

科学研究費補助金（学術創成研究費）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成18年度採択分 平成21年4月30日現在

研究課題名（和文）生物の構造色を生み出すナノ周期構造の解明と
その創生技術の確立

研究課題名（英文）Clarification of nanoscaled structures in biological systems resulting in beautiful colors and their artificial production for application to optical devices

研究代表者 渡辺 順次（WATANABE JUNJI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90111666



推薦の観点： 創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の概要：生物系に見られるナノ構造の解明とその機能を理解し、その構造がいかにして創生されたかを明らかにし、絶対的にボトムアップの手法、すなわち高分子が低エネルギーで自発的にかつ歩留まり高くナノ構造を創成するという生物ナノプロセッシングを用いて、構造色材料(ナノ構造材料)を創成する手法を確立する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学／高分子・繊維材料

キーワード：ナノ構造・生物・ナノプロセッシング・液晶・構造色

1. 研究開始当初の背景

本研究は、高分子科学、強いてはその重要な一翼を担うソフトマテリアル科学の新たな展開、新規な学問フィールドを立ち上げるという科学的インパクト、そして精緻なナノ構造を有し、高性能、高性能である一方、安価な高分子製品を作り出すという社会的インパクト、の双方のインパクトを与えることができると期待されている。

2. 研究の目的

現在非常な進展を見せているナノ解析技術を駆使して、構造色を生み出す仕組み、すなわちナノ構造の解明を行い、生物がかれらの生活環境に適するために大いに利用したであろう構造機能を明らかにし、その構造がいかにして自発的に創成されてきたのかを整然とした論理でまとめることである。そして、これら基本的なデータを基に、絶対的にボトムアップの手法、すなわち高分子が低エネルギーで自発的にかつ歩留まり高くナノ構造を創成するという生物ナノプロセッシングを用いて、構造色材料(ナノ構造材料)を創成する手法を確立し、最後に産業材料へとポリッシュアップすることを目的とする。

3. 研究の方法

液晶、相分離、コロイド結晶場などを利用したナノ構造創生技術を確立し、光学材料として展開する。

4. これまでの成果

この3年間は、研究の中心を、前者の立場に置き、液晶、相分離、コロイド結晶場などを利用したナノ構造創生技術を確立するとともに、70報を超える論文報告、10件を超える国際会議での招待講演を通してその情報活動を行い、この分野での科学の進展に寄与してきた。具体的には、生物界における興味ある周期構造を自らまた専門雑誌の情報をもとに解明するとともに、液晶場

を中心核として、以下のような具体的な成果を得てきた。

1. キラルネマチック(コレステリック)液晶の分子設計とらせん周期構造の創生研究

1-1. 高いらせんねじれ力(HTP)を持つキラルドーパントの開発に成功

フェニルエチルアミン、ナフチルエチルアミン誘導体は、数%の導入でらせん周期が可視波長域に入るほどの高いHTPを有すること、またそれ自身が液晶を形成するため、ホストの液晶高分子の性質(熱安定性、複屈折性など)を大きく変えないなどの特徴を有する。

1-2. コレステリックらせんのモノドメイン構造の制御と液晶のガラス化

液晶のガラス化現象に対する基礎研究を行い、モノドメイン液晶を完全ガラス化する手法で、均質透明なフィルム得る手法を確立した。

1-3. 応力場によるらせんピッチの変化と応力 光変換フィルムの創生

ずり応力下ではらせんピッチが減少し、応力フリーではもとのピッチに戻るというコレステリック液晶の特徴をエラストマーとして利用する研究であり、ルリスズメダイの変色メカニズムの模倣である。この応力 光変換の開発ため、まずネマチックエラストマーの基盤研究が進められ、コレステリックエラストマーへの展開がされようとしている。

2. キラルSc相のらせん構造とそれに起因するフィルム表面のアンジュレーション構造

2-1. キラルSc液晶のホモジニアスモノドメイン構造の創生とその光学特性

フィルム試料では、コレステリック液晶系とは異なる透過型反射膜となり、光の進行方

向を変えるマニピュレーターとして機能する。

2-2. フィルム表面のアンジュレーション構造とその応用

キラル Sc* 液晶のらせんを反映して高分子がらせん状に凝集するため、ホモジニアス配向フィルムの表面に山と谷の周期構造が現れる。また強誘電相であるため、山と谷に逆向きの自発分極が存在し、表面電位が周期的に分布したフィルムとなっている。

3. 剛直棒状高分子の逐次液晶相転移とスメクチック層形成によるナノ周期構造の創生

スメクチック液晶相で、剛直高分子の末端が偏在した低密度部位と高分子が占める高密度部位が周期的に繰り返す層構造（ホトレジスト等で得ているような板状周期構造）が見事に形成され、その周期は分子量を変えることで数ナノから数100ナノの間隔でつくり出すことができる。

4. バナナ型スメクチック液晶におけるナノドメイン散逸構造

分極構造からの散逸により、フラストレーション（極性モジュレート）構造と呼ばれる構造が発生し、10 - 100 nmのオーダのモジュレーション構造が出現する。また、このモジュレーション構造が際立った場合、スメクチック層がブロック状に分割され、それらが相互にねじれたTGB様の螺旋構造が現れる。この後者のナノ分割ブロック構造はドメインサイズが光の波長よりはるかに小さいため複屈折性がほとんどなく、高周波電場の印加により得られる通常ドメインの高複屈折性と極をなす。この二つの状態は電場の周波数変化で可逆に作り出すことができ、新しいディスプレイ表示モードとして開発されようとしている。

5. 液晶場を利用したマイクロ相分離構造の完全配向制御

電場や磁場の外場、またずり応力場で相分離の完全配向制御が可能であることを示した。また、球状の相分離は液晶配向に欠陥構造をもたらすため、液晶場では現われにくいモルフォロジーであること、そしてその結果として現われる柱状相分離構造の界面は液晶配向に関して強いインナーアンカリング作用を及ぼすことを認めた。

6. 液晶欠陥の平衡緩和による周期構造の創生

弾性を持ちかつ流動可能な液晶場では、欠陥ひずみは最安定部に周期的に配置されるという性質を利用し、分子充填構造による秩序周期構造とは異なった欠陥周期構造が創生できることを様々な系で見つけた。

その他、ヒドロキシプロピルセルロースなどの両親媒性高分子がトルエンなどの有機溶媒に膨潤後、その両親媒的な性質を利用して、取り込んだ有機溶媒を数百から数千ナノのサイズで球状ドメインに相分離させると

いう新規な現象を見出すとともに、その球状ドメイン内の有機溶媒の屈折率と高分子マトリックスの屈折率に整合が取れる場合、クリスチャンセン散乱効果のため、さまざまな色に美しく呈色することを明らかにした。また、PMMAを基盤にしたナノ微粒子の水分散溶液系の濃度 - イオン強度の相図を作成し、コロイド結晶が精製する条件を明らかにし、固体フィルムとしてホトニクス結晶を安定的に作り出す技術の開発、すなわち孔雀の羽の歩留まり高い人工的創生にも成功してきている。

5. 今後の計画

更なるナノ構造作成技術の解明、開発を行うとともに、今までのナノ創生技術の確立を受けて、今後の2年間は特に応用に向けた展開研究を中心に行う予定である。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. C.-C. Yen, S. Edo, H. Oka, M. Tokita and **J. Watanabe**, Phase diagram for solutions of α -helical poly(L-glutamate)s in *m*-cresol including isotropic, cholesteric and columnar phases, *Macromolecules*, 41, 3727-3733 (2008)

2. S. K. Lee, L. Shi, M. Tokita, and **J. Watanabe**, Chiral correlation between low birefringent phases with TGB-like helix and highly birefringent phases with layer chirality as elucidated from CD observations, *J. Phys. Chem. B*, 112, 6762-6766(2008)

3. Chun Ying Zhang, Susumu Edo, Ryouhei Ishige, Masatoshi Tokita and **Junji Watanabe**, Regular undulation morphology observed in fracture surface of glassy chiral SC* solid, *Macromolecules*, 41, 5361-5364 (2008)

4. K. Fukuda, H. Suzuki, M. Muto, S. Edo, M. Tokita and **J. Watanabe**, High chiral induction in aromatic polymers with chiral naphthyl ethylamine groups at their ends, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 8479(2008).

5. H. Oka, G. Suzuki, S. Edo, S. Akiko, M. Tokita and **J. Watanabe**, Structural Characteristics of thermotropic SmA layer phase formed from rigid-rod polysilanes, *Macromolecules*, 4, 7783-7786 (2008).

6. Masakane Muto, Hideyuki Suzuki, Kaoru Fukuda, Seng Kue Lee, Sungmin Kang, Masatoshi Tokita, and **Junji Watanabe**, Twofold helical inversion in the chiral SmC phase of optically active materials derived from (R)-(+)-1-(1-phenyl)ethylamine, *J. Phys. Chem. B*, 112, 1521 (2008).

7. R. Ishige, Y. Naito, S. Kang, M. Tokita and **J. Watanabe**, Regular formation of chain folding in main-chain BB-3(2-Ph) polymer in smectic phase followed by columnar association of phenyl side group in propane spacer, *Macromolecules*, 42, 2557-2562 (2009).

その他 論文 65 報、国際会議招待講演 13 回

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/watanabe/index.htm>