

氏名	とみなが まこと
学位	富永 亮
学位記番号	博士(学術)
学位授与年月日	医博甲第1515号
学位授与の要件	平成30年3月16日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条1項
学位論文題目	医学系研究科(博士後期課程) 応用分子生命科学系専攻
論文審査委員	Optical Manipulation of Two-dimensional Colloidal Nanomaterials (二次元ナノ物質の光操作)
	主査 山口大学 教授 川 俣 純
	山口大学 教授 山 崎 鈴 子
	山口大学 教授 石 黒 勝 也
	山口大学 教授 村 藤 俊 宏
	山口大学 准教授 鈴 木 康 孝

【学位論文内容の要旨】

光子は、エネルギーだけでなく運動量をもつ。したがって、光子が粒子に衝突し、反射や屈折、光吸収が生じると、光子の運動量に変化する。この運動量の変化に対応し、放射圧と呼ばれる力が粒子に作用する。集光したレーザー光の放射圧を巧みに利用すると、光強度の一番高い焦点で数百ナノメートルから数マイクロメートルの大きさの粒子を非接触・非侵襲に捕捉し、捕捉した粒子を操作することが可能である。そのような技術は光マニピュレーションと呼ばれている。例えば、ラテックス球やガラスビーズ、金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、液滴、生体分子などのような球状粒子が光捕捉されている。

近年、光マニピュレーションの捕捉対象は、球状粒子だけでなく、カーボンナノチューブやポリマーナノファイバー、金属および半導体ナノワイヤーのような一次元物質にまで広がってきた。一次元物質には形状の異方性があるため、一軸性の配向を伴った光捕捉が可能で、光が照射されたときのみ、光が照射された場所にだけ異方性を誘起することができる。グラフェンのような二次元物質を光捕捉すれば、二軸性の配向を伴った光捕捉が実現し、光を動作源としたオンデマンドな機能のスイッチングが期待できる。そこで、本研究では、集光したレーザー光の放射圧を用いた二次元物質の光マニピュレーションを世界に先駆け行い、二次元物質に特徴的な光捕捉、および光配向挙動を明らかにすることを目的とした。

本論文の第2章では、試料として用いた二次元物質、およびレーザー光を照射しながら試料を顕微鏡観察するために構築した光マニピュレーションシステムについて説明した。二次元物質としては、配向の外場応答性が調査されてきたニオブ酸ナノシートに着目し、ニオブ酸ナノシートが水に分散したコロイドを試料に用いた。この試料に、波長532 nmのレーザー光を対物レンズで集光して照射し、明視野および偏光顕微鏡によりナノシートの配向挙動を観察した。

本論文の第3章では、コロイド中で単分散しているニオブ酸ナノシートの光捕捉、および配向操作について述べた。ナノシートが単分散したコロイドに直線偏光のレーザー光を照射すると、ナノシートが焦点で捕捉される様子が観察された。捕捉されたナノシートは、その面がレーザー光の進行方向に対して平行になるように配向していた。さらに、捕捉されたナノシートは、焦点面内でレーザー光の偏光の向きに沿って配向していた。このように、二次元物質を光捕捉すると、二軸性を伴ったナノシートの配向が誘起できることが確かめられた。また、ナノシートが単分散したコロイドに円偏光のレーザー光を照射すると、まず、直線偏光のレーザー光を照射した時と同様に、ナノシートが焦点で捕捉された。さらに円偏光のレーザー光を照射し続けると、ナノシートは焦点で捕捉された状態で回転した。その回転の向きは、照射した円偏光の回転の向きと一致していた。

本論文の第4章では、リオトロピック液晶状態にあるナノシートの配向操作を行った。ナノシートコロイドは、濃度や分散しているナノシートの粒径などを最適化することで、ナノシート液晶と呼ばれる液晶相を発現する。ナノシート液晶はざりや交流電場のような外場に応答し、外場が作用した方向に沿ってナノシートが配向する。これまでの研究では、ざりや交流電場などのマクロな外場により、試料全体にわたってナノシートの配向を変化させるにとどまっている。そこで、レーザー光の放射圧を利用することで、光を照射した場所に近いナノシート

の配向を局所的に制御することを試みた。ナノシート液晶に直線偏光のレーザー光を照射すると、2つの配向ドメインから構成された大きさ100 nm程度の階層構造が焦点を中心として局所的に形成する様子が観察された。

ひとつは、焦点近くに形成される配向ドメインであり、そのドメインの大きさは、15 nmと焦点の大きさより50倍大きかった。このドメイン中で、ナノシートは、その面がレーザー光の進行方向に対して平行になるように配向していた。さらに、捕捉されたナノシートは、焦点面内でレーザー光の偏光の向きに沿って配向していた。このナノシートの配向挙動は、本論文の第3章で示した、ナノシートが単分散しているコロイドにレーザー光を照射した時に観察されたナノシートの配向挙動と同様であった。また、液晶状態下での粒子間相互作用を反映して、焦点におけるスポット径よりも大きな配向ドメインが誘起された。

もうひとつは、レーザー光の進行方向に対して平行になるように配向したナノシートが、焦点を中心とした一つ目のドメインの外側に年輪状に配列したドメインであり、その大きさは、焦点の大きさよりも370倍大きい100 nm程度であった。焦点の大きさよりも大きな範囲にわたって階層構造が形成されたのは、ナノシート液晶中のナノシートのもつ大きな排除体積と、それに伴う大きな協同効果に帰せるものであった。ナノシート液晶に特有の大きな協同効果を利用することで、ナノメートルサイズのナノシートをビルディングブロックに数百マイクロメートルオーダーの構造体が容易に形成することがわかった。

本研究では、集光したレーザー光の放射圧を用いて、単分散コロイド、またはリオトロピック液晶状態にある二次元物質の光マニピュレーションを試み、それぞれの状態に特徴的な二次元物質の光捕捉、および配向挙動を明らかにした。光捕捉された二次元物質の配向は照射するレーザー光の偏光により制御可能であり、局所的かつオンデマンドに二次元物質の配向を制御できることを示した。二次元物質は高い異方性に起因した特異な物性を示すことで大きな注目を集めている。二次元物質の示す特異な物性を最大限発揮させるためには、二次元物質の配向を自在に制御する必要がある。本研究で明らかにできた二次元物質の光捕捉・光配向挙動は、二次元物質の配向を自在に制御できる新しい方法論となった。さまざまな機能を有する二次元物質の配向をこの技術により制御することで、新しい動作原理に基づく光スイッチや光変調器の創出が期待される。

【論文審査結果の要旨】

【論文審査の結果及び最終試験の結果】

光を粒子としてとらえると、光子にはエネルギーだけでなく運動量がある。光子が物質に衝突し、反射や散乱などにより運動量が変わると、物質には光の放射圧と呼ばれる力が作用する。光子数密度の高いレーザー光を顕微鏡下で巧みに操ることで、タンパク質や細胞、コロイド中の粒子を操作する、いわゆる光マニピュレーションの普及が現在進んでいる。

光の放射圧は、反射や散乱がその起源となるため、反射光や散乱光の解析が容易な球形の物質に対しては、その学理、方法論がほぼ確立している。一方で、異方的な形状を持つ粒子の光マニピュレーションは未だ黎明期で、近年になって、金属ナノロッドなどの一次元粒子の光マニピュレーションが実証され初めに過ぎない。グラフェンや粘土鉱物に代表されるナノシートのような二次元物質の光マニピュレーションは、未だ確立されていない挑戦的な課題であった。

本研究の目的は、二次元物質の光マニピュレーションを世界に先駆けて行い、二次元物質に特徴的な光捕捉、および配向挙動を明らかにすることである。そのためにまず、レーザー光を照射しながら二次元物質の光捕捉および配向挙動を顕微鏡下で直接観察するためのシステムを構築した。その顕微鏡システムの分解能は光の回折限界とほぼ同じであり、レーザー光照射による二次元物質の配向挙動を明瞭に観察することが可能である。二次元物質としては、配向の外場応答性がよく調査されてきたニオブ酸ナノシートに着目し、ニオブ酸ナノシートが水に分散したコロイドを試料に研究が進められている。構築した顕微鏡システムを用いて、試料にレーザー光を照射しながら明視野および偏光顕微鏡によりナノシートを観察することで、どのようにナノシートが捕捉され、配向するのかが明らかにされている。

第3章では、コロイド中で単分散しているニオブ酸ナノシートの光捕捉、および配向挙動を調査している。その結果、ナノシートが単分散したコロイドに直線偏光のレーザー光を照射すると、ナノシートはその面をレーザー光の進行方向に対して平行になるように配向して焦点で捕捉されること、さらに、捕捉されたナノシートは、焦点面内で照射したレーザー光の偏光の向きに沿って配向することを明らかにした。捕捉された

ナノシートの焦点面内での配向は、照射する直線偏光のレーザー光の偏光の向きを変えることで制御可能であった。また、円偏光のレーザー光を照射すると、ナノシートは焦点で光捕捉された状態で円偏光の回転方向と同一方向に回転することも明らかにした。以上により、二次元物質の光マニピュレーションを世界で初めて実現し、レーザー光の照射による二次元物質の光捕捉および、配向挙動の特徴が明らかにされている。

第4章では、リオトロピック液晶状態にあるナノシートの光操作を行い、レーザー光の放射圧と液晶の協働効果の相乗作用により、階層構造の構築が試みられている。ナノシート液晶に直線偏光のレーザー光を照射すると、二つの配向ドメインからなる大きさ 100 μm 程度の階層構造が焦点を中心として局所的に形成することが示されている。ひとつは、焦点近くに形成される配向ドメインであり、3章で明らかにしたナノシートの光マニピュレーション挙動と同様であること、もうひとつのドメインは焦点の外側に形成されるドメインであり、レーザー光の進行方向に対して平行になるように配向したナノシートが年輪状に配列していることを明らかにしている。このようなレーザー光の照射による階層構造の形成は、ナノシート液晶中のナノシートのもつ大きな排除体積とそれに伴う大きな協働効果に帰せられることを明らかにしており、このナノシート液晶に特有の大きな協働効果を利用することで、ナノメートルサイズのナノシートをビルディングブロックに数百マイクロメートルオーダーの構造体が容易に形成できることを示している。

公聴会では、(1) 本研究で示した光マニピュレーションはニオブ酸ナノシート以外の他のナノシートでも生じるのか、(2) 顕微鏡で見えているナノシートの大きさと、実際に存在しているナノシートの大きさは対応がとれているのか、(3) ナノシート液晶にレーザー光を照射すると、二つのドメインに分かれるのはなぜか、などに関する質問があった。いずれの質問に関しても、発表者から適切な回答がなされた。

以上よりこの研究は、独創性・新規性・有効性・実用性ともに優れ、博士(学術)の論文に十分値すると判断した。

論文内容、および、審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、論文の発表状況は下記の通りである。

関連論文 計2編

1. Makoto Tominaga, Yuki Higashi, Takuya Kumamoto, Takashi Nagashita, Teruyuki Nakato, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Optical trapping and orientation manipulation of 2D inorganic materials using a linearly polarized laser beam, *Clays and Clay minerals*, in press.
2. Makoto Tominaga, Takashi Nagashita, Takuya Kumamoto, Yuki Higashi, Toshiaki Iwai, Teruyuki Nakato, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Radiation pressure induced hierarchical structure of liquid crystalline inorganic nanosheets, *ACS Photonics*, DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01230.

参考論文 計10編

1. Makoto Tominaga, Shuhei Mochida, Hiroyuki Sugihara, Koichiro Satomi, Hiroki Moritomo, Akinari Fujii, Arina Tomoyuki, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, A red fluorescence two-photon absorption probe for sensitive imaging of live mitochondria, *Chemistry Letters*, 43, 1490-1492, 2014.
2. 富永亮、杉原寛之、持田修平、谷誠治、鈴木康孝、川俣純、合成サポナイトの層間に取り込まれたジアセチレン誘導体の二光子吸収特性、*粘土科学*、第53巻、第2号、63-67頁、2015.
3. Makoto Tominaga, Yudai Oniki, Shuhei Mochida, Kazuo Kasatani, Seiji Tani, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Clay-organic hybrid films exhibiting reversible fluorescent color switching induced by swelling and drying of a clay mineral, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 23813-23822, 2016.
4. Makoto Tominaga, Yukihiko Nishioka, Seiji Tani, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Tunable high-pressure field operating on a cationic biphenyl derivative intercalated in clay minerals, *Scientific Reports*, 7, 7651, 2017.
5. 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 Science*, in press.

外、5編