

解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 92 [12], 345-348 (2019)

一特集 微細構造と色材一

ナノシートの配列により構造色を示す水

佐野航季*†

*理化学研究所創発物性科学研究センター 埼玉県和光市広沢2-1 (〒351-0198)

† Corresponding Author, E-mail: koki.sano@riken.jp

(2019年8月29日受付, 2019年9月25日受理)

要 旨

色素や顔料は特定の波長の光を吸収することで発色する一方、光の波長程度の周期構造は特定の波長の光を反射することで発色する。本研究では、無色透明な水の中で、1%未満の微量な酸化チタンナノシートを規則正しく一定間隔に配列すると、鮮やかな構造色を示すことを見いだした。得られた微細構造は、ネオンテトラやルリスズメダイなどの熱帯魚の表面に存在する色素細胞（虹色素）の構造と類似しており、構造秩序性と流動性を兼ね備えるために環境の変化にตอบสนองして構造色を自在に変化させる。本稿では、酸化チタンナノシートの特徴、水中でナノシートを超長周期で配列させる方法、構造色の外部刺激応答性などについて解説する。

キーワード：構造色、ナノシート、フォトニック結晶、コロイド分散液

1. はじめに

フォトニック結晶は光の性質を自在に操るためのツールであり、1987年にYablonovitchらによるその概念の提唱¹⁾以来、次世代光学材料として盛んに研究されている。フォトニック結晶は数百ナノメートル程度の長周期の高秩序構造を必要とするが、このような構造のボトムアップ的構築は最新のナノテクノロジーを以ってしても容易ではない。そのため、通常のフォトニック結晶は、無機結晶や有機ポリマーなどの精密な構造構築に適した比較的硬い材料により構成されており、「静的」である²⁾。

一方で自然界には、流動的な物質で構成された「動的」なフォトニック結晶を巧みに使う生物が存在する。たとえば、ルリスズメダイ³⁾やネオンテトラ⁴⁾といった熱帯魚は、流動的な細胞質中にグアニン結晶プレート等を間隔で配列させたフォトニック結晶を有しており、プレートの周期や角度を変化させることによって体色（構造色）を高速かつ自在に制御している。もし、このような動的フォトニック結晶を人工的に構築することができれば、外部刺激に応じて光の性質を自在に変える有用な光学材料となり、フォトニック結晶の用途を飛躍的に広げると期待される。しかしながら、フォトニック機能に必要な「構造の高秩序性」と動的機能に必要な「系の流動性」は相反する性質であり、これらを兼ね備える動的フォトニック結晶を開発することはきわめて困難であった。

2. 酸化チタンナノシートについて⁵⁾

本研究の鍵となるビルディングブロックは、1996年に佐々木らが報告した酸化チタンの単層ナノシート⁵⁾である(図-1a)。厚みは分子レベル(0.75 nm)なのに対し、横幅はバルク(数 μm)という極端な異方的形状(アスペクト比: $\sim 10^4$)を有し、すべてが表面よりなる究極の二次元物質である。バルクの酸化チタンと同様に、高い屈折率(> 2.0)や光触媒活性を示すとともに、異方性に由来する特異な磁場配向性などのユニークな性質ももつ。このナノシートは酸化チタン層状結晶を水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で処理することによって単層剥離され、対カチオンとしてテトラメチルアンモニウムを保持している(図-1b)。また、高密度の負電荷(1.5 C m^{-2})を表面に有するため、水中において酸化チタンナノシート間には強い静電斥力が働く。ナノシート間に働く静電斥力とファンデルワールス引力のバランスの結果、シート間隔を一定に保ったラメラ状周期構造を形成する⁶⁾。しかし、これまでのナノシートの間隔は最大で50 nm程度と可視光の波長よりも1桁程度小さく、フォトニック結晶として利用することは不可能であった(図-1c, 左)。

本研究の端緒となったのは、酸化チタンナノシート水分散液の遠心分離操作を繰り返して行っていたところ、鮮やかな構造色を呈していることを偶然発見したことである⁷⁻⁹⁾。この「気付き」を手掛かりにして種々の検討を行った結果、水分散液中にはナノシート剥離の際に用いられる水酸化テトラメチルアンモニウムの一部が未反応のまま含まれており、この余剰イオンがナノシート間に働く静電斥力を著しく遮蔽していたことが明らかになった(図-1c, 右)。これまでの酸化チタンナノシートを利用したソフトマテリアルの研究¹⁰⁻¹³⁾においては、この余剰イオンを含んだナノシート水分散液が剥離後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着目されてこなかった。



【氏名】 さの こうき
 【現職】 理化学研究所創発物性科学研究センター 基礎科学特別研究員
 【趣味】 映画鑑賞、ウォーキング
 【経歴】 2019年3月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修了、博士(工学)取得。同年4月より同職。