

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「新たな光機能や光物性の発現・利活用
を基軸とする次世代フォトニクスの基盤技術」
研究課題「殆どが水よりなる動的フォトニック結晶の
開発と応用」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2023年3月

研究代表者:石田 康博
((国研)理化学研究所 創発物性科学
研究センター、チームリーダー)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

フォトニック結晶は光の性質を自在に操る究極のツールであり、次世代光学材料の最有力候補である。「結晶」の名の通り、数百 nm 周期の高秩序構造でなければならないため、通常は固体材料で構成される。フォトニック結晶の科学は、格子のサイズや方向が変わらないことを前提に発展してきた。一方で我々は 2016 年に、99%の水に 1%の無機ナノシートを加えた流体が、高性能のフォトニック結晶となることを見出した。このフォトニック結晶は環境に応答し、可逆的に周期長を変化できるのみならず、強磁場下にて瞬時に一軸配向できる。このように、大面積で配向し、構造が変えられ、なおかつ生体に馴染むフォトニック結晶の基礎学理と応用展開を追求すれば、従来の静的フォトニック結晶では想定されていなかったイノベーションをもたらすことは間違いない。本研究ではこの発見を起点に、常識を覆す新材料「」の学理構築と応用展開を行った。具体的には、下記の 5 テーマを遂行した。

テーマ 1: 動的フォトニック結晶の機構理解に向けた物性測定と数理解析

荒岡グループでは、超伝導磁石装置内に光学測定系を構築し、磁場配向状態での酸化チタンナノシートの透過および反射スペクトル測定、ならびに、時間平均としての反射バンド幅評価を行った。次いで、動的光散乱測定により、本フォトニック結晶の動的性質を調べ、酸化チタンナノシートはその面外方向に数 kHz 程度の周波数にて振動しており、現在測定されている反射スペクトルは、ゆらぎ構造が時間平均化されたものである、という描像を明らかとした。

加えて荒岡グループでは、得られたデータを元に、平面波伝搬マトリクス法を用い、本フォトニック結晶の光学シミュレーションを行った。熱ゆらぎとしてナノシート面間隔にガウス分布を与え、反射スペクトルを計算したところ、実測のスペクトルと似たバンド幅のスペクトルが得られた。また、屈折率や厚みを変えたナノシートに対し同じ計算を行ったところ、屈折率が高いほど、厚みが大きいほど、反射スペクトルが広く強くなることが予言された。

一連の手法は、本研究を通じて見出されるフォトニック構造の反射スペクトルについて、実測されたデータを理論的に説明する上で、極めて有用に活用された。

テーマ 2: 動的フォトニック結晶の機能向上に向けた新規ナノシートの創製

佐々木グループでは、化学組成や横形状を制御した無機ナノシートを検討した。プロトタイプである酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)^{0.52}-に加え、4 種の無機ナノシート($(\text{Ti}_{0.8}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_2)^{0.74}$ 、 $(\text{Ti}_2\text{NbO}_7)^-$ 、 $(\text{Nb}_3\text{O}_8)^-$ 、 $(\text{TiNb}_6\text{O}_5)^-$)からも動的フォトニック結晶が得られることを明らかとし、本概念の一般性を実証した。その際、ナノシート構造とフォトニック性との相関を精査し、望みのフォトニック結晶を得るためのナノシート設計の手がかりを得た。さらに、 $(\text{Nb}_3\text{O}_8)^-$ ナノシートの原料となる層状結晶について、大サイズ結晶の合成法を確立するとともに、これをナノシート面外方向に数十倍に水和膨潤させた後に機械的振盪を加え、ナノシートの面内破断を抑制しつつ剥離を進行させるよう、溶媒や対カチオンを最適化することにより、従来法に比べ遥かに巨大 (>10 μm)かつシャープな輪郭を持った矩形ナノシートを得ることに成功した。

石田グループでは、生体親和性の高いナノシートの開発を行った。まず、酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)^{0.52}-を親水性タンパクであるカゼインで被覆することにより、生理的な条件下でもフォトニック結晶を形成できるナノシートへと変換することに成功した。加えて、アニオン性のリン脂質 2 分子膜のみより構成されるナノシートを開発し、これが水中にて動的なフォトニック結晶構造を形成することを見出した。このリン脂質ナノシートは、生体親和性の確約されている、反射ピークの半値幅が著しく狭い、2 分子膜中に様々な脂溶性分子を取り込む、温度に応答して劇的に物性を変化する、などの無機ナノシートにはない特性を示した。

加えて石田グループでは、酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)^{0.52}-に想定外の光応答能が備わることを見出した。その水分散液よりなる動的フォトニック結晶に紫外光を照射したところ、ナノシ

ートが還元されて反磁性から常磁性へと変化し、ナノ磁場配向が垂直平行へと転移した。還元されたナノシートは、空気酸化により速やかに元の状態に戻るため、この転移は完全に可逆である。この現象を利用し、本フォトニック結晶への光微細加工も可能となった。

テーマ3: 動的フォトニック結晶における発光現象の応用

動的フォトニック結晶中に、その反射ピークにマッチした波長で発光する蛍光色素を導入した場合、その発光が1次元フォトニック構造に閉じ込められる結果、自然放射増幅あるいはレーザー発振を起こす可能性がある。この概念の妥当性を予備的に確認すべく、荒岡グループでは、流動性を持ちながら疎水性有機色素と容易に相溶できるフォトニック結晶である、ブルー相液晶中におけるレーザー発振を試みた。その結果、数十 nJ という低パルスエネルギーにおいて発光が狭線化し、この流動的フォトニック結晶がレーザー発振を起こすことを実証した。

荒岡グループでは上記の知見を、石田グループにて開発されたリン脂質二分子膜よりなるフォトニック結晶に応用した。青色レーザー用色素を含有するポリマーフィルムと本フォトニック結晶とを複合化させ、ここに 355 nm のパルスレーザー光を照射することで色素を励起したところ、レーザー強度が 7 μ J を超えた際に顕著な自然放射増幅が確認され、本フォトニック結晶が発光現象を制御できることが明らかとなった。

テーマ4: 動的フォトニック結晶における呈色現象の応用

石田グループでは、体内グルコース濃度を連続的に測定するセンサーとしての動的フォトニック結晶の応用を検討した。酸化チタンナノシートの水分散液よりなるフォトニック結晶に対し、各種アクリルモノマーを添加したのちにラジカル重合を行うことにより、フォトニック構造を保ったままヒドロゲルへと変換し、なおかつゲスト捕捉部位を導入する手法を確立した。得られたヒドロゲルは、間質液中で想定されるグルコースの濃度範囲において、グルコース濃度に応じて構造色を連続的に変化し、体内グルコース濃度を連続測定する基盤技術が確立された。

このヒドロゲル薄膜を皮膚貼付デバイスとして応用するためには、面外方向の膨潤/収縮を保証しつつ、面内方向の膨潤/収縮を抑制しなければならない。石田グループは、このヒドロゲル薄膜が内包する酸化チタンナノシートが面内方向の膨潤/収縮を効率よく抑制し、皮膚との良好な接合を維持したまま、面外方向に膨潤/収縮することを確認した。この性質を利用し、銅蒸着を通じて本ヒドロゲル上に膨潤・収縮時も破断しない電子回路をパターンニングすること、ならびに、パリレンによる表面被覆を通じてヒドロゲルの乾燥を防ぐことにも成功した。

石田グループでは、一連の知見を利用し、ヒドロゲル薄膜の上面および下面をメッシュ銅電極で挟むことにより、構造色の変化（簡便計測）のみならず、静電容量の変化（定量計測）によってもグルコース濃度を検知できる、高信頼性システムの構築に成功した。

テーマ5: 動的フォトニック結晶の発展的な応用

動的フォトニック結晶としての物性・機能の向上を目指した研究を進めるにつれ、ナノシート間に働く静電反発力を制御するための知見や技術も必然的に進歩し、ナノシート分散液やそのヒドロゲルについて、フォトニック機能以外の観点からも興味深い現象が、種々見出された。そこで、計画当初には想定していなかった機能・物性の探求を行った。その結果

- ・ 過去最大の力学異方性を示し、かつ、変形とともに構造色を変えるヒドロゲル
- ・ 無機物のみよりなるにも関わらず、生物に似た柔軟性・刺激応答性を示すヒドロゲル
- ・ 数十億枚のナノシートが協働運動し、一方向の波運動を生み出すコロイド分散液
- ・ 加熱温度勾配の有無に応答し、単色および二色の構造色を呈するコロイド分散液
- ・ 左向きの剪断に容易に変形し、右向きの剪断には強固に抵抗する力学極性のヒドロゲル

といった興味深い機能性材料が開発された。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 望みの場所・タイミングで格子の配向方向を光制御できるフォトニック結晶

概要:酸化チタンナノシートの水分散液よりなる本フォトニック結晶に紫外光を照射したところ、ナノシートが自己光触媒作用により還元されてその磁性も変化し、ナノシートの磁場配向様式が、磁場に対し垂直から平行へと転位する現象を見出した。この現象を利用し、本フォトニック結晶への光リソグラフィによる微細加工も可能となった。光で磁場配向をスイッチする二次元物質としても、光パターニングできるフォトニック結晶としても、本系は初の例である。

2. 史上最大の力学異方性を示すヒドロゲルの開発および動的フォトニック結晶としての応用

概要:余剰イオンを除去し、静電反発力を最大化させた酸化チタンナノシートを水中にて磁場配向し、ポリマーの網目を形成したところ、固体材料の中で過去最大の力学異方性を示すヒドロゲルが得られた。これをシート平面に対し垂直あるいは平行に圧縮した場合では、85 倍の弾性率差を示した。また、シート間距離は数百 nm に及ぶため、このヒドロゲルは鮮やかな構造色を呈し、変形とともに構造色を変える、圧力・ひずみセンサーとして利用可能であった。

3. 動的フォトニック結晶の中で起こる、数十億枚のナノシートの時空間的協働運動

概要:水に分散した酸化チタンナノシートよりなるフォトニック結晶について、磁場配向した後、微量の二酸化炭素を局所添加することで、数十億枚のナノシートが一律に協働し、巨視的かつ高秩序の進行波を生み出すことを見出した。また、並行して起こる構造色の変化を手がかりに、進行波発生の機構を解明した。この成果は、分子機械の分野における「複数ユニットをいかに連動して駆動するか」という課題に対し、一つの指針を示すものである。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 殆どが水よりなる動的フォトニック結晶のヒドロゲル化ならびに化学センサー機能の付与

概要:酸化チタンナノシートの水分散液よりなる本フォトニック結晶をヒドロゲルへと変換する際、ポリマーネットワーク中にグルコース捕捉部位を導入したところ、血中のグルコース濃度変化に対応した濃度領域(0-30 mM)において、グルコース濃度に応じて膨潤・収縮し、赤色と緑色との間で構造色を変化するヒドロゲルが開発された。すなわち、体内グルコース濃度の連続測定のための基盤技術が確立された。

2. 磁場配向ナノシートとの複合化によるヒドロゲル薄膜の面内変形抑制、乾燥抑制、ならびに電子回路パターニング

概要:生体に似た組成よりなるヒドロゲルの薄膜は、皮膚貼付デバイスとしての応用が古くから期待されてきたものの、ヒドロゲルの膨潤収縮に伴う面内変形が皮膚との接合性を損ない、実現されてこなかった。これに対し、上記のヒドロゲルの薄膜は、面内配向した酸化チタンナノシートを内包するため、面外方向にのみ膨潤・収縮することが明らかとなった。この性質を利用し、銅蒸着を通じて本ヒドロゲル上に膨潤・収縮時も破断しない電子回路をパターニングすること、ならびに、パリレンによる表面被覆を通じてヒドロゲルの乾燥を防ぐことが可能となった。

3. 構造色と静電容量の同時計測に基づく皮膚貼付型グルコースセンサーの開発

概要:動的フォトニック結晶にグルコース捕捉部位を導入し、ヒドロゲル化することで得られる上述のヒドロゲル薄膜について、その上面および下面をメッシュ金電極で挟むことにより、構造色の変化のみならず、静電容量の変化によってもグルコース濃度を検知できるシステムを構築した。それぞれに相補的な魅力を持つ2種類の測定(簡便性に優れた色目視・定量制に優れた静電容量測定)が確立され、本系の社会実装に一層近づいた。

<代表的な論文>

“Reversible Switching of the Magnetic Orientation of Titanate Nanosheets by Photochemical Reduction and Autoxidation”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, p. 16396–16401, 2018

概要:酸化チタンナノシートの水分散液よりなる本フォトニック結晶に紫外光を照射したところ、ナノシートが自己光触媒作用により還元されてその磁性も変化し、ナノシートの磁場配向様式が、磁場に対し垂直から平行へと転位する現象を見出した。この現象を利用し、本フォトニック結晶への光リソグラフィによる微細加工も可能となった。光で磁場配向をスイッチする二次元物質としても、光パターンニングできるフォトニック結晶としても、本系は初の例である。

2. “A Mechanically Adaptive Hydrogel with a Reconfigurable Network Consisting Entirely of Inorganic Nanosheets and Water”, *Nature Communications*, vol. 11, p.6020, 2020

概要:柔軟性や刺激応答性のある材料を、無機物(酸化チタンナノシート)だけを用いて合成することに成功した。すなわち、十分な濃度を持つ酸化チタンナノシートの水分散液を脱塩すると、ナノシートは互いの反発で動かなくなり、ゲルを形成する。これを加熱すると、55 °C を境に斥力が激減し、ナノシート同士が連結して動かなくなり、異なる構造のゲルへと転移する。無機物に特有の性質(耐久性・環境低負荷性など)を考えるに、様々な展開が期待される。

3. “Propagating Wave in a Fluid by Coherent Motion of 2D Colloids”, *Nature Communications*, vol. 12, p.6771, 2021

概要:水に分散した酸化チタンナノシートよりなるフォトニック結晶について、磁場配向した後、微量の二酸化炭素を局所添加することで、数十億枚のナノシートが一律に協働し、巨視的かつ高秩序の進行波を生み出すことを見出した。また、並行して起こる構造色の変化を手がかりに、進行波発生の機構を解明した。この成果は、分子機械の分野における「複数ユニットをいかに連動して駆動するか」という課題に対し、一つの指針を示すものである。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 石田グループ

研究代表者: 石田 康博 (理化学研究所 創発物性科学研究センター チームリーダー)

研究項目

動的フォトニック結晶の開発・評価・応用

- ・光学的性質の精査
- ・呈色現象の応用
- ・発光現象の応用
- ・ウェアラブルデバイスへの応用
- ・その他の発展的課題

② 佐々木グループ

主たる共同研究者: 佐々木 高義 (物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 フェロー)

研究項目

動的フォトニック結晶の機能向上に向けた高品位・大型ナノシートの創製

- ・ナノシートの諸物性制御
- ・ナノシートの横幅・形状制御
- ・最適ナノシートの安定供給
- ・その他の発展的課題

③ 荒岡グループ

主たる共同研究者: 荒岡 史人 (理化学研究所 創発物性科学研究センター チームリーダー)

研究項目

動的フォトニック結晶の機構理解と機能探求

- ・光学的性質の精査
- ・光学シミュレーション
- ・発光現象の応用
- ・その他の発展的課題

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

ウェアラブルセンサーへの応用に関し、韓国 浦項工科大学校の Geunbae Lim 教授ならびに Junhoe Cha 教授と密な連携体制を作っている。同研究室の博士課程学生をインターンシップ生として計 3 年間、日本に招聘し、共同研究を行ってきた。