

生物に学ぶ光制御

—液晶で構造色、 機能薄膜やレーザを作る

モルフォ蝶やクジャクなど自然界にみられる構造色は、その美しさや巧妙さから注目の研究対象だ。光を生み出す構造を解明、再現することによって、染料や顔料を使わない色表現や、それを応用したあらたな機能材料が作り出されている。

われわれが色を作る場合、染料や顔料といった材料そのものの色を利用することが一般的だ。一方、自然界には材料そのものが持つ色ではなく、光の波長オーダーの媒質と光の相互作用、つまり干渉、回折、屈折、散乱などによって生じる構造色も多くみられる。たとえばシャボン玉や油膜、空の散乱、生物であればカナブンやタマムシなどの昆虫、クジャクやカワセミといった鳥類などだ。

構造色を人工的に作る試みは多く行われている。ナノインプリントによる微細構造の形成や、屈折率の違う膜を重ねて膜厚が光の波長オーダーになるまで延伸するなど手法はさまざまだが、光の波長程度の干渉構造を作る点は共通である。これらは主に材料に加工を加えていくトップダウンの手法だ。一方、東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 教授の渡辺順次氏の研究室では、液晶の配向性を利用したボトムアップの手法による構造色の発現に取り組んでいる。渡辺氏らは昆虫の構造色がコレステリック液晶によって再現できることを見出し、高分子に液晶性を付与することによって、自己集積による構造色の発生、さらにはさまざまな光機能薄膜を作り出すことに成功している。

昆虫の羽は液晶

コレステリック液晶は液晶の中でも特徴的な配置を取るものである。図1のように、液晶性の分子が少しずつ隣り合う分子とずれることによってらせん状に並ぶ。らせんの一周期が干渉膜の一単位となり、多層膜によって特定の波長の光を強めあう。さらにらせん構造により左か右の片方だけの円偏光を選択反射する。カナブンの背中が反射する光もコレステリック液晶による左偏光だ(図2)。

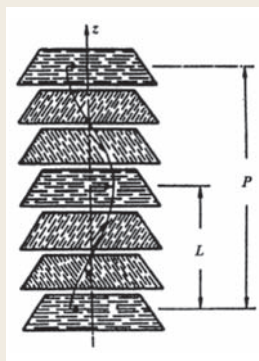


図1 コレステリック液晶の分子配列。らせん状に棒状の高分子が並ぶ。

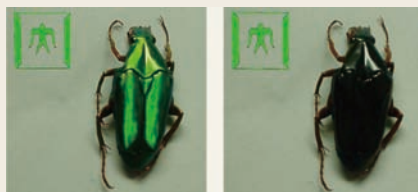


図2 カナブンの体表面は左円偏光を選択反射する。左は右円偏光子、右は左円偏光子を通して見たもの。

渡辺氏はカナブンの構造色を生み出す体表の構造がコレステリック液晶であることを見出し、さらにその構造色を再現することに成功した。図3はポリペプチドに液晶性を付与して固化し、構造色を持たせた薄膜である。ほかにもセルロースやキチン質でも同様の構造色を実現している。製造方法は、各高分子に化学的に修飾を加えたうえで基板上に塗布し、アニール(焼きなまし)によって材料内のひずみを取り、高温の液晶状態からクエンチ(急冷)することで、液晶を固化させる。選択反射の色はらせんのピッチを変えてことで変化させられる。クエンチ前の温度を高くすると、ピッチが長くなるという。身近なPETなどのポリエステル材料に液晶性を付加して同様の構造色を作り出すことにも成功している。

「この液晶によるメタリックカラーをわれわれは生物めっきと呼んでいる。通常のめっきに対してクロムなど有害な物質を使わずに金属光沢を出せるの

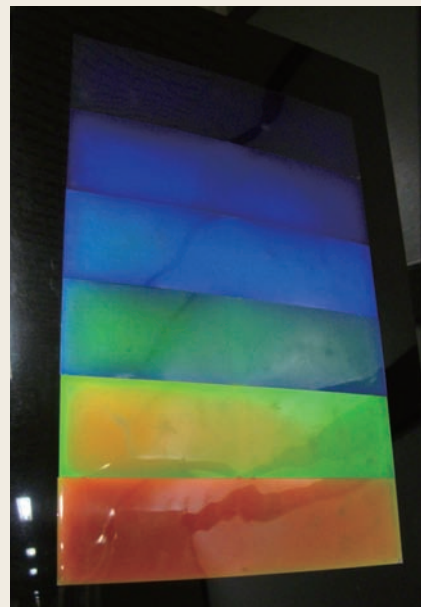


図3 ポリエステルに液晶性を与えてコレステリック液晶のらせん構造により構造色を持たせたもの。

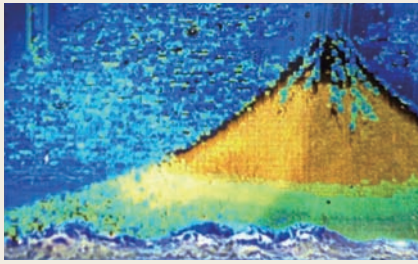


図4 葛飾北斎の富岳三十六景のひとつをインクジェットプリンタで描いたもの。

が大きなメリットになる」(渡辺氏)。この液晶材料を使って渡辺氏らはインクジェット法による絵を描くことにも成功している。図4は50 μ m径のドットで2 \times 3 cmのサイズに描かれており、蒔絵のような質感になっている。将来は少量生産やオリジナルデザインへの対応も可能というわけだ。

液晶レーザーの発振も研究

また渡辺氏らは、コレステリック液晶に発光色素を導入することによって、液晶レーザーの発振にも成功している(図5)。レーザーの発振波長とらせん周期を同じにし、膜内を共振器とする。半導体レーザーにおける分布帰還型と構造は同じになる。YAGレーザーのTHGパルス光(355nm)を光源とし、発振波長はらせんピッチを変えることで400nmから600nmまで可能である。2010年の時点で色素にピレン系の多環式芳香族炭化水素を使ったものだと閾値は180nJ/pulse、アントラセン系のものでは23nJ/pulseであり、閾値を下げるのが今後の課題だという。量子収率は80%以上である。従来、液晶レーザーに適した発光色素は十分に検討されてこなかった。研究では発光色素を系統的に合成し、設計指針を作ることで高い量子収率や低閾値化を達成した。この液晶レーザーのアプリケーション候補のひとつにディスプレイがある。「偏光板

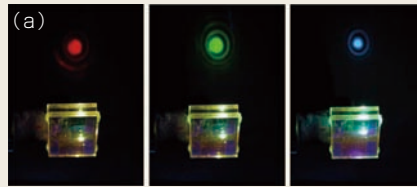
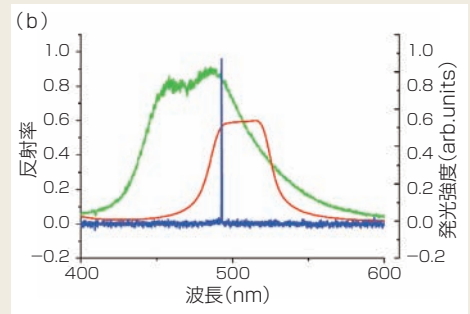


図5 (a)コレステリック液晶レーザーの発振の様子。(b)青は色素の発光スペクトル、緑は選択反射、赤が液晶レーザーのスペクトル。



や視野角拡散板などがいらず、小型、省エネになることが期待される。また開発の過程で多くの光学薄膜などの開発が進むだろう」と渡辺氏は語る。

赤外領域でも応用

生物に学んで開発した製品のひとつが、赤外線反射フィルムだ。砂漠に住む昆虫には、液晶構造による選択反射によって、赤外線を100%反射することができるものがある。体表面はネマチック液晶による1/2波長板をコレステリック液晶層で挟んだ構造になる。入射した赤外線は、左偏光については選択反射によって外部に出てゆく。一方残りの右偏光については1/2波長板を通過することによって左偏光となる。その光はさらに下層のコレステリック層で反射され、ふたたび1/2波長板を通過する際に右偏光に戻って上のコレステリック層と干渉せずにそのまま出ていくという仕組みだ。

薄膜化への挑戦

このような材料に使う光位相差板は複屈折性をもつ材料を使うが、縦と横方向の屈折率の差、つまり複屈折の偏りが大きい方が好ましい。光の楕円率の変化の速さは、屈折率の差 Δn と材料の厚さ d の積、 $\Delta n \times d$ によって決まるからである。この値が小さいほど、必要となる材料も少なくなるというわ

けた。通常材料は $\Delta n=0.1 \sim 0.2$ だが、高分子で $\Delta n=1$ が実現できれば応用先は広いと渡辺氏は言う。例えば、可視光の全波長を対象とした透明偏光板、またある一定の方向の偏光に対しては高い屈折率をもつ低焦点プラスチックレンズへの応用が考えられる。渡辺氏は具体的にはアセチレン結合で芳香族環を連結させたグループを用い、異方性の高い材料を実現しようとしている。

構造色は基本的にある波長幅の光しか反射しないが、工夫によってより多彩な表現も可能になる。例えばサンマの表面は、さまざまな波長の光を反射させることによってシルバー色を発生している。これは、さまざまな周期の多層膜を重ね、入ってくるさまざまな波長の光を選択反射することで実現している。またゴールドの色を持つ昆虫は、らせんピッチは1通りしかないが、体表面のくぼみによって、くぼみの中心で選択反射される光は赤、片方のへりに入射してもう片方のへりから出ていく光は緑となり、その混合でゴールドを発生している。「こういった自然の例に学ぶことは多い」と渡辺氏は言う。液晶によって構造色を作り出す研究は、幅広い応用への可能性を秘めている。

訪問した研究室

東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 渡辺・戸木田研究室