

ナノシートの配列制御によって構造色の重ね合わせに成功 ～構造色のデザインに新たな指針・次世代色材の創成に期待～

【発表概要】

信州大学学術研究院繊維学系の佐野航季助教（科学技術振興機構さきがけ研究者）、信州大学大学院総合理工学研究科繊維学専攻の小川大輔大学院生（修士課程1年）、理化学研究所創発物性科学研究センター創発生体関連ソフトマター研究チームの石田康博チームリーダー、詹軼陽特別研究員（研究当時）らの共同研究グループは、無機ナノシート^[1]が水中で周期的に配列した機能性液体に対して、磁場中で「温度グラジエント^[2]」を与えることでナノシートの配列を制御でき、色が重ね合わさった複雑な構造色^[3]を実現可能であることを見出しました（図1）。

構造色は微細構造に由来する色であり、モルフォ蝶やタマムシに代表されるように、多くの生物や植物が利用している発色原理です。その発色原理は色素や顔料とは異なるため、優れた耐褪色性、耐久性、環境調和性などの特性を示し、次世代の色材として多様な分野への応用が期待されています。しかしながら、構造色は微細構造が特定の波長の光を選択的に反射することで生じるため、その色調を自在に設計・制御することは困難です。今回、共同研究グループは、無機ナノシートが水中で周期的に配列した機能性液体に磁場中で温度グラジエントを与えたところ、元々は単色だった構造色（図1、左）が2つの色が重ね合わさった複雑な構造色（図1、右）に変化することを見出しました。また、この機能性液体を温度グラジエントおよび均一温度で処理することで構造色を可逆的に変化させることにも成功しました。本戦略は構造色を自在にデザインするための新たな指針となり、次世代色材の創成に繋がることと期待されます。

本研究成果は、2023年10月20日（現地時間）にドイツ化学会の学術誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン版に掲載されました。

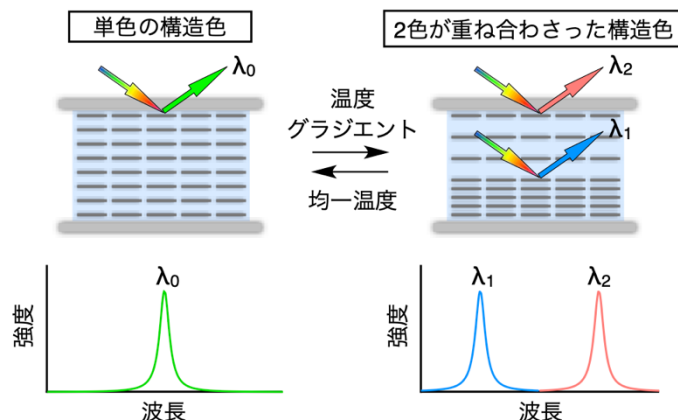


図1. 温度グラジエントと均一温度による構造色制御の概念図

【研究の背景】

構造色は微細構造に由来する色であり、モルフォ蝶やタマムシに代表されるように、多くの生物や植物が利用している発色原理です。例えば、可視光の波長程度の周期を有する微細構造（フォトニック結晶^[3]）は、特定の波長の光を選択的に反射することで構造色を示します。その発色原理は特定の波長の光を吸収する色素や顔料とは異なるため、以下のような魅力的な特徴を示します。

- (1) 優れた耐褪色性・耐久性：数千万年前のある種の甲虫の化石は今でも鮮やかな構造色を発現し続けています。
- (2) 優れた環境調和性：微細構造の原料として環境に優しい素材を利用できることから、一部の色素や顔料が引き起こし得る環境問題を回避することができます。
- (3) 色調の制御可能性：カメレオンや熱帯魚などは外部環境に応答して構造色を制御しており、フォトニック結晶の周期長や角度を調整することができれば構造色を制御可能です。

これらの特徴のために、フォトニック結晶はディスプレイ、センサー、偽造対策、構造色インクなど、様々な分野への応用が期待されています。しかしながら、1種類のナノユニットを利用して1ステップで作製したフォトニック結晶の構造色は基本的に1つの周期間隔に対応する単一の反射ピークを示すため、構造色の反射スペクトルを自在に設計・制御することは困難です。今まで、構造色の反射ピークのシャープ化やワイド化、ピーク位置の制御などは実現されてきましたが、色の複雑性・拡張性を付与できる「ピーク数の制御」が次なる課題の1つだと考えられます。

【研究の内容と成果】

本研究では、酸化チタンナノシート^[1]（図 2a）が水中で周期的に配列した動的フォトニック結晶に磁場中で温度グラジエントを与えたところ、元々は1つだった構造色の反射ピークが短波長側と長波長側の2つのピークに分裂し、2つの色が重ね合わさった複雑な構造色に変化することを見出しました（図 2c）。酸化チタンナノシートは、厚さ 0.75 ナノメートル（nm；1 nm は 10 億分の 1 メートル）、横幅が数マイクロメートル（ μm ；1 μm は 100 万分の 1 メートル）の二次元物質であり、表面に高密度の負電荷を帯びるため水中で安定に分散します（図 2a）。水中において、ナノシートの間には静電斥力^[4]とファンデルワールス引力^[5]が働き、これら2つの力が長距離で競合する結果、ナノシートは水中で一定間隔を保った周期構造を自発的に形成します。ここで、系の余剰イオン除去によってナノシート間に働く静電斥力を増大させると、ナノシートの間隔は数百 nm にまで拡張され、鮮やかな構造色を示すようになります（図 2b, 左）。このようにして得られるナノシートの水分散液を加熱すると、ナノシート間に働く静電斥力が減少してナノシート間隔が縮まる結果、構造色の反射ピークは短波長側にシフトします（図 2b, 右）。また、水分散液を冷却するとナノシート間に働く静電斥力が加熱前の状態に戻るため、構造色の反射ピークは長波長側にシフトして元の位置に戻ります（図 2b, 左）。強磁場を加えることでナノシートの向きを一方方向に揃えることもできます。

今回、共同研究グループは、酸化チタンナノシートの水分散液（0.5 wt%）を厚さが 1 mm の石英容器に入れて、強磁場中で容器上部と下部がそれぞれ 55 °C と 75 °C になるような温度グラジエントを 30 分間与え、室温まで冷却して磁場から取り出しました（図 2c, 下）。その結果、約 1057 nm に存在していた幅広い単一の反射ピークが 1000 nm と 1164 nm の2つの反射ピークに分裂す

ることを見出しました (図 3b)。フォトニック結晶にグラジエントな刺激を与えると、周期間隔が連続的に変化するために虹色の構造色を示すことが多く、今回のように 2 つの異なる周期間隔に対応する 2 色が重ね合わさった複雑な構造色になるのは本系の特筆すべき点です。一方、強磁場中で容器上部と下部がどちらも 75 °C となるような均一温度で処理したところ (図 2c, 上)、ナノシートの向きが一方向に揃うために、元の反射ピークがよりシャープになります (図 3a)。

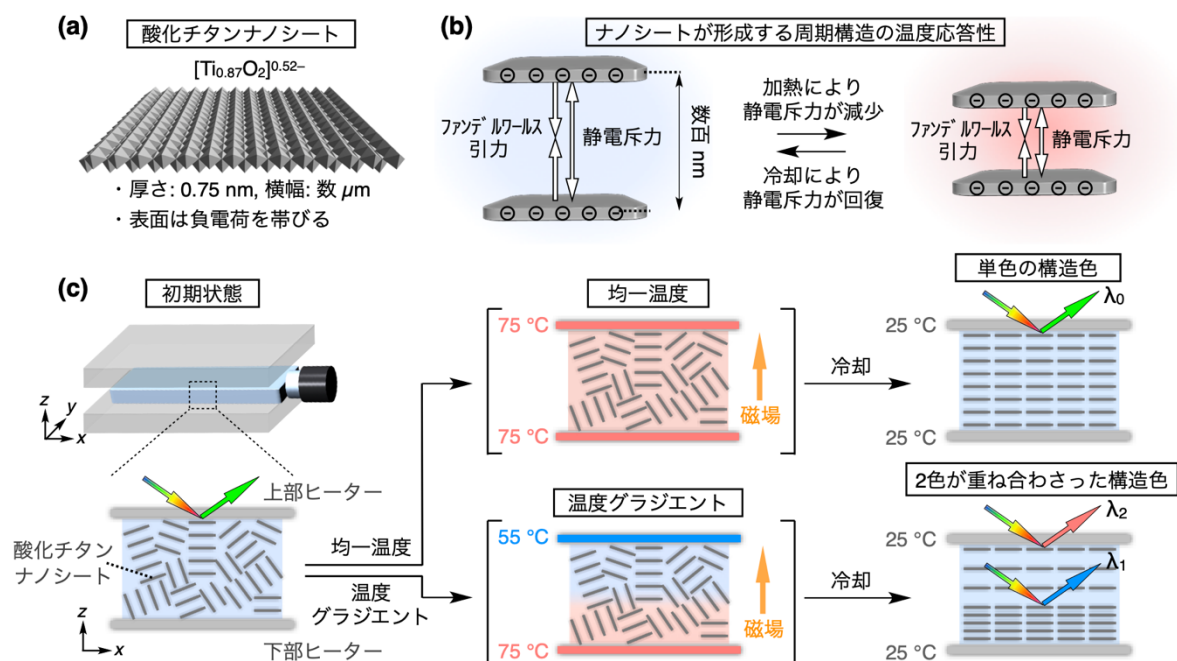


図 2. (a) 酸化チタンナノシートと (b) ナノシートが形成する周期構造の温度応答性の概念図
(c) 酸化チタンナノシートの水分散液に対して、磁場中で均一温度 (上) と温度グラジエント (下) を与えた際に生じるナノシートの配列変化の概念図

次に、共焦点レーザー顕微鏡と走査型電子顕微鏡によってナノシートの配列構造の解析を行いました。温度グラジエントで処理したナノシートの配列構造に対して、ナノシート間隔に対応する 2 つの波長のレーザーを利用した共焦点レーザー顕微鏡の反射モード測定を行ったところ、異なるナノシート間隔を有する 2 つの領域を三次元的に可視化することに成功しました (図 3d)。一方、均一温度で処理したナノシートの配列構造に対して同様の測定を行ったところ、領域全体に渡って 2 つの波長のレーザーが均一に反射されることが分かり、単一のナノシート間隔を有することが示唆されました (図 3c)。さらに、電子顕微鏡観察を行ったところ、温度グラジエントで処理したナノシートの配列構造において、高温領域のナノシート間隔は低温領域のナノシート間隔より小さいことも確認されました。

以上の測定によって得られたパラメータを利用することで理論的な反射スペクトルを予想したところ、実験的に得られたスペクトルとよく一致しました。反射ピークが分裂するメカニズムに関しては、以下のように考えることができます。加熱によって約 60 °C を超えるとナノシート間隔は急激に減少しますが、高温領域と低温領域の境界に水だけからなる空間が生成されるのを避けるために、低温領域のナノシート間隔は拡大されます。その結果、元の間隔よりも収縮した領域と拡大した領域が同時に出現します。事実、反射ピークの分裂現象は、温度グラジエントがしきい温度である約 60 °C をまたぐ場合にのみ発生しました。

最後に、酸化チタンナノシートの濃度を変化させて温度グラジエントで処理したところ、どの場合においても反射ピークの分裂を引き起こし、2つの色が重ね合わさった複雑な構造色を実現することに成功しました。また、温度グラジエントおよび均一温度で繰り返し処理することによって、構造色を可逆的に変化させることにも成功しました。

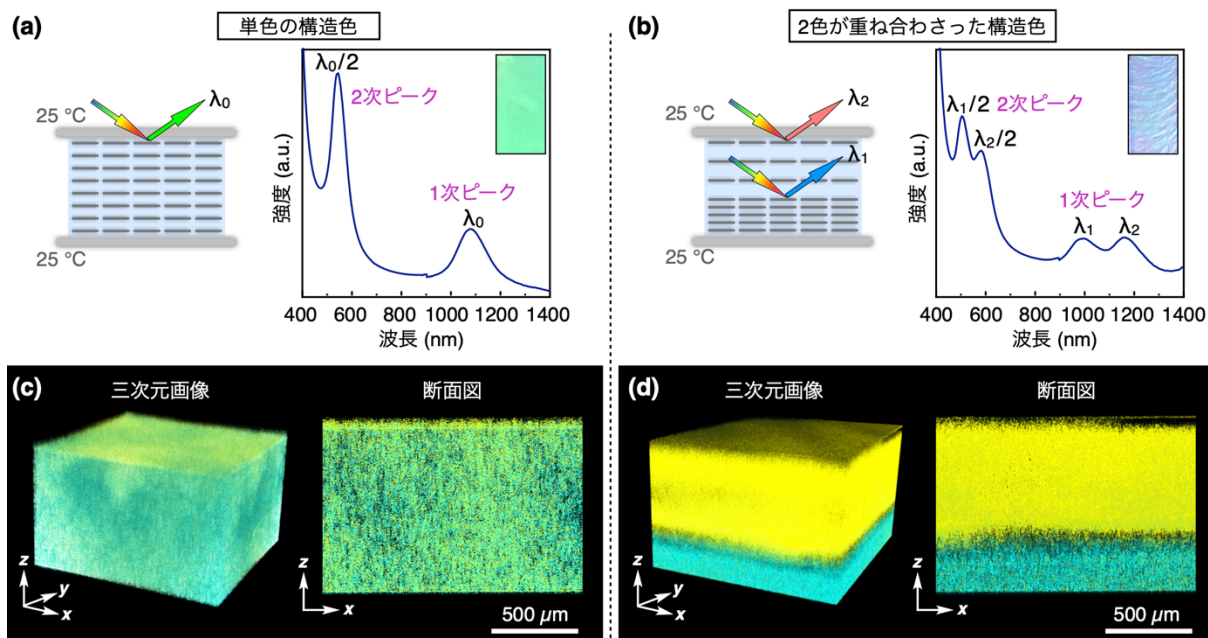


図 3. (a-d) 酸化チタンナノシートの水分散液に対して、磁場中で均一温度 (a, c) と温度グラジエント (b, d) で処理した際の構造色のスペクトル (a, b) と共焦点レーザー顕微鏡の画像 (c, d)

【今後の展開】

本研究では、無機ナノシートが水中で周期的に配列した動的フォトニック結晶に対して、磁場中で温度グラジエントを与えたところ、元々は1つだった構造色の反射ピークが短波長側と長波長側の2つのピークに分裂し、2つの色が重ね合わさった複雑な構造色に変化することを見出しました。本研究の特徴としては、フォトニック結晶にグラジエントな刺激を与えることで一般に見られる虹色の構造色ではなく、2つの色が重ね合わさった構造色を示したことです。多色が重ね合わさった構造色は今まで、複数の種類のナノユニットを利用したり、複数のステップを利用したりすることで作製されてきました。一方で、本研究の動的フォトニック結晶は無機ナノシートという1種類のナノユニットを利用して1ステップで複雑な構造色を簡便に実現できる上、単色と2つの色が重ね合わさった構造色を可逆的に制御することも可能です。本戦略は構造色を自在にデザインし、次世代色材の創成に繋がる新たな指針となることが期待されます。

【論文情報】

タイトル： Reconfigurable Photonic Crystal Reversibly Exhibiting Single and Double Structural Colors

著者： Yi-Yang Zhan, Daisuke Ogawa, Koki Sano,* Xiang Wang, Fumito Araoka, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, and Yasuhiro Ishida*

掲載誌： *Angewandte Chemie International Edition*

URL： <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202311451>

DOI： 10.1002/anie.202311451

【共同研究グループ】

信州大学	学術研究院繊維学系	助教	佐野 航季
	大学院総合理工学研究科繊維学専攻	大学院生	小川 大輔
理化学研究所	創発物性科学研究センター		
	創発生体関連ソフトマター研究チーム		
		チームリーダー	石田 康博
		特別研究員（当時）	詹 軼陽
		研究員	王 翔
	ソフトマター物性研究チーム		
		チームリーダー	荒岡 史人
物質・材料研究機構	ナノアーキテククス材料研究センター		
		フェロー	佐々木 高義
		主任研究員	坂井 伸行

【研究支援】

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業さきがけ（JPMJPR20A6）およびCREST（JPMJCR17N1、JPMJCR22B1）、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（JP22H02057、JP20H02791）などの支援を受けて実施されました。

【用語説明】

[1] 無機ナノシート、酸化チタンナノシート

無機ナノシートは厚さが nm スケールの二次元物質であり、三次元のバルク物質とは異なる機能・物性を示すことから様々な分野での応用が期待される。酸化チタンナノシートは、プロトン化した層状チタン酸化物から剥離された単層のナノシートであり、水中に安定に分散した状態で得られる。

[2] 温度グラジエント

本研究においては、容器の上部と下部を異なる温度で加熱する操作のこと。

[3] 構造色、フォトニック結晶

構造色は微細構造に由来する色であり、モルフォ蝶やタマムシに代表されるように、多くの

生物や植物が利用する発色原理である。例えば、可視光の波長程度の周期を有する微細構造はフォトニック結晶と呼ばれ、特定の波長の光を選択的に反射することで構造色を示す。構造色の発色原理は特定の波長の光を吸収する色素や顔料とは異なるため、優れた耐褪色性、耐久性、環境調和性などの特性を示し、次世代色材として多様な分野への応用が期待される。

[4] 静電斥力

同種の電荷を持つ物質の間に働く電気的な反発力（斥力）のこと。

[5] ファンデルワールス引力

原子・分子などの間に働く力の一種である。1対の原子間・分子間に働く力は弱いですが、多数の原子・分子からなるコロイド粒子の間に働くファンデルワールス引力は比較的強い。

【お問合せ先】

<研究に関すること>

信州大学 学術研究院繊維学系

助教 佐野 航季

E-mail: koki_sano[at]shinshu-u.ac.jp

<報道に関すること>

信州大学 繊維学部 広報室

TEL: 0268-21-5305

E-mail: tex_koho[at]shinshu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

理化学研究所 広報室 報道担当

TEL: 050-3495-0247

E-mail: ex-press[at]ml.riken.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔

TEL: 03-3512-3526 FAX: 03-3222-2066

E-mail: presto[at]jst.go.jp

※上記の[at]は@に置き換えてください。