

環境の変化によって自在に色を変える水

—99%以上が水からなる動的フォトニック構造体—

要旨

理化学研究所（理研）創発物性科学研究センター創発ソフトマター研究グループの相田卓三グループディレクター（東京大学大学院工学系研究科教授）、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、東京大学大学院工学系研究科の佐野航季大学院生、物質・材料研究機構（NIMS）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の佐々木高義フェローらの共同研究グループ[※]は、水に分散した微量の酸化チタンナノシート^[1]を数百ナノメートル（nm、1nmは10億分の1メートル）の周期で規則配列させることにより、99%以上が水からなるにも関わらず鮮やかな色を呈し、環境の変化に応じて瞬時に色を変える新材料を開発しました。

可視光波長と同程度（数百 nm）の周期構造を持つ材料は、周期長に対応した波長の光を選択的に反射し、色素を持たずとも鮮やかな色を呈します。このような構造体を「フォトニック構造体^[2]」と呼び、こうした色を「構造色^[2]」といいます。フォトニック構造体は、光の取り出し・閉じ込め・伝搬制御など、光を自在に操るための究極のツールとして期待されています。フォトニック構造体に必要な長周期の高秩序構造を作る上で、通常は無機結晶や有機ポリマーなどの固体材料が使われます。もし流動的な物質を使ってフォトニック構造体を構築できれば、環境や刺激に応じた動的な光の制御が可能となり、フォトニック構造体の用途は飛躍的に広がります。しかし、秩序性と流動性とは相反するものであり、流動的な物質を使ったフォトニック構造体の構築は極めて困難でした。

共同研究グループは、水に対して1%未満の微量な酸化チタンナノシートを水中に分散した後、ナノシート間に働く静電反発力^[3]を極限まで高めることで、分散液中のナノシートが長周期で規則正しく配列され鮮やかな構造色を示すことを見出しました。この分散液は秩序性と流動性を兼ね備えた「動的フォトニック構造体」であり、温度・pH・磁場などの環境の変化に応答し、ナノシートの距離や角度を変えることができます。これに伴い、分散液の構造色は、全可視光領域にわたり瞬時に変化します。

本研究は、革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）「超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現」の支援を受けて実施しました。

成果は、英国のオンライン科学雑誌『*Nature Communications*』（8月30日付：日本時間8月30日）に掲載されました。

※共同研究グループ

理化学研究所

創発物性科学研究センター 超分子機能化学部門

創発ソフトマター研究グループ

グループディレクター 相田 卓三 (あいだ たくぞう)

(東京大学大学院工学系研究科教授)

創発ソフトマター研究グループ

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 (いしだ やすひろ)

放射光科学総合研究センター 利用システム開発研究部門

ビームライン基盤研究部 生命系放射光利用システム開発ユニット

研究員 引間 孝明 (ひきま たかあき)

東京大学大学院 工学系研究科

化学生命工学専攻

博士課程

佐野 航季 (さの こうき)

マテリアル工学専攻

外国人特別研究員 金 娟秀 (キム・ヨンス)

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

佐々木 高義 (ささき たかよし)

主幹研究員

海老名 保男 (えびな やすお)

1. 背景

「フォトニック構造体」は、可視光波長と同程度（数百ナノメートル [nm、1nmは10億分の1メートル]）の周期構造を持つ材料です。周期長に対応した波長の光を選択的に反射するため、色素とは異なる原理に基づく「構造色」を鮮やかに呈します。フォトニック構造体は、光の取り出し・閉じ込め・伝搬制御など、光を自在に操るツールとして極めて有用であり、盛んに研究が行われています。フォトニック構造体を得るには、長周期の高秩序構造が必要です。しかし、その構築は最新のナノテクノロジーを利用しても容易ではありません。そのため通常のフォトニック構造体は、無機結晶や有機ポリマーなど、精密な構造構築に適した硬い材料により構成されています。

一方で自然界には、流動的な物質で構成された「動的フォトニック構造体」を巧みに使う生物が存在します。ルリスズメダイやネオンテトラといった魚は、流動的な細胞質中にグアニン結晶プレート^[4]を配列させたフォトニック構造体を持っており、プレートの周期や角度を変化させて構造色を動的に変えることにより、体色を自在に制御しています（図1a）。人工の材料を用いて「動的フォトニック構造体」を創り出すことができれば、環境の変化に応じて光の性質を瞬時に変える有用なツールとなり、フォトニック構造体の用途は飛躍的に広がります。しかし、秩序性と流動性とは相反するものであり、流動的な物質を使ったフォトニック構造体の構築は極めて困難でした。

一方で、共同研究グループはこれまでに、酸化チタンナノシート（図 2a）を用いた種々の新規材料を開発しています。酸化チタンナノシートとは厚みが 0.75nm に対し横幅が数マイクロメートル（ μm 、 $1\mu\text{m}$ は 100 万分の 1 メートル）と、極めて大きな軸比を持つ二次元の無機物質で、高い屈折率や特異な磁場配向性^[5]などのユニークな性質を持ちます。また、このナノシートは大きな負電荷を帯びており、ナノシート間には強い静電反発力が働きます。この静電反発力により、ナノシートを水中に分散させるとシートの間隔を一定に保った層状周期構造を形成します。しかし、これまでのシートの間隔は最大で 50nm 程度と可視光領域よりも 1 桁程度小さいことから、フォトニック構造体として利用は困難でした（図 2b 左）。

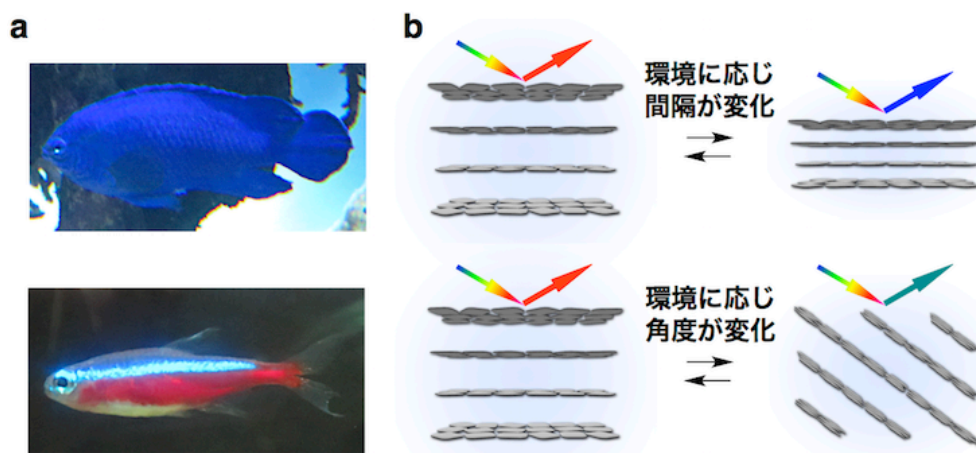


図 1 動的フォトニック構造体

a: 動的フォトニック構造体の構造色を変えることにより、体色を自在に制御する魚。環境に応じ、ルリスズメダイ（上）

はフォトニック構造体の「間隔」を、ネオンテトラ（下）はフォトニック構造体の「角度」を変える。

b: 水に分散した微量の酸化チタンナノシートを、数百 nm の周期で規則正しく配列させることにより構成される動的フォトニック構造体。温度・pH・磁場などの環境の変化に応答し、体色を制御する魚のようにナノシートの間隔や角度を変えることで、瞬時に構造色を変えることができる。

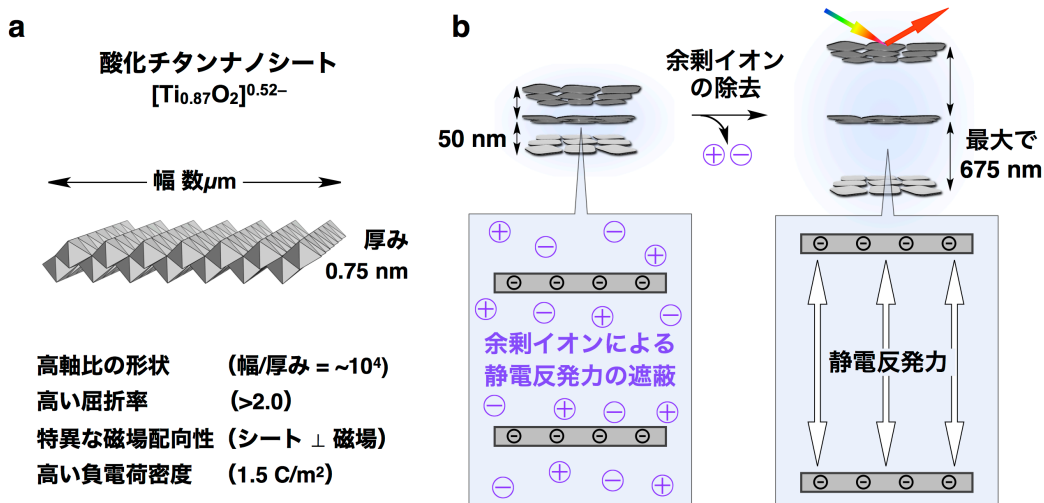


図 2 余剰イオン除去による酸化チタンナノシート間の静電反発力増大ならびに構造色の発現

- a: 酸化チタンナノシートの構造ならびに特徴。通常のナノシートは磁場に対して平行に配向するのに対し酸化チタンナノシートは磁場に対して垂直に配向する。
- b: 余剰イオンを除去する前（左）と除去した後（右）の酸化チタンナノシートの分散液。もともとは余剰イオンによりナノシート間の静電反発力が遮蔽されており、本来の静電反発力が働かず、シートの間隔は 50nm 程度である。余剰イオンを除去することで、静電反発力が本来の強度まで増強され、シートの間隔も可視光波長と同程度（最大で 675nm）にまで拡大し、分散液は構造色を呈するようになる。

2. 研究手法と成果

共同研究グループは今回、シートの間隔を可視光波長のレベルまで拡大する新手法を見出し、水に分散した微量の酸化チタンナノシートを数百 nm の周期で規則正しく配列させることにより、99%以上が水からなるにも関わらず鮮やかな構造色を呈し、環境の変化に応じて瞬時に構造色を変える「動的フォトニック構造体」を得ることに成功しました（図 1 b）。

共同研究グループが着目したのは、酸化チタンナノシートの水分散液中には、ナノシートと相互作用していない余剰イオンが含まれている点です。この余剰イオンは、ナノシートを合成する際、すなわちシートが積層した結晶からシートを 1 枚ごとに剥がす際、必ず添加する必要があります。これまでの研究では、余剰イオンを含んだナノシート分散液がそのまま用いられており、余剰イオンがもたらす影響について考慮されていませんでした。一方で余剰イオンは、系内の静電反発力を著しく遮蔽することが知られています。そこで、ナノシート分散液を遠心分離し沈降したナノシートを純水で分散する操作を繰り返したところ、分散液は鮮やかな構造色を示しました。これは、操作により余剰イオンが除去され、ナノシート間の静電反発力が増強されるとともに、シート間隔も可視光波長のレベルに達したためです（図 2b 右）。分散液の濃度を調整することにより、シートの間隔は最大で 675nm まで拡張できます。

この分散液は、99%以上が水からなる流体であるにも関わらず、フォトニック構造体として優れた性質を示します。例えば、分散液の濃度を調節することにより、その反射波長は全可視光領域のみならず紫外光領域から近赤外光領域にわたる広い範囲で連続的に制御できます（図 3）。加えて、分散液を磁場中に置くことで、磁場応答能を利用しナノシートを一方向に配向させると、その構造色は極めて濃く、鮮やかで、均一性の高いものになります。シートの間隔ならびに配向に関する詳しい分析の結果から、磁場をかけた分散液中のナノシートが、極めて秩序性の高い単一ドメイン構造を取っていることも明らかとなりました。

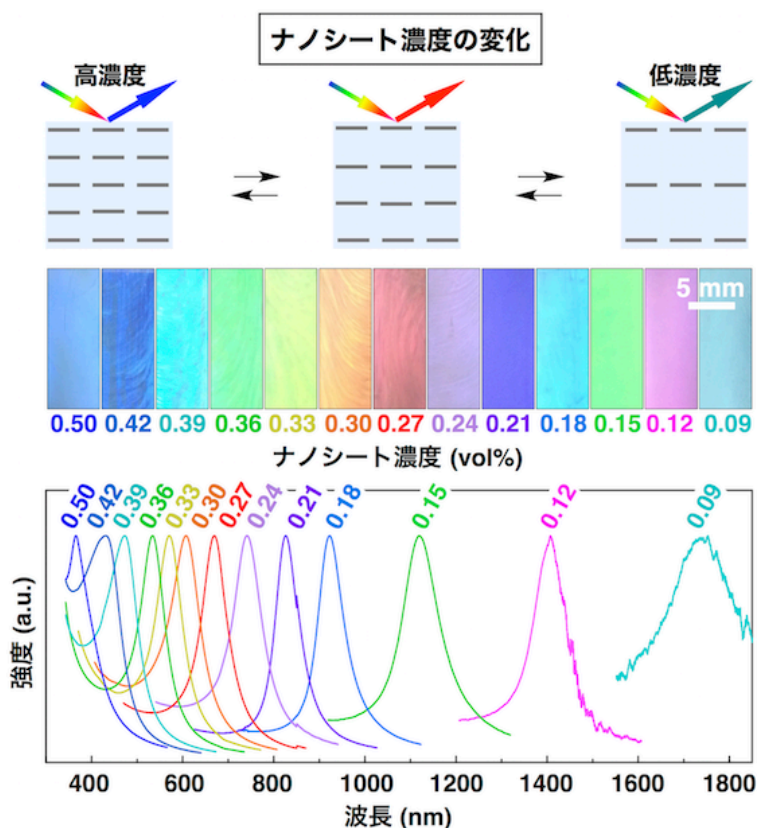


図3 紫外光領域から近赤外光領域にわたり反射波長を制御可能な動的フォトニック構造体

濃度を調節することにより、酸化チタンナノシートの水分散液の反射波長は、全可視光領域のみならず紫外光領域（370nm）から近赤外光領域（1,750nm）にわたる広い範囲で連続的に制御できる。分散液の外観（中段）ならびに反射スペクトル（下段）。

さらにこの分散液は、高秩序のフォトニック構造体であると同時に、99%以上が水からなる流体としての性質も維持しており（図4）、環境の変化に応じて、構造色を動的に変えることができます。ナノシートの間隔はシート間に働く静電反発力の強度により決まりますが、静電反発力の強度は温度やpHなどの環境に大きく影響されます。そのため、温度やpHが変わると分散液の構造色も全可視光領域にわたって瞬時に変化します（図5a、b）。一方、ナノシートは外部磁場に対して垂直に配向するため、外部磁場の角度が変わると観測方向に対するナノシートの配向角度も変化します。これに伴い、分散液の構造色も全可視光領域にわたって変化します（図5c）。注目すべきは、構造色の変化の速さと鋭敏さです。例えば、温度変化に対する応答では、可視光領域全体にわたる構造色の変化が、わずか0.2秒で完結します。また、pH変化に対する応答では、可視光領域全体にわたる構造色の変化が、わずかなpHの差（7.9~7.3）により誘起されます。



図4 秩序性と流動性とを併せ持つ動的フォトニック構造体

余剰イオンを除去した後の酸化チタンナノシートの水分散液（ナノシート濃度：0.45%）は、鮮やかな紫色の構造色を呈する高秩序のフォトニック構造体であり、同時に99%以上が水からなる流体でもある。

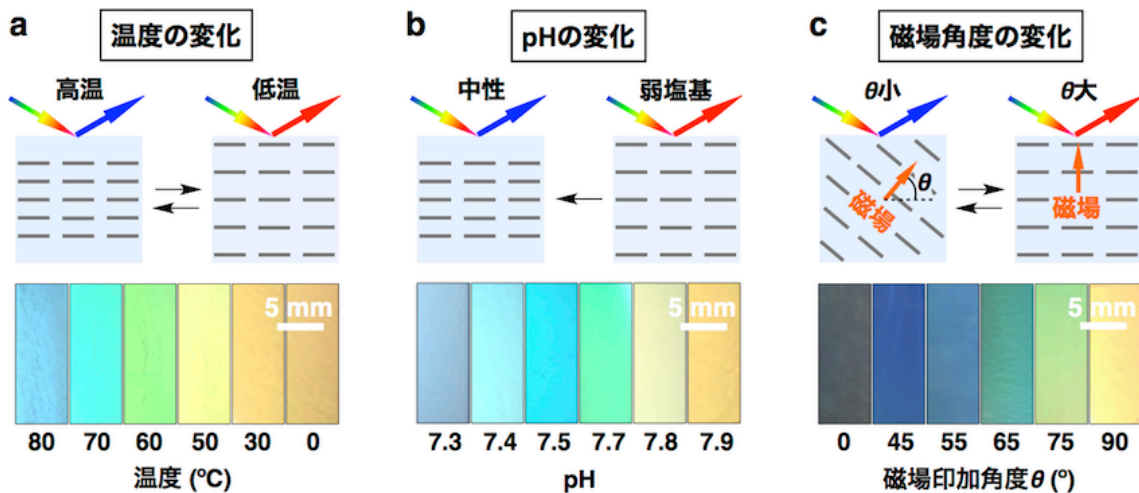


図5 環境の変化に応じて構造色を変化させる動的フォトニック構造体

酸化チタンナノシートの分散液は、(a) 温度、(b) pH、(c) 磁場に応答し、ナノシートの間隔や角度を変えることにより、瞬時にその構造色を変えることができる。

3. 今後の期待

今回開発された、酸化チタンナノシートの水分散液からなる「動的フォトニック構造体」は、極限まで高められたナノシート間の静電反発力を利用することで、秩序性と流動性という、相反する性質を両立させています。この成果は、ランダムに配向した粒子を主に対象としてきた従来のコロイド科学に対し、大きな影響を与えるものです。

また、静電反発力を使って構成ユニットを長周期の秩序構造へと組み上げる概念は、今後のボトムアップナノテクノロジー^[6]、例えばメタマテリアル^[7]の開発などに対し、新たな指針を与えます。また、このような動的フォトニック構造体には、光学検知式センサーやフルカラー電子ペーパー、可変フォトニックレーザーといったさまざまな応用が期待できます。

4. 論文情報

<タイトル>

Photonic water dynamically responsive to external stimuli

<著者名>

Koki Sano, Youn Soo Kim, Yasuhiro Ishida, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Takaaki Hikima and Takuzo Aida

<雑誌>

Nature Communications

<DOI>

10.1038/ncomms12559

5. 補足説明

[1] 酸化チタンナノシート

層状チタン酸化合物の単結晶を、温和な条件にて化学処理し、結晶構造の基本最小単位である層 1 枚にまで剥離することにより得られる二次元ナノ構造物質のこと。厚さは 0.75nm、横幅は数 μm と、非常に大きい軸比の形状を持つ。大きな負電荷を帯びており、シート間には強い静電反発力が働いている。

[2] フォトニック構造体、構造色

フォトニック構造体とは可視光の波長程度の周期秩序構造を持つ物質のこと。その周期構造に対応した波長の光、すなわち、ブラッグ反射の式を満たす波長の光を選択的に反射する。構造色とはフォトニック構造体を選択的に反射する色であり、フォトニック構造体の選択反射光に対応する。

[3] 静電反発力

同種の電荷を持つ二つの物質の間に働く電気的な反発力のこと。その物質が持つ電荷が大きいほど、物質間の距離が近いほど、この反発力は大きくなる。また、イオンを含有した水媒体中では、イオン濃度が低いほど、この反発力は大きくなる。

[4] グアニン結晶プレート

グアニン (DNA など核酸を構成する核酸塩基の一つ) が魚類の皮膚の色素胞細胞内結晶化されてできた板状の物質。光をよく反射する。

[5] 磁場配向性

一次元ナノチューブや二次元ナノシートなどの異方的な形状を持つナノ構造体に対し、外部から磁場を加えると、これらのナノ構造体が磁場を感じる度合 (磁場感受率) が方向によって異なるため、最もエネルギー的に安定な方向にナノ構造体が配向すること。

[6] ボトムアップナノテクノロジー

原子や分子を一つ一つ正確に組み合わせていくことにより、ナノメートルサイズの構造体を作る方法のこと。これと対極をなす方法として、大きな材料を微細加工することによりナノメートルサイズの構造を作る、トップダウンナノテクノロジーがある。

[7] メタマテリアル

光の波長よりも細かな構造を人工的に導入して、その構造と光との総合作用を利用して、実効的な物質の光学特性を人工的に操作した疑似物質。

6. 発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせ下さい

理化学研究所 創発物性科学研究センター

超分子機能化学部門

創発ソフトマター機能研究グループ

グループディレクター 相田 卓三 (あいだ たくぞう)

(東京大学大学院工学系研究科教授)

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 (いしだ やすひろ)

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 佐々木 高義 (ささき たかよし)

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

東京大学大学院工学系研究科 広報室

物質・材料研究機構 広報室
