

文部科学大臣賞

99% 以上が水からなる
動的フォトニック構造体の開発

—環境の変化に応答して自在に色を変える水—

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1年

佐野 航季

1. 緒 言

色は波長380nm から780nm 程度の光であり、古代から現代に至るまで芸術・装飾・娯楽などの観点から人類の生活に彩りを与え続けてきただけでなく、直感的に情報を伝達する手段としても重要な役割を担っている。色が見える仕組みとしては、大きく分けて“吸収”・“発光”・“反射”が挙げられる。“吸収”と“発光”に由来する色に関しては長年に渡る研究の結果、人の手で自在に色を発現することが可能となっており、人類の生活を飛躍的に向上させてきた。本研究では、色の研究の最後の1ピースであり、人類の長年の夢でもある、「反射」に由来する色の人工的な発現とその自在制御」に挑戦した。

第1の仕組みである“吸収”に関しては、色素が特定の光の波長を吸収することで、それ以外の波長の光が色として認識されるものである。人類は紀元前3000年頃には既に天然の染料を用いていたことが知られており、1856年に世界で初めて人工的に染料が合成されて以来“染色革命”を引き起こし、アドルフ・フォン・バイヤーは1905年に有機染料に関する研究によってノーベル化学賞を受賞している。第2の仕組みである“発光”に関しては、自然界の蛍や炎に見られるようにそれ自体が特定の波長の光を発するものである。我々人類も、このような材料の開発に力を入れており、青色発光ダイオードに関する研究で赤崎勇、天野浩、中村修二らが2014年のノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。第3の仕組みである“反射”に関しては、自然界のオパールやモルフォ蝶に見られるように光の波長程度の周期的なナノ構造によって特定の波長の光をブラッグ反射するものである[1]。このような構造体はフォトニック構造体と呼ばれ、その色は構造色と呼ばれる。構造色は4700万年前の化石にも見られるように色褪せずに鮮やかな色を保つとともに[2]、有機物不要でクリーンなことから、生体模倣色材として近年注目されている。また、フォトニック構造体自体に関しても、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ることから、盛んに研究が行われている[3]。しかしながら、フォトニック構造体を人工的に作製するためには数百ナノメートル程度の長周期の高秩序構造が必要であり、そのような構造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ない。そのため、通常のフォトニック構造体は、無機結晶や架橋された有機ポリマーなど、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[3,4]。

一方で自然界に目を向けると、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する。例えば、ルリスズメダイやネオンテトラといった熱帯魚は、流動的な細胞質中にグアニン結晶シートを配列させた動的フォトニック構造体を持っており、シートの周期や角度といったナノ構造を変化させることにより、体色を自在に制御している[5,6]。人工の材料を用いてこのような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を飛躍的に広げるブレイクスルーとなり得る。具体的には、装飾、染料、インクといった従来の色素製品を全て置き換えるだけでなく、動的な色変化も可能なことから、バックライト不要の新規カラーディスプレイ、色の変化によって検知可能なセンサー、可変レーザーなどへの応用も期待される。しかしながら、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ある。

本研究では、負に帯電した無機ナノシート間に働く静電反発力を最大化することによって、ナノシートが水中にて長周期で規則正しく自己組織化し、鮮やかな構造色を示すことを見出

した(図1)。この99.5%以上が水からなる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、環境の変化に応答して構造色を自在に変化させる[7,8]。本研究は、“反射”を用いた色の発現に関するブレイクスルーであり、必ずや色の発現に関する研究の新たな1ページを開くと信じている。



図1. 99.5% 以上の水とわずかな無機ナノシートからなる動的フォトニック構造体

2. 偶然の発見—イオン除去が無機ナノシート間に働く静電反発力を最大化する—

今回の発見を可能としたのは、酸化チタンの単層ナノシートである(図2a) [9]。この特別な無機ナノシートは2次元結晶のように配列された表面原子のみによって構成されている。その横サイズと厚みはそれぞれ数 μm と0.75nmであり、極めて大きいアスペクト比を取る。また、このナノシートは対カチオンとしてテトラメチルアンモニウムを有しており(図2b)、表面に高密度の負電荷(1.5Cm^{-2})を帯びているため、水中においてナノシート間には静電反発力が働く。酸化チタン化合物に共通の性質として、ナノシートも化学的安定性・無毒性・半導性・高屈折率性を示す。我々の研究室が最近報告したように、水中に分散した酸化チタンナノシートを超電導磁石(10テスラ)の中に置くと、既報の酸化物ナノシートはみな磁力線と平行に並ぶのとは異なり、酸化チタンナノシートは磁力線に対し垂直に配向する

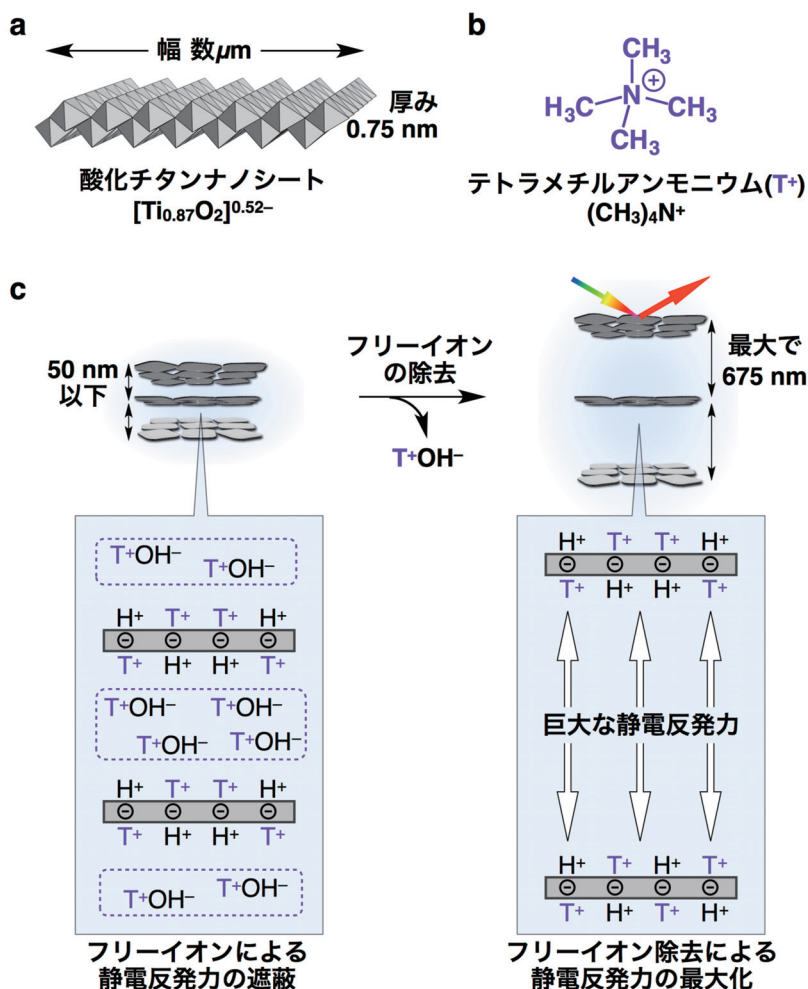


図2. フリーイオン除去による静電反発力増大ならびに構造色の発見

(a) 酸化チタンナノシートの構造及び (b) 対カチオンの構造

(c) フリーイオン除去前(左)と除去後(右)の酸化チタンナノシートの水分散液

[10,11]。この配向において、ナノシート同士は互いに面と面を向き合うため、ナノシート間には異方的に高められた静電反発力が働く。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ナノシートの間隔を一定に保った層状周期構造を形成する(図2c左)。しかし、この間隔は最大でも50nm程度と可視光領域よりも1桁程度小さく、フォトニック構造体として利用は不可能であった。しかしながら、以下に述べる偶然の発見は、ナノシート間の静電反発力の最大化を可能とし、分散液の構造や性質の著しい改変、さらには分散液のフォトニック機能へと繋がった(図2c右)。

酸化チタンナノシートの横サイズは単分布ではない。ナノシートを横サイズに応じて分画することを目的に分散液を遠心分離したところ、遠心加速度が大きすぎたために全てのナノシートが沈降してしまった。落胆と共にこの沈降物を元の分散液と同体積の純水で再分散したところ、驚くべきことに、もともとと白く濁っていた分散液が鮮やかな色を呈していることを発見した(図1)。分散液中に可視光を吸収する成分は存在しないことから、この色はナノシートの層状構造に由来する構造色であると予想された。詳細な検討の結果、この現象の鍵はナノシートを剥離する段階で加えられた塩基であることが明らかとなった。酸化チタンナノシートの前駆体は層状チタン酸の結晶であり、それは積層されたナノシートならびに層間に挟まれたプロトンより構成される(図3中央)。この結晶を水酸化テトラメチルアンモニウム(Me_4NOH)で処理すると、プロトンと Me_4N^+ とが交換され、ナノシートは単層に剥離される。この操作は強酸と強塩基との中和反応であるため、層状チタン酸のプロトンに対し1当量の Me_4NOH が慣例的に使われてきた。中和反応が定量的に進行すれば、全ての Me_4N^+ はナノシートとイオン対を作るはずである(図3左)。しかしながら、ナノシート剥離後の分散液のイオン濃度定量によると、この中和反応は60%しか進行しておらず、残りの Me_4N^+ は、ナノシートとは相互作用していないフリーイオンとして存在していることが分かった(図3右)。遠心分離の際、このフリーイオンはナノシートとともに沈降せずに上清に残り、デカンテーションにより系外に除かれる。ここで、コロイドのDerjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理論に着目すると、フリーイオンの除去はナノシート間の静電反発を劇的に増強させることが示唆される[12]。すなわち、遠心分離操作によって系中に余

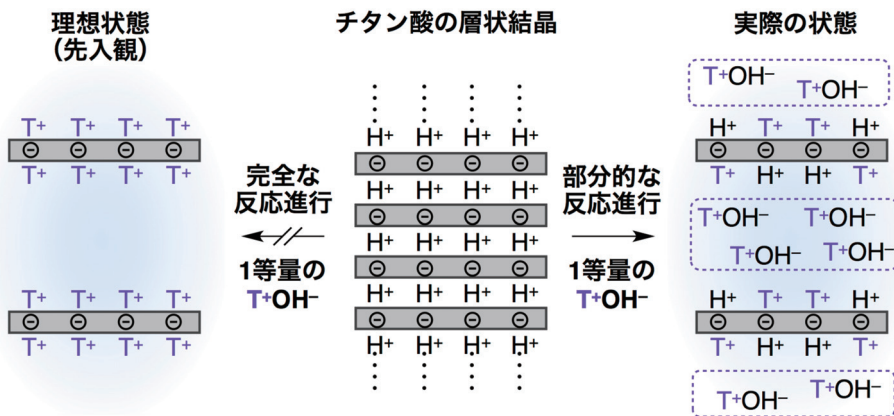


図3. 1等量の塩基による酸化チタンナノシートの剥離方法
全ての塩基が反応した場合(左)と部分的に反応した場合(右)

剰に存在していたフリーイオンが取り除かれ、ナノシート間の反発力が劇的に増大した結果、ナノシート間距離が可視光を回折できるレベルまで拡大されたことが示された。得られた分散液は、99.5vol%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すことから“フォトニックウォーター”と命名した(図1)。これらの偶然の発見は、初めて酸化チタンナノシートが作製されて以来20年に渡って見落とされていたポイントに焦点を当てたものであり、ナノシートの剥離過程において酸塩基反応が定量的に進行しているという先入観を打ち砕く重要な発見である。

3. フォトニックウォーターの作製方法と基礎物性評価

典型的なフォトニックウォーターの調製法は以下の通りである。文献に従い、チタン酸化化合物結晶をプロトンに対して1当量の水酸化テトラメチルアンモニウムで処理することにより、白色に濁った酸化チタンナノシートの分散液(ナノシート濃度=0.13vol%)を得た(図5i) [13]。この分散液を20,000gで1時間ほど遠心分離し、沈降したナノシートを同量の純水で再分散する操作を数回繰り返すと、フリーイオン濃度は13mMから0.1mM程度まで減少する(図4)。これに伴って、ナノシート間距離が数百ナノメートル程度にまで増大した結果、分散液は鮮やかな紫色の構造色を発現した(図5ii)。得られたフォトニックウォーターは、ナノシートドメインのランダム配向に由来する色むらを示す。ここで、10テスラの磁場を観測方向と同じ向きで20分間印加したところ、全てのナノシートは観測方向に面を向け単一ドメイン構造となるため、フォトニックウォーターは均質でより鮮やかな構造色を呈した(図5iii)。磁場による構造化により、全てのナノシートが同じ方向に光を反射ようになるため、紫外一可視分光法による反射スペクトルのピーク形状はより鋭くなるとともに、強度も増大した(図5d)。また、偏光顕微鏡観察によってこの高秩序構造はセンチメートルスケールに渡って形成されていることが確認され(図5c)、2次元小角X線散乱測定によってナノシートの配向秩序パラメータは0.98と極めて高い値を示すことも分かった(図5e)。これらの事実はナノシートが水のように流動的な媒体中にも関わらず、あたかも単結晶のような高秩序構造をマクロスケールに渡って取っているという驚愕の事実を示している。

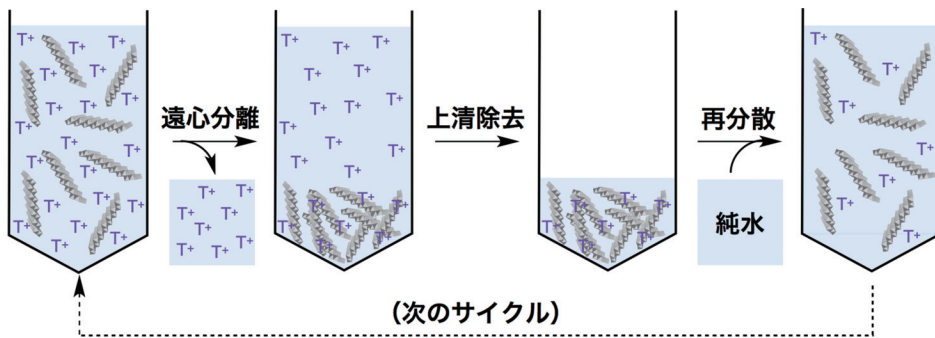


図4. 遠心分離による酸化チタンナノシート水分散液のフリーイオン除去操作

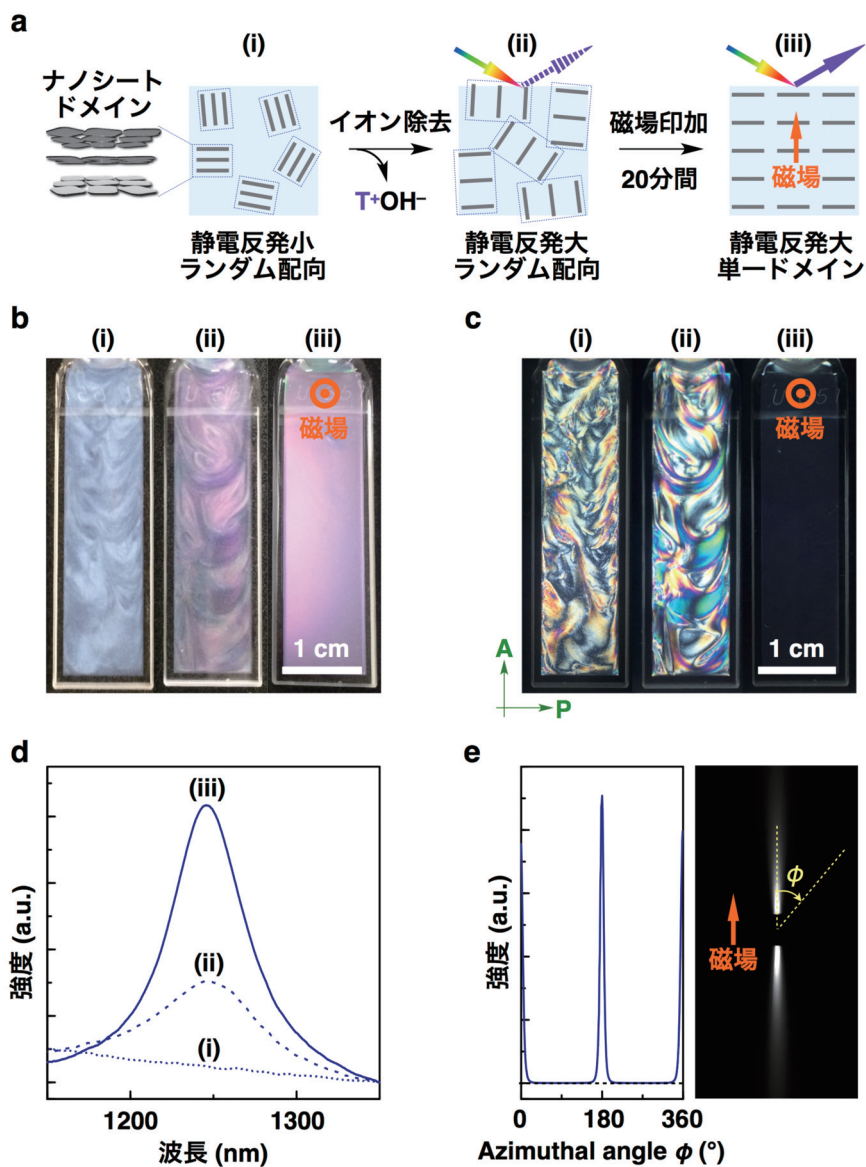


図5. フォトニックウォーターの作製方法

(a)フリーイオンの(i)除去前、(ii)除去後、そして(iii)磁場印加後の酸化チタンナノシートの水分散液の模式図と(b)実際の写真、(c)偏光写真、ならびに(d)それぞれの反射スペクトル。(e)磁場印加後(iii)の構造を固定化したサンプルの2次元小角X線散乱測定の結果(右)とそのAzimuthal angle plot(左)。

4. フォトニックウォーターの広い色可変領域

酸化チタンナノシート間に働く強い静電反発の恩恵により、フォトニックウォーター中のナノシート濃度を変化させることでナノシート間距離も連続的に変わり、フォトニックウォーターの反射波長は、紫外領域から近赤外領域に至る超広範囲に渡って調整可能であった(図6)。例えば、ナノシート濃度が0.50vol%のとき、磁場により構造化したフォトニックウォーターの反射波長は370nmであるが、これをナノシート濃度0.09vol%に希釈すると、反射波長は1750nmにまで増大した(図6下)。更に、どのナノシート濃度においても、スペクトルピークは著しくシャープな形状を維持する。最も長波長の光を反射する条件(反射波長1750nm、ナノシート濃度=0.09vol%)におけるナノシート間距離はブラッグの式により675nmと算出され、これはナノシート自身の厚さ(0.75nm)の約900倍にまで及ぶ(図2c右)。ビルディングブロック自身の大きさの約900倍先の距離まで影響を及ぼし、高秩序構造を形成しているということは驚きに値する。この長距離秩序構造形成の鍵となっているのは、酸化チタンナノシートの高い負電荷密度に由来する大きい表面電位(-79mV)、ならびに徹底したフリーイオン除去操作に基づく低いフリーイオン濃度(0.1mM)であると考えられる。事実、ナノシー

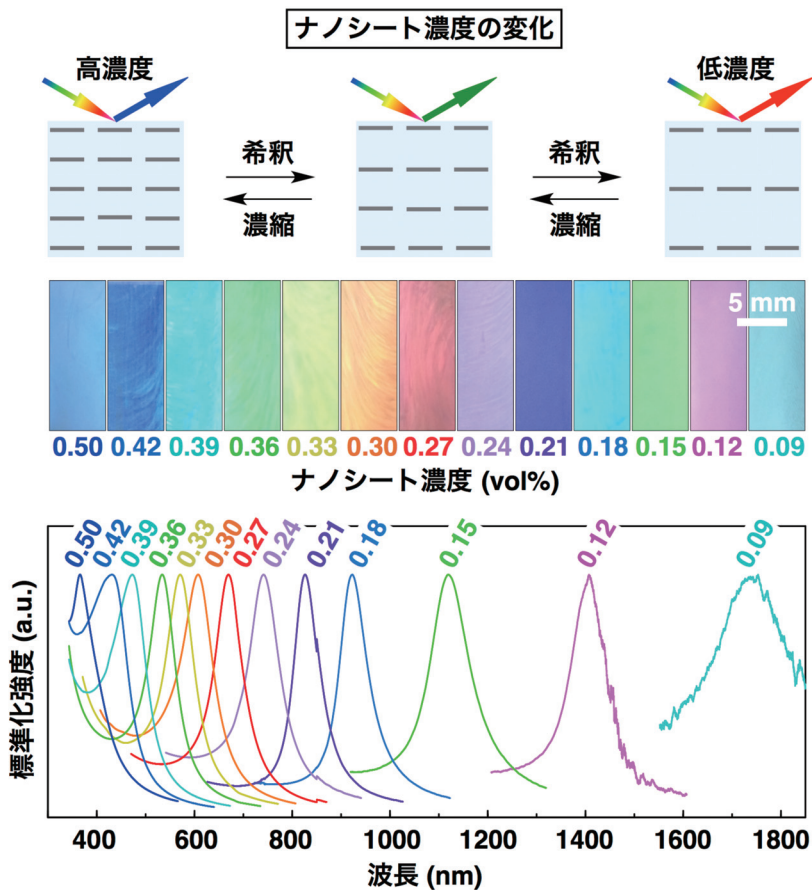


図6. 紫外領域から近赤外領域に渡って反射波長を制御可能なフォトニックウォーター

ト濃度が0.09vol%の際、2次元物質の DLVO 理論 [12] を用いて酸化チタンナノシート間のポテンシャル曲線を求めると、得られた2次極小からナノシート間距離は670nmと見積もられ、これは実験値である675nmと極めて良く一致する。以上のように、理論的側面からも、この長距離秩序構造はナノシート間の高い静電反発力に起因するということが示された。

5. フォトニックウォーターの高い構造秩序性

次に、フォトニックウォーター内部のナノシートの構造について考察する。図7に見られるように、ナノシート濃度を0.09vol%から0.50vol%まで変化させた時、実測されるナノシート間距離はナノシート濃度の逆数に対して幅広い範囲で直線関係にあり、これは単ドメインを仮定した理想状態に対して計算されるナノシート間距離(=ナノシート厚さ[0.75nm]÷ナノシート濃度[0.09-0.50%])と良く一致する。このことは、フォトニックウォーター中において、ほとんど全ての空間はナノシートによってサンドイッチされており、自由空間が存在していない理想状態であることを意味する(図7上右)。上に述べたように、磁場で処理したフォトニックウォーター中のナノシートは、全て同一方向に配向している。この状況では、配置の均一性と配向の一義性において、あたかも単結晶のような高秩序構造がフォトニックウォーター中に形成されていると結論付けられる。これとは対照的に、フリーイオンが除去されていない通常のナノシート分散液中におけるナノシート間距離は、単ドメインを仮定した理想状態に対して計算されるそれよりはるかに低く、ナノシートによってサンドイッチされていない自由空間が全体の9割以上を占める(図7上左)。この自由空間は上述のフリーイオンに由来しており、フリーイオンがナノシート間距離を劇的に縮めるために生じる。

これらの内部構造の違いはナノシートの配向緩和と挙動に対しても大きな影響を及ぼす。例えば、石英製光学セル(光路長1mm)に封入したフォトニックウォーター(ナノシート濃度=0.13vol%)を磁場配向した後に磁場を解除し、反射スペクトル測定により構造緩和の進行を追跡したところ、50時間後までは目立った配向緩和は観測されず、秩序構造の半減期は400時間以上と見積もられた。これとは対照的に、イオン除去操作をしていないナノシート分散液中では、その秩序構造は磁場解除後、わずか5分で完全に緩和し、ナノシートは即座にランダム配向となった。

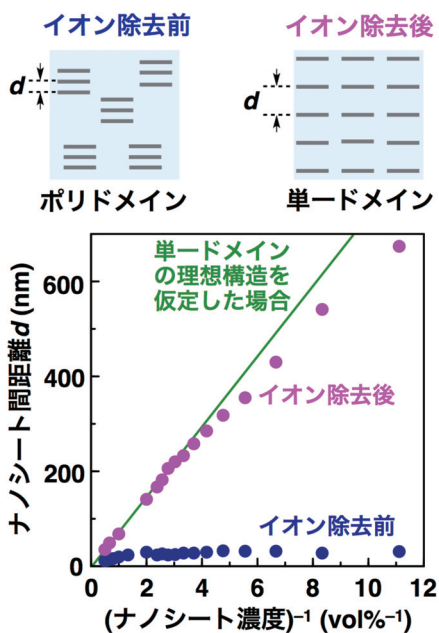


図7. ナノシートの構造秩序性
イオン除去前(ネイビー)とイオン除去後(マゼンタ)のナノシート間距離及び、単ドメインの理想状態に対して計算されるナノシート間距離(緑の実線)

6. フォトニックウォーターの外部刺激応答の色変化

ルリスズメダイやネオンテトラといった熱帯魚は、流動的な細胞質中にグアニン結晶シートを配列させた動的フォトニック構造体を持っており、シートの周期や角度といったナノ構造を動的に変化させることにより、体色を自在に制御している [5,6]。今回開発したフォトニックウォーターの構造に着目すると、自然界の動的フォトニック構造体と極めて類似しており、同様の動的機能を発現することが期待される (図2c 右)。本研究では、磁場、温度、pH といった外部刺激を用いることでフォトニックウォーターの構造色を制御可能であることを見出した [7,8]。

酸化チタンナノシートは外部磁場に対して垂直に配向するため、外部磁場の角度を変えることで観測方向に対するナノシートの配向角度を制御することができる。フォトニックウォーター (ナノシート濃度 = 0.30vol%) において、観測面に対して 0° から 90° の角度で 10 テスラの磁場を印加すると、角度に応じて反射波長は 600nm から 420nm に渡って変化した (図8a)。この構造色変化は完全に可逆である。この反射波長と磁場の印加角度との関係は、

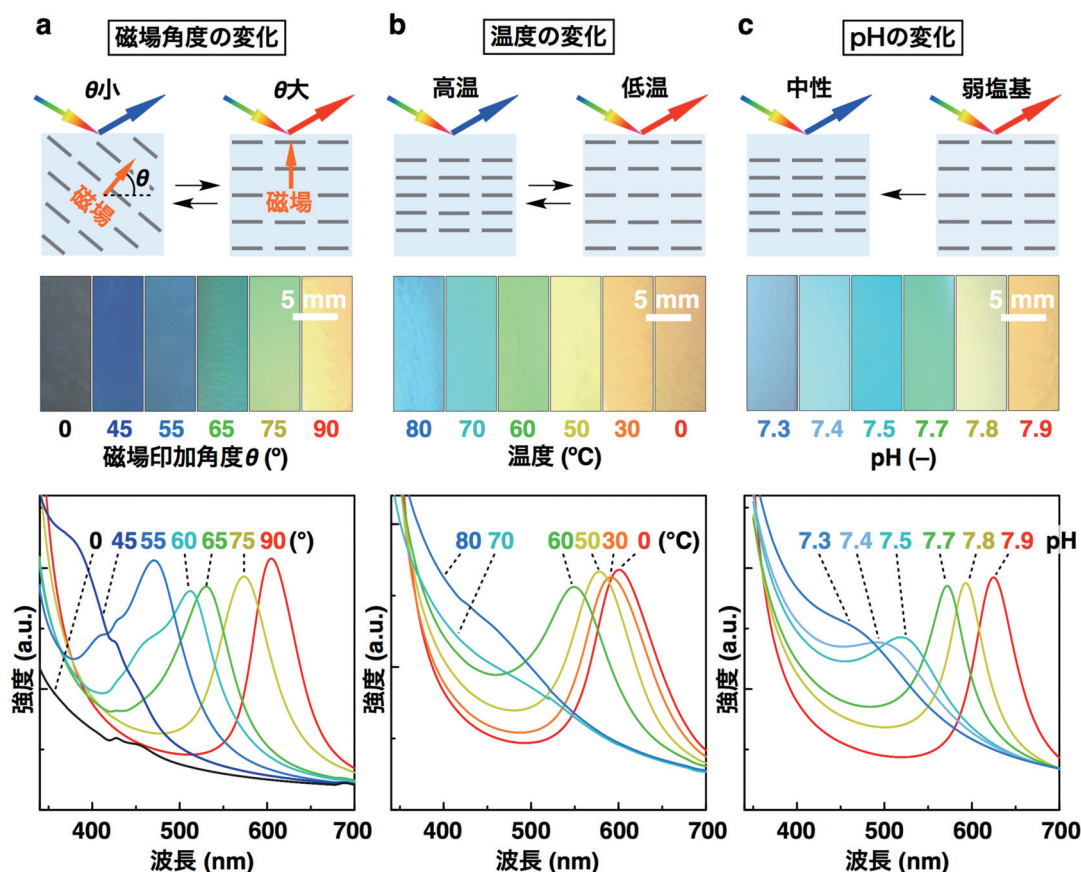


図8. 環境の変化に応じて構造色を自在に変化させるフォトニックウォーター
 フォトニックウォーターは (a) 磁場、(b) 温度、(c) pH といった外部刺激の変化に応答して、ナノシートの角度や間隔を変えることで、その構造色を自在に変化させる

ブラッグ反射のシンプルなモデルにより説明できる。特筆すべきことに、 $\theta = 0^\circ$ のときは全てのナノシートは観測方向に対して水平となるため、フォトニックウォーターは無色透明となる。

フォトニックウォーター（ナノシート濃度 = 0.30vol%）において、温度を 0°C から 80°C まで変化させると、反射波長は 600nm から 480nm まで素早く、そして可逆的に変化した（図 8b）。この構造色の変化は、酸化チタンナノシート表面におけるイオン密度が温度に応じて変化したためである。すなわち、加熱によりナノシート表面の Me_4N^+ イオンの解離が促進されてフリーイオンを新たに生じるとともに、イオン性の Ti-O⁻ 基がプロトン化されて中性の Ti-OH 基に変換されるため、ナノシートの表面電位が低下したと考えられる。実際に、系のイオン濃度定量及び、ゼータ電位測定によってこれらの考察が正しいことが示された、すなわち、加熱によってフリーイオンが増加するとともに、ナノシートの表面電位が低下することで、ナノシート間の静電反発力が減少し、反射波長が短波長シフトしたと結論付けられる。また、この色変化は可逆かつ極めて高速であり、系の温度変化に追従し 0.2 秒以内に応答することが確認された。

さらに、フォトニックウォーターは pH 対して極めて鋭敏な応答を示す。微量の塩酸を系に添加することによって、pH を 7.9 から 7.7 そして 7.3 まで変化させると、その構造色は赤、緑、青と可視光全域に渡って変化する（図 8c）。この現象は、Ti-O⁻ 基がプロトン化されて Ti-OH 基へと変換されたためにナノシートの表面電位が低下し、静電反発力が遮蔽されたために生じたものと考えられる。わずか 0.1 という微小な pH 変化を構造色の違いとして認識できることから、高感度の pH センサーとしての応用も期待される。

7. まとめと今後の展望

今回開発した、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“フォトニックウォーター”は、「最大化された静電反発力を用いて極薄のビルディングブロックを長距離に渡って構造化させる」という新規戦略を用いることで、秩序性と流動性という、相反する性質を両立させている。以下の 3 つの観点からこの研究は重要であり、それぞれの分野における今後の展望を以下に記す。

(1) フォトニック構造分野における重要性

上記に述べたように、本研究は従来のフォトニック構造体では成し得なかった光学機能を実現する。また、その材料設計指針は、既往研究と完全に異なる。得られた動的フォトニック構造体は外部刺激の変化に対して素早く応答し、構造色を自在に変えることから、バックライト不要の新規カラーディスプレイ、色の変化によって検知可能なセンサー、可変レーザーなどへの応用が期待される。また、装飾、染料、インクといった従来の色素製品を全て置き換える可能性も秘めている。

(2) 高秩序ナノ構造構築における重要性

本研究は、従来のソフトマター研究では成し得なかった巨大単一ドメインの長距離高秩序ナノ構造の構築に成功している。これにより、既往研究では到達不能な、精密構造解析・モデル化・メカニズム解明に繋がっている。今回のように静電反発力を最大化することに

よ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、例えばメタマテリアルの開発などに対する新たな設計指針となることが期待される。

(3) ナノシートの科学における重要性

本研究は、初めて酸化チタンナノシートが作製されて以来20年に渡って見落とされていた「系中のイオン状態」に焦点を当てるものであり、この因子が系に及ぼす影響は極めて大きいことが明らかとなった。今回の手法によって徹底的にフリーイオンを取り除くことで理想的な系を簡便に構築可能なことから、ナノシートの科学に完全新規な切り口を与えることができる。事実、今回の手法によるナノシートの構造変化は光学物性を変えるだけでなく、力学物性も劇的に変えることを見出している[14,15]。さらに、最近の研究により、この手法はナノシート自身の構造も大胆に変えることも明らかになってきた。このように、徹底的に系のフリーイオンを取り除くという手法自体がナノシートの科学において、今まで見えなかったものを切り取るブレイクスルーとなっている。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くのご指導を賜りました東京大学大学院工学系研究科の相田卓三教授、理化学研究所の石田康博博士、物質・材料研究機構の佐々木高義博士に心より感謝申し上げます。本研究の一部は日本学術振興会特別研究員制度(DC1, 課題番号: 16J08492)の助成を受けて実施致しました。また、文部科学省「博士課程教育リーディングプログラム」: 東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム(MERIT)の多大な支援に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Kinoshita, S. & Yoshioka, S. *Chem Phys Chem* **6**, 1442-1459 (2005).
- [2] McNamara, M. E., Briggs, D. E. G., Orr, P. J., Noh, H. & Cao, H. *Proc. R. Soc. B* **279**, 1114-1121 (2012).
- [3] López, C. *Adv. Mater.* **15**, 1679-1704 (2003).
- [4] Bonifacio, L. D., Lotsch, B. V., Puzzo, D. P., Scotognella, F. & Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **21**, 1641-1646 (2009).
- [5] Herring, P. J. *Comp. Biochem. Physiol. A* **109**, 513-546 (1994).
- [6] Yoshioka, S., Matsuhana, B., Tanaka, S., Inouye, Y., Oshima, N. & Kinoshita, S. *J. R. Soc. Interface* **8**, 56-66 (2011).
- [7] **Sano, K.**, Kim, Y. S., Ishida, Y., Ebina, Y., Sasaki, T., Hikima, T. & Aida, T. *Nat. Commun.* **7**, 12559 (2016).
- [8] **Sano, K.**, Ishida, Y. & Aida, T. *Function & Materials* **37**, 53-59 (2017).
- [9] Sasaki, T., Watanabe, M., Hashizume, H., Yamada, H. & Nakazawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329-8335 (1996).
- [10] Liu, M., Ishida, Y., Ebina, Y., Sasaki, T., Hikima, T., Takata, M. & Aida, T. *Nature* **517**, 68-72

- (2015).
- [11] Kim, Y. S., Liu, M., Ishida, Y., Ebina, Y., Osada, M., Sasaki, T., Hikima, T., Takata, M. & Aida, T. *Nat. Mater.* **14**, 1002-1007 (2015).
 - [12] Miyamoto, N. & Nakato, T. *Isr. J. Chem.* **52**, 881-894 (2012).
 - [13] Tanaka, T., Ebina, Y., Takada, K., Kurashima, K. & Sasaki, T. *Chem. Mater.* **15**, 3564-3568 (2003).
 - [14] **Sano, K.**, Ebina, Y., Sasaki, T., Ishida, Y. & Aida, T. 第28回高分子ゲル研究討論会 (January, 2017) 優秀ポスター賞受賞.
 - [15] **Sano, K.**, Ebina, Y., Sasaki, T., Ishida, Y. & Aida, T. *The 11th International Gel Symposium* (March, 2017) RSC Soft Matter Award 受賞.

