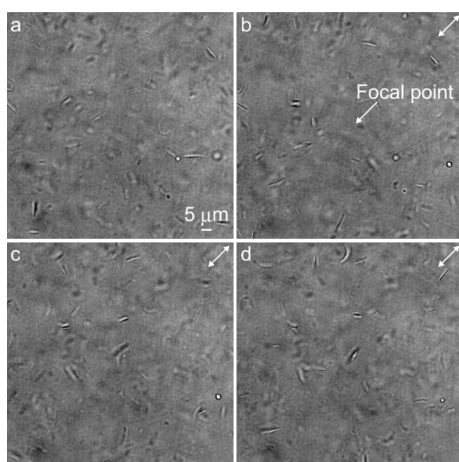


図 5. ニオブ酸ナノシートコロイド (等方相、平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 、濃度 0.05 g L^{-1}) の (a)レーザー光照射前、レーザー光照射 (b)15 秒、(c)30 秒、(d)34 秒後の明視野顕微鏡像。両矢印は照射光の直線偏光の方向。

この系では、液晶状態のナノシートのコロイド (図 3) で見られた 2 つの配向組織のうち、焦点付近での配向のみが見られる。すなわち、焦点外縁の年輪状組織は、液晶に特有の組織構造であることを示す。これに対し、図 5 で見られる焦点付近の線状組織は、ナノシートがレーザー光で直接捕捉されて生じるもので、コロイドが液晶状態にあるかどうかは関係ない。

レーザー光の偏光方向と対応する線状の組織構造は、捕捉されたナノシートが一方向配向していることを示す。研究代表者は、ニオブ酸ナノシート液晶の電場配向の研究で、ナノシートの一方向配向には、直交する 2 本の外場によってナノシートの方向を 2 軸で制御する必要があることを実験的に示している⁴⁾。本研究の光操作では、レーザー光の進行方向に働く散乱力と、直線偏光のレーザー光の光電場とにより、2 軸での配向制御が達成されたと考えられる。

(3) 光操作における対物レンズ開口数とレーザー光強度の影響

対物レンズの開口数を 1.2 から 0.4 へ変更し、濃度 5 g L^{-1} のニオブ酸ナノシート液晶の光操作を行った。対物レンズの開口数を小さくできれば、作動距離が増大し、光操作の自由度が増す。また、レーザー光強度を 20—60 mW の範囲で変化させ、組織構造への影響を調べた。

図 6 に、開口数 1.2 と 0.4 の対物レンズで得られた組織構造の明視野光学顕微鏡像を

比較して示す。いずれの対物レンズを用いても、同様の年輪状組織が得られた。よって、開口数 0.4 の対物レンズでも、図 3 のメカニズムによる構造形成の有効性が確認された。

ただし、年輪の広がりには違いが見られ、開口数 0.4 の対物レンズを用いた方が、広がり小さかった (開口数 1.2 では年輪直径 $120 \mu\text{m}$ であるのに対し、開口数 0.4 では $50 \mu\text{m}$)。試料セルの厚さは同じ ($100 \mu\text{m}$) であるため、セル中心でレーザー光が焦点を結んだ場合、セル表面での照射面積は対物レンズ開口数が大きいほど広い。これにより、組織構造の広がりの違いが説明できる。

一方、年輪の広がりには、レーザー光強度にも依存し、強度が大きいほど広がりも大きくなった。これらより、対物レンズ開口数とレーザー光強度の組み合わせにより、任意のサイズの組織構造を形成させられると言える。

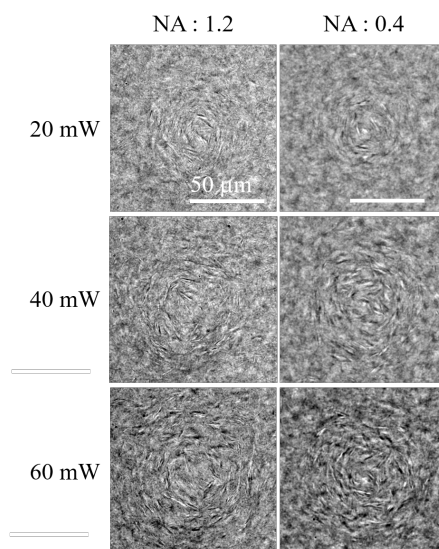


図 6. ニオブ酸ナノシート液晶 (平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 、濃度 5 g L^{-1}) へ開口数 1.2 および 0.4 の対物レンズを用い 20—60 mW で 120 秒レーザー光を照射した後の明視野顕微鏡像。

(4) 結論

本研究を通じて、ニオブ酸ナノシート液晶の光操作技術を確立した。レーザー光により、液晶の構造を局所的に操作することが可能になった。光操作によって形成される構造は、焦点付近での光捕捉によるナノシートの一方向配向組織とその外縁へ形成された年輪状組織とからなる階層構造を特徴とする。これはナノシート液晶の新奇な構造であるだけでなく、光操作での焦点外へ及ぶ構造形成の少ない実例としての価値も有する。さらに、レーザー光の強度や対物レンズ開口数、および試料の状態 (液晶相を形成しているか等方相であるか) による構造バリエーションも見出しており、これらは当初予想しなかった結果であった。これらより、研究目標はおおむね達成したものと考えられる。

<引用文献>

- 1) 中戸晃之, 宮元展義, “無機ナノシート液晶”, 『CSJ カレントレビュー25 二次元物質の科学』(日本化学会編), pp. 133–139.
- 2) T. Nakato, N. Miyamoto, A. Harada, *Chem. Commun.*, **2004**, 78–79.
- 3) T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, H. Miyata, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 8934–8939.
- 4) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 955–962.
- 5) T. Nakato, Y. Yamada, N. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 1323–1331.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

- (1) M. Tominaga, Y. Higashi, T. Kumamoto, T. Nagashita, T. Nakato, Y. Suzuki, J. Kawamata, “Optical Trapping and Orientation Manipulation of 2D Inorganic Materials Using a Linearly Polarized Laser Beam”, *Clays Clay Miner.*, **2018**, in press. 査読有.
DOI: 10.1346/CCMN.2017.064075
- (2) T. Nagashita, Y. Higashi, A. Ikeda, M. Tominaga, T. Kumamoto, Y. Suzuki, T. Nakato, J. Kawamata, “An Assembled Structure of a Nanosheet Liquid Crystal Induced by Laser Beam Using an Objective Lens with a Low Numerical Aperture”, *Clay Sci.*, **2018**, *22*, 13–17. 査読有.
DOI: 10.11362/jcssjclayscience.22.1_13
- (3) M. Tominaga, T. Nagashita, T. Kumamoto, Y. Higashi, T. Iwai, T. Nakato, Y. Suzuki, J. Kawamata, “Radiation Pressure Induced Hierarchical Structure of Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets”, *ACS Photonics*, **2018**, *5*, 1288–1293. 査読有.
DOI: 10.1021/acsphotonics.7b01230.
- (4) T. Nakato, “Electric Alignment of Liquid Crystalline Colloidal Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Oxides”, *Clay Sci.*, **2017**, *21*, 13–20. 査読有.
DOI: 10.11362/jssclayscience.21.1_13.
- (5) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Textural Diversity of Hierarchical Macroscopic Structures of Colloidal Liquid Crystalline Nanosheets Organized under Electric Fields”, *Colloids Surf. A*, **2017**, *522*, 373–381. 査読有.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.092.
- (6) T. Nakato, M. Shimizu, H. Edakubo, E. Mouri, “Photoinduced Electron Transfer between Semiconducting Nanosheets and Acceptor Molecules in the Presence of Colloidal Clay Particles”, *Appl. Clay Sci.*, **2016**, *130*, 76–82.
DOI: 10.1016/j.clay.2016.03.007.
- (7) T. Nakato, Y. Nakano, E. Mouri, “Effects of Sol–Gel Transition of Clay Colloids on the Spectroscopic Behavior of Cationic Dye

Adsorbed on the Clay Particles”, *Appl. Clay Sci.*, **2015**, *118*, 29–37. 査読有.

DOI: 10.1016/j.clay.2015.08.032.

〔学会発表〕(計19件)

- (1) 鈴木康孝, 富永 亮, 長下 敬, 東 祐貴, 川俣 純, 熊本拓哉, 中戸晃之, “光の放射圧を用いたナノシートの配向制御”, 2017 年光化学討論会, 2017.9.6 (東北大学青葉山キャンパス, 仙台市).
- (2) T. Nagashita, Y. Higashi, M. Tominaga, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Kumamoto, T. Nakato, “Orientation of Niobate Nanosheets Liquid Crystals by Radiation Pressure of a Laser Beam: Dependence of Orientation on Polarization Direction of the Laser Beam” 16th Int. Clay Conf., 2017.7.20 (Granada, Spain).
- (3) M. Tominaga, T. Nagashita, Y. Higashi, T. Kumamoto, T. Nakato, Y. Suzuki, J. Kawamata, “Radiation Pressure Induced Orientation of Colloidal Oxide Nanosheets”, 16th Int. Clay Conf., 2017.7.19 (Granada, Spain).
- (4) 長下 敬, 東 祐貴, 富永 亮, 鈴木康孝, 川俣 純, 熊本拓哉, 中戸晃之, “レーザー光の放射圧によるニオブ酸ナノシート液晶の配向制御～ナノシートの配向の偏光依存性～”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.19 (慶應義塾大学日吉キャンパス, 横浜市).
- (5) 熊本拓哉, 富永亮, 長下 敬, 毛利恵美子, 鈴木康孝, 川俣 純, 中戸晃之, “レーザーの放射圧による無機ナノシート液晶の局所操作”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.17 (慶應義塾大学日吉キャンパス, 横浜市).
- (6) T. Nakato, M. Tominaga, T. Sakurai, R. Nakanishi, T. Nagashita, T. Kumamoto, E. Mouri, Y. Suzuki, T. Iwai, J. Kawamata, “Local Manipulation of Colloidal Liquid Crystals of Inorganic Nanosheets by Optical Tweezers”, 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016), 2016.8.5 (Kent, Ohio, U.S.A.).
- (7) T. Nakato, M. Tominaga, T. Sakurai, R. Nakanishi, T. Nagashita, T. Kumamoto, E. Mouri, Y. Suzuki, T. Iwai, J. Kawamata, “Local Manipulation of Colloidal Liquid Crystals of Oxide Nanosheets by Optical Tweezers”, 8th Mid-European Clay Conference, 2016.7.7 (Košice, Slovakia).
- (8) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, “Macroscopic Hierarchical Structures of Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets”, Pacificchem 2015, 2015.12.18 (Honolulu, U.S.A.).
- (9) T. Sakurai, R. Nakanishi, M. Tominaga, Y. Suzuki, J. Kawamata, Y. Shimura, T. Iwai, Y. Nono, T. Nakato, “Formation of Vortex-shaped Orientation of Niobate Oxide Nanosheet Liquid Crystals by Irradiation of an Optical Vortex”, Pacificchem 2015, 2015.12.17 (Honolulu, U.S.A.).

〔図書〕（計 4 件）

- (1) T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi (eds), “Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials” (Springer 2017).
- (2) 中戸晃之, 宮元展義, “無機ナノシート液晶”, 『CSJ カレントレビュー25 二次元物質の科学』(日本化学会編), pp. 133–139 (化学同人, 2017)
- (3) 中戸晃之, “無機ナノシート分散体の液晶形成”, 『機能性顔料の開発と応用』(シーエムシー出版編集部 編), pp. 278–291 (シーエムシー出版, 2016).
- (4) 中戸晃之, 宮元展義, “ナノシート液晶と異方性ゲル”, 『ナノ空間材料ハンドブック』(有賀克彦監修), pp. 386–401 (エヌ・ティー・エス出版, 2016).

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

〔その他〕

本研究の成果の一部を、参画している研究者が所属する 3 大学(九州工業大学、山口大学、東京農工大学)から共同でプレスリリースし、朝日新聞山口版など数紙に掲載された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中戸 晃之 (NAKATO, Teruyuki)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10237315

(2) 研究分担者

川俣 純 (KAWAMATA, Jun)
山口大学・大学院創成科学研究科・教授
研究者番号：40214689

(3) 研究分担者

岩井 俊昭 (IWAI, Toshiaki)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80183193

(4) 連携研究者

毛利 恵美子 (MOURI, Emiko)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：60380721