

ナノ・バイオテクノロジー：第2回

生物とナノ構造

-ナノ構造による光の制御-

ナノテクの進歩とともに、ナノサイズのさまざまな構造を作成・分析する技術が発展している。

ナノ構造をうまく作成すると、優れた光特性を実現したり、超撥水性や永続性の殺菌性など、通常の物質ではなかなか実現できないような性能を発揮させることができる。

さて、そんな優れたナノ構造であるが、実は生物の中には進化の過程で同様なナノ構造を実現したものが多数存在しており、注目を集めている。

今回の講義では, そんな生物のナノ構造の中から, 「ナノ構造で光を制御している」系を紹介していく.

今日の講義の流れ:

1. 回折: 物質と光の相互作用

2. 構造色

2-1. モルフォ蝶

2-2. 鳥の羽の色の仕組み

3. 屈折率の連続変化による反射の制御

3-1. モスアイ構造

3-2. セミの羽

3-3. シルバーアント

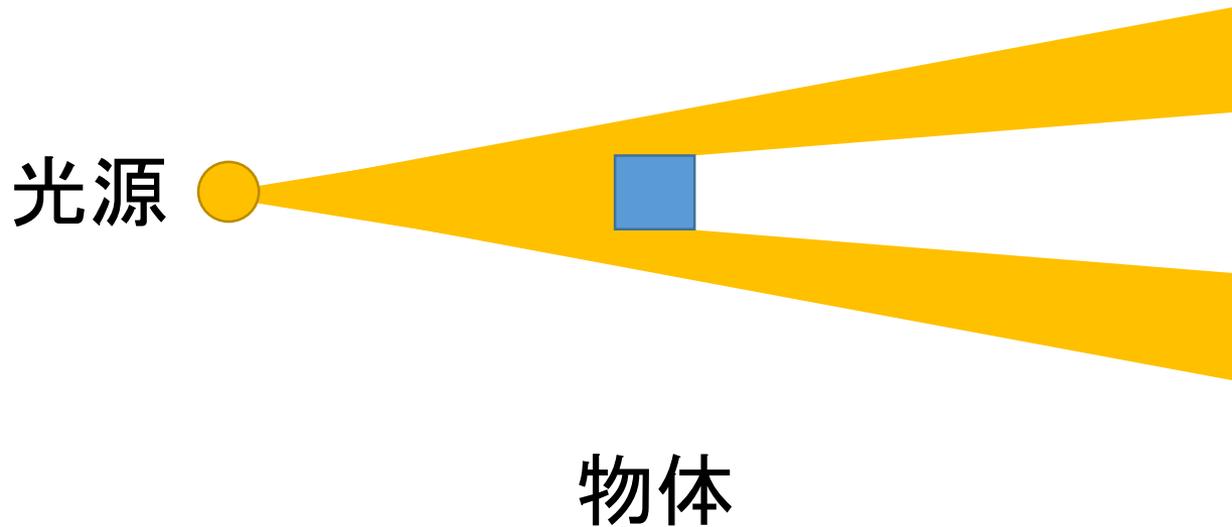
1. 干涉·回折

今回の内容では、理解するために光の性質についての知識が必要になる。そこでまず、光と物質の相互作用の基本について復習していく。

光と物質の相互作用においては、物質のサイズが光の波長に対しどの程度の大きさなのか？が重要になる。光は波としての性質が強く、1波長よりも小さいサイズに集光することは(波としての性質により)難しい。このため光には、波長より小さいサイズは「よく見えない」。このため、光が当たる物体のサイズが波長より大きいのか小さいのかによって、光の振る舞いは大きく変わってくる。

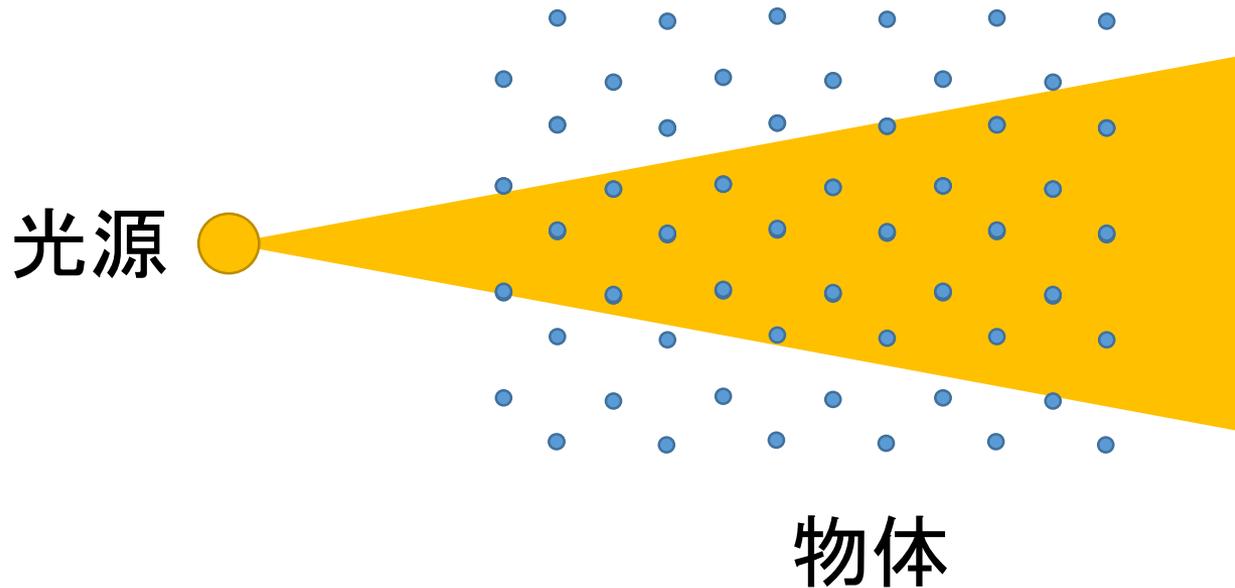
ケース1: 物体が波長より十分大きいとき

→ この場合, 光は直線光でほぼ近似できる.



光は光源からまっすぐ飛んでいき, 物体に当たらな
かったものだけがそのまま背後に透過する.

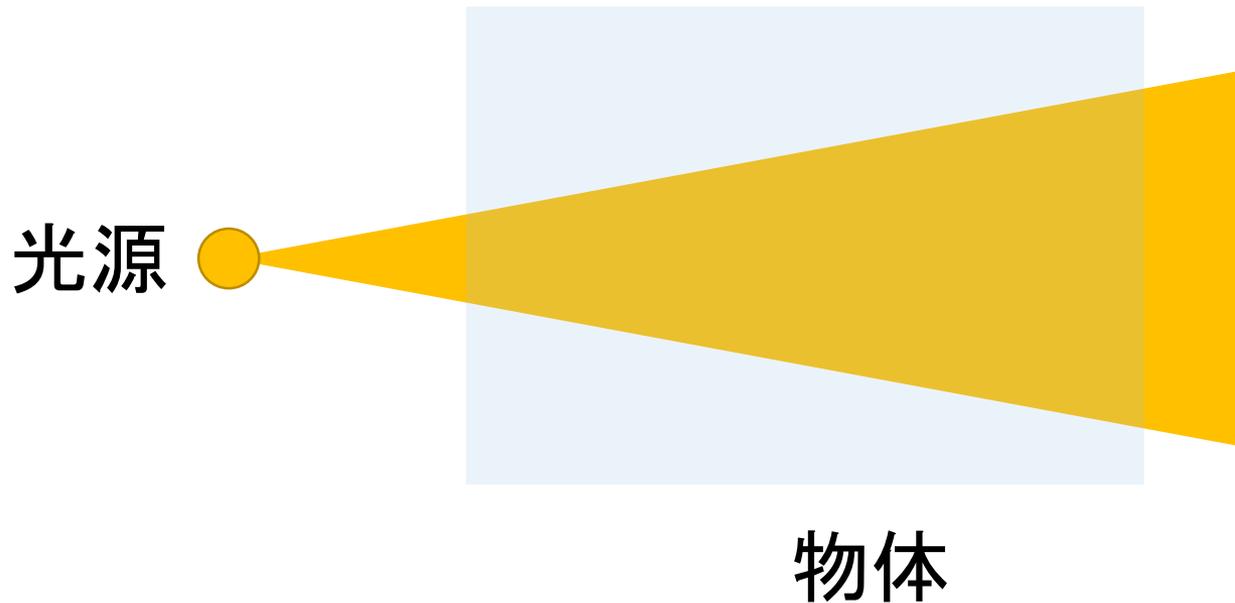
ケース2: 物体のサイズ・間隔が波長より十分小さい
→ この場合, 単に屈折率の変化として扱える



光には, 細かな構造は「見えない」. 細かい部分は, 全体がぼやけて混ざったように見える. つまり.....

ケース2: 物体が波長より十分小さいとき

→ この場合, 単に屈折率の変化として扱える

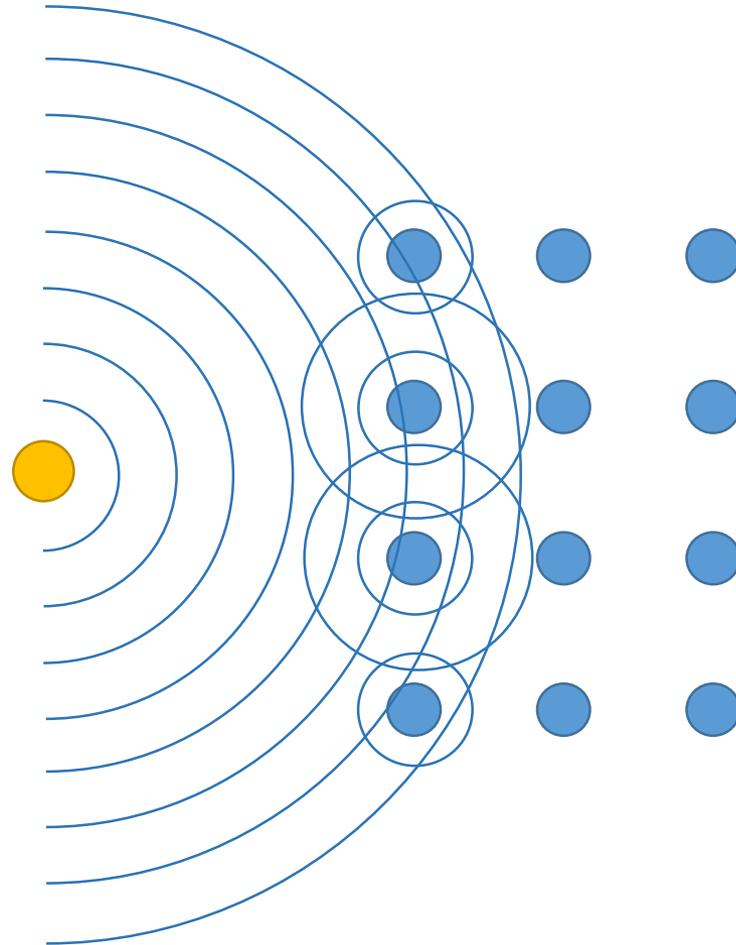


こんな感じ. 光にとっては, 全体が平均化された薄ぼんやりとした物体があるように見える.

(屈折率は空気よりちょっと高くなる)

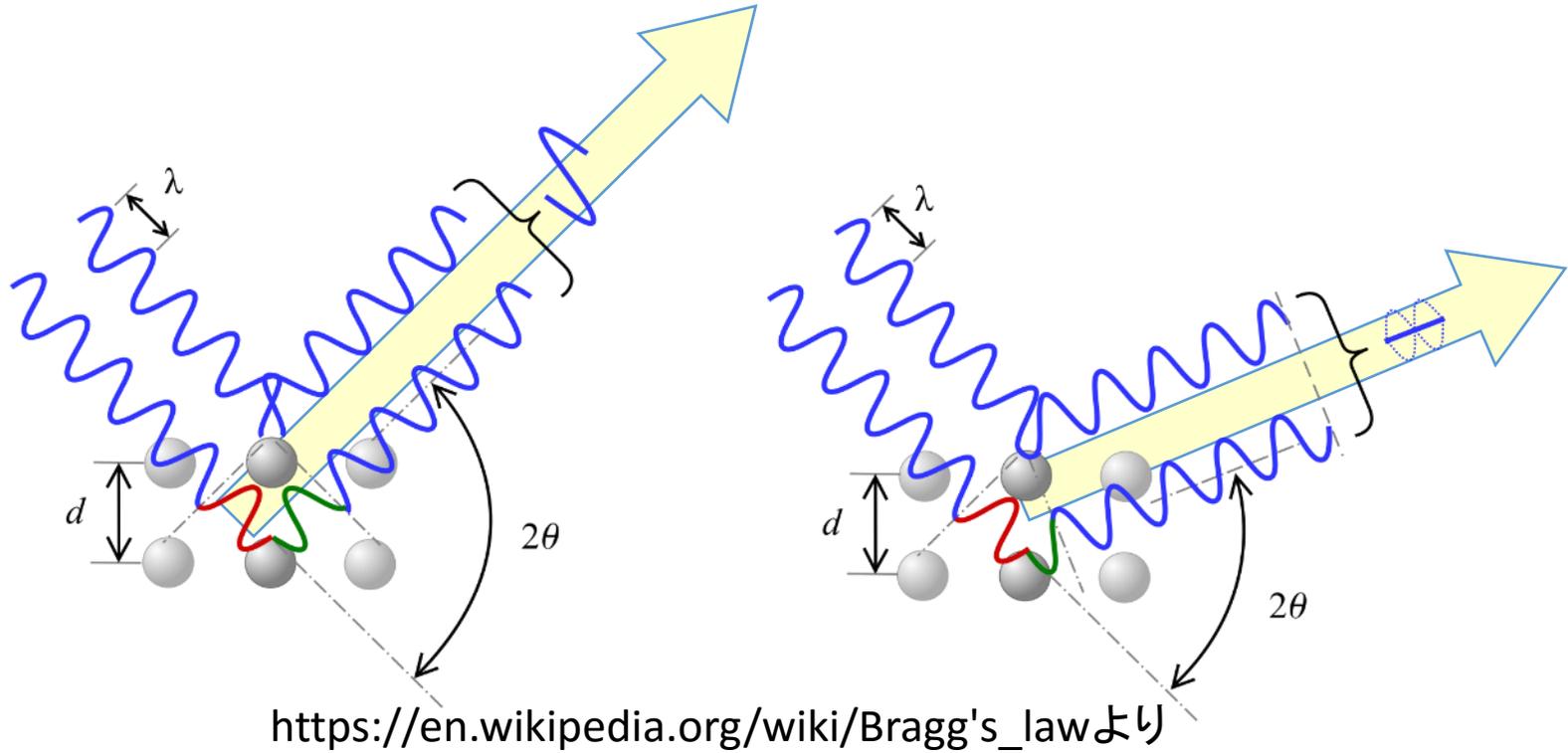
ケース3: 物体が波長と同程度の時

→ 波としての性質をきっちり扱わないといけない
(干渉・回折等の, 波動独特の現象が現れる)



物体に当たった波は, 新たな波として散乱される.

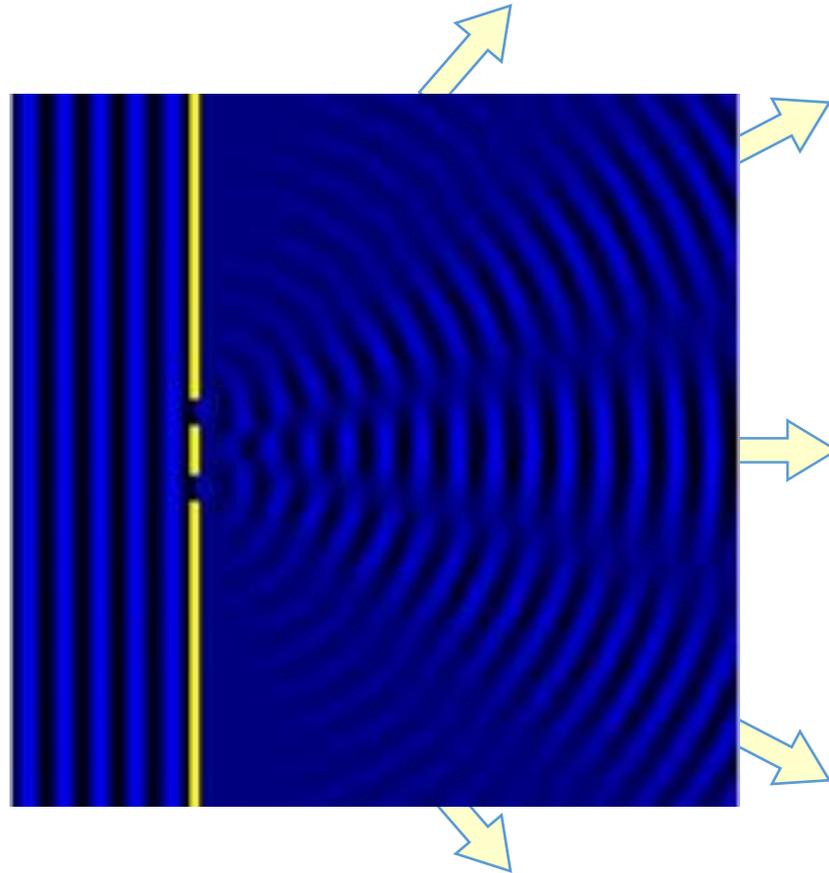
生じた散乱波同士が重なり合い、波を強めあったり、弱め合ったりする場所が生じてくる(干渉).



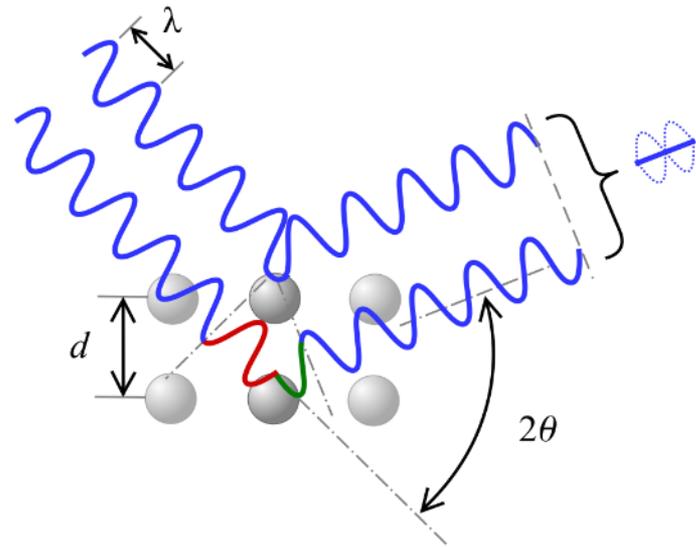
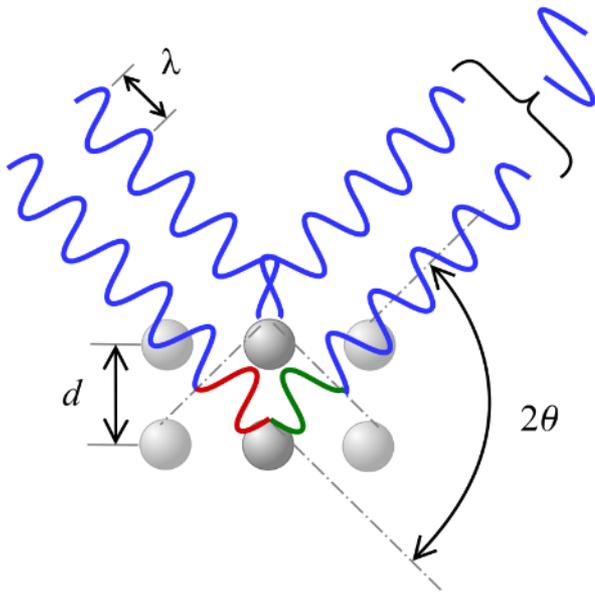
この方向では常に強め合う
(光が反射されてくる)

この方向では常に弱め合う
(光が反射されない)

このように、特定の方向にのみ光が反射されてくる
(=他の方向では光が出てこない)現象が起こる.



なお、「回折光がどの角度に出てくるか？」は、「別の場所で散乱された光との波の差が、ちょうど波長の整数倍になる方向」として決まる。
そのため、同じ構造に光を当てても、波長によって回折光が出てくる方向は違う(色ごとに、違う方向に出てくる)。



2. 構造色

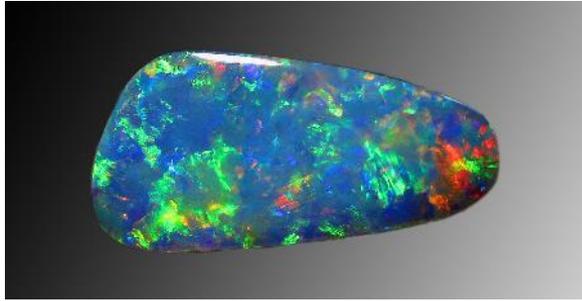
先ほど紹介したように、

「波長と同程度のサイズの構造が周期的に存在する」

場合には、回折により光が特定の方向に反射されるようになる。

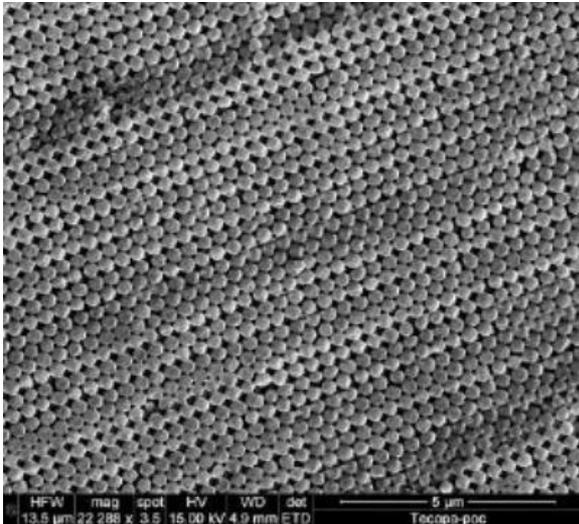
こういった効果により現れる「色」を、色素などではなく構造によって生み出される色、ということで『構造色』と呼ぶ。

構造色の例



<https://en.wikipedia.org/>

オパール
(SiO_2 微粒子の集合体)

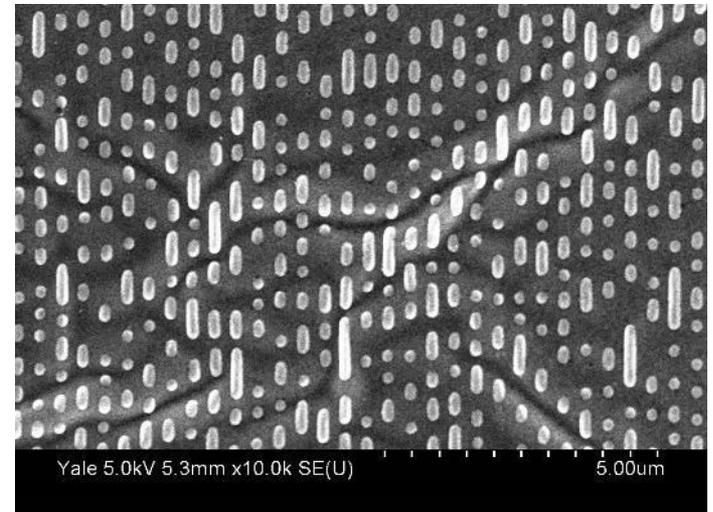


<http://nhminsci.blogspot.jp/2012/07/loving-ethiopian-opals.html>



<https://en.wikipedia.org/>

DVD
(周期的な溝)



<http://volga.eng.yale.edu/index.php/CDsAndDVDs/MethodsAndMaterials>

実はこのような構造色は色々な生物でも見られる。これらの生物においては、タンパク質などからなる粒子や構造を規則的に積み重ねることで、独特の色彩を発生させている。

今回はそのような例として、構造色の研究がかなり進んでいるモルフォ蝶と、鳥の羽について簡単に紹介しよう。

2-1. モルフォ蝶

非常に美しい青色に光る羽をもつ「モルフォ蝶」という一群の蝶類が存在する。

この美しく輝く羽の色は色素によるものではなく、鱗粉表面にある正孔な3次元構造による構造色である。



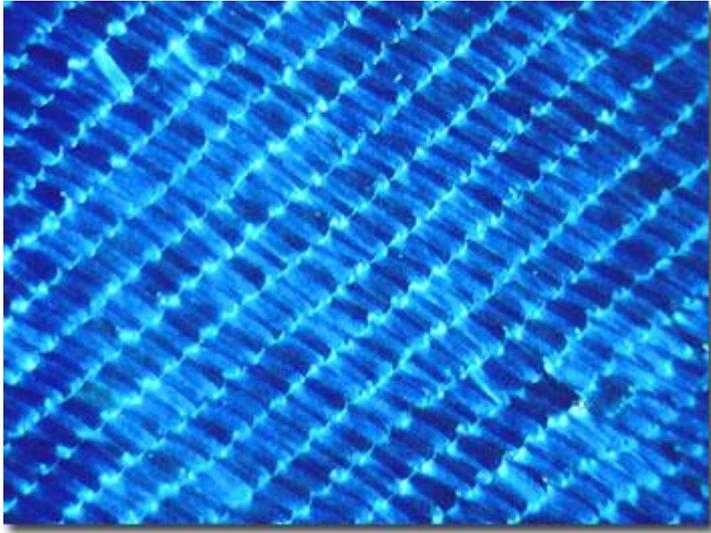
http://www.bio.miami.edu/dana/160/160S11_3print.html



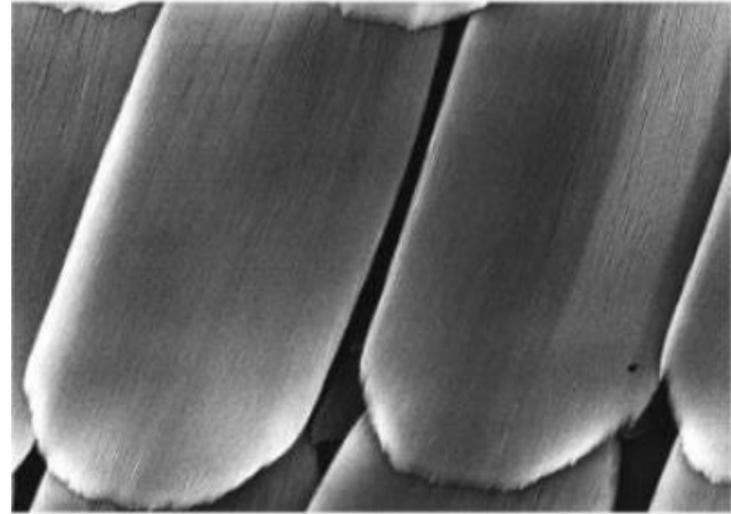
<http://swac.web.unc.edu/thepipettepen/our-fascination-with-the-color-blue/>



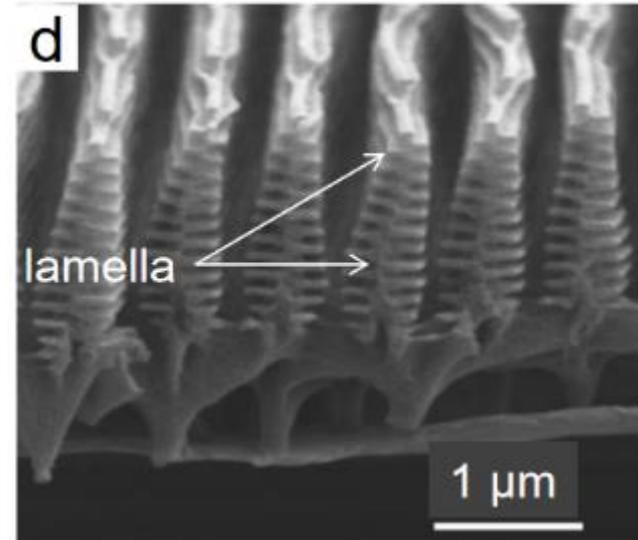
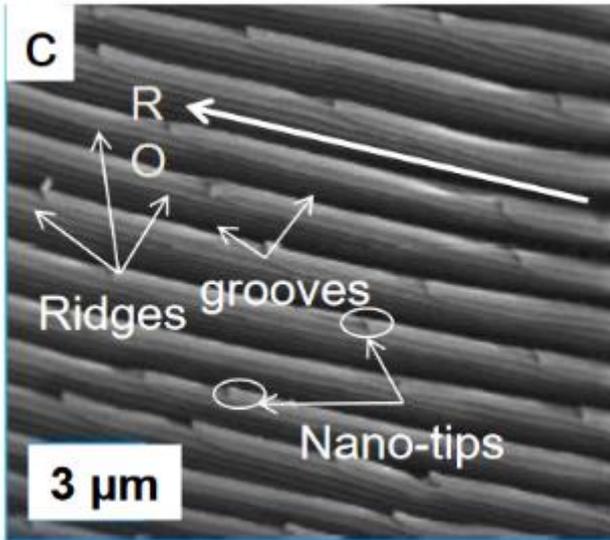
モルフォ蝶の青い羽(の鱗粉)を拡大していくと.....



<https://micro.magnet.fsu.edu/optics/olympusmicd/galleries/butterfly/bluemorpho6.html>

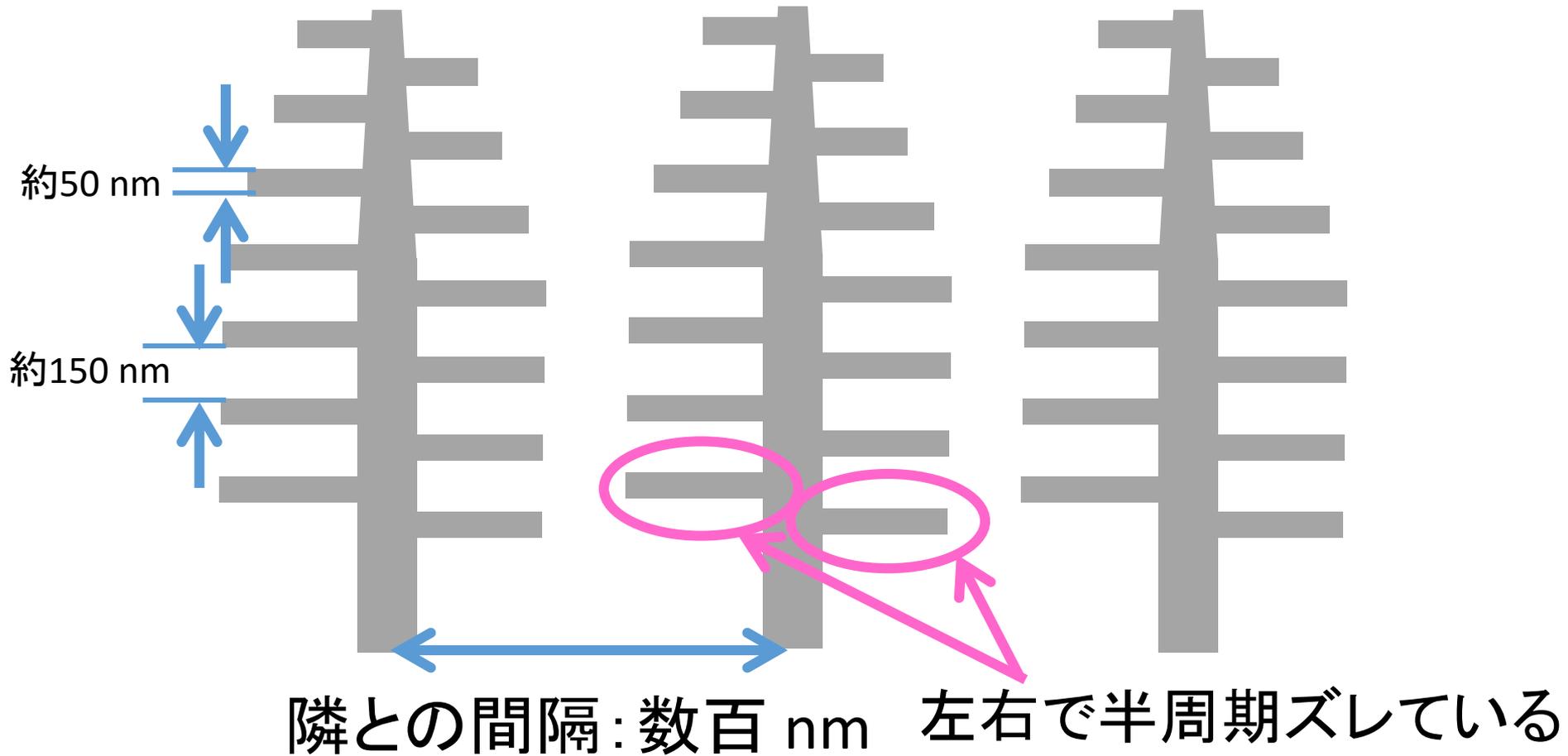


<http://aizenberglab.seas.harvard.edu/MURI/>



<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1501/1501.00762.pdf>

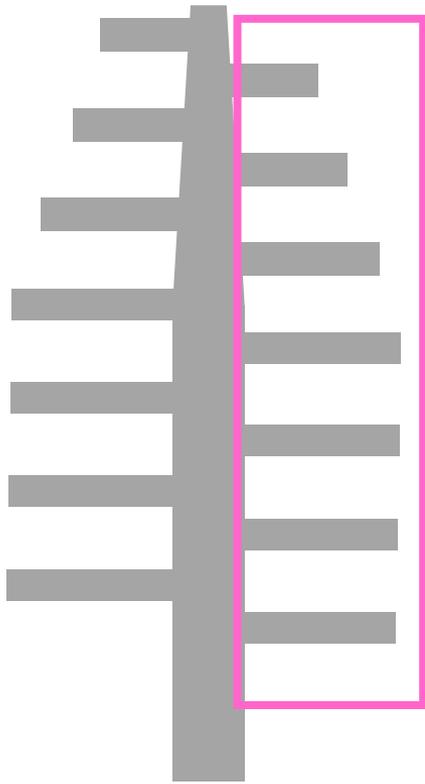
鱗粉の構造(の断面図)を模式的に書くと, こんな感じ



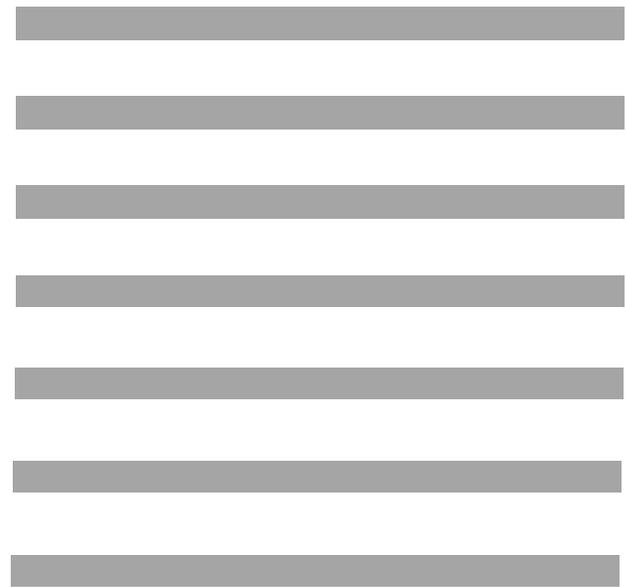
※この形のものが, 奥まで長く伸びている

なぜこの鱗粉で青い色が出るのか？

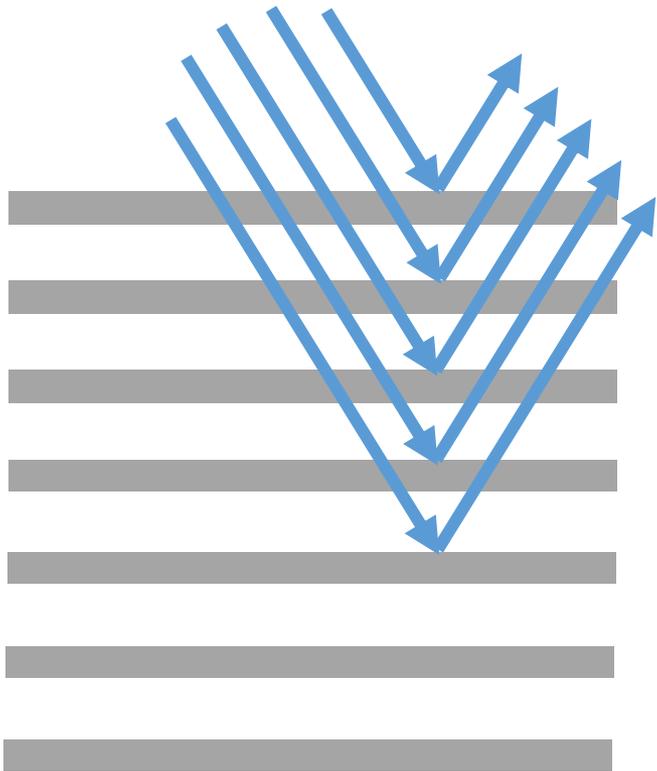
1. 多層膜としての機能（サングラス等の、特定波長を反射する表面コーティングの仲間）



この部分は.....



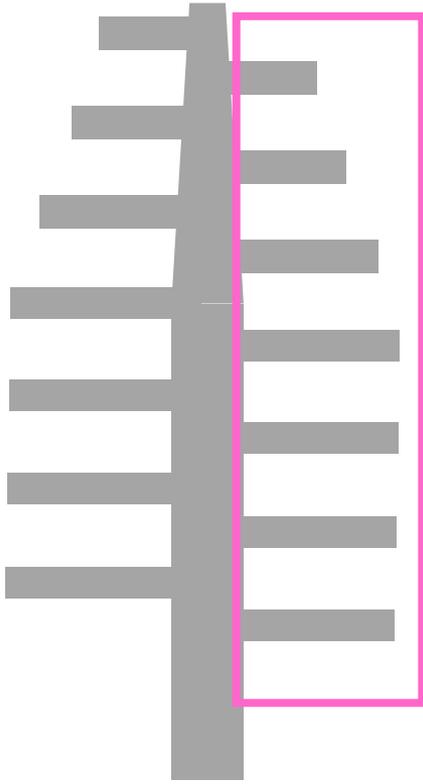
こういう多層膜に近い



各層で反射して来た光の波同士が、
ちょうど強め合う波長の時、反射率
が高くなる。

→「棚」の間隔から、青色付近が
強く反射と予想される

2. 回折格子としての働き

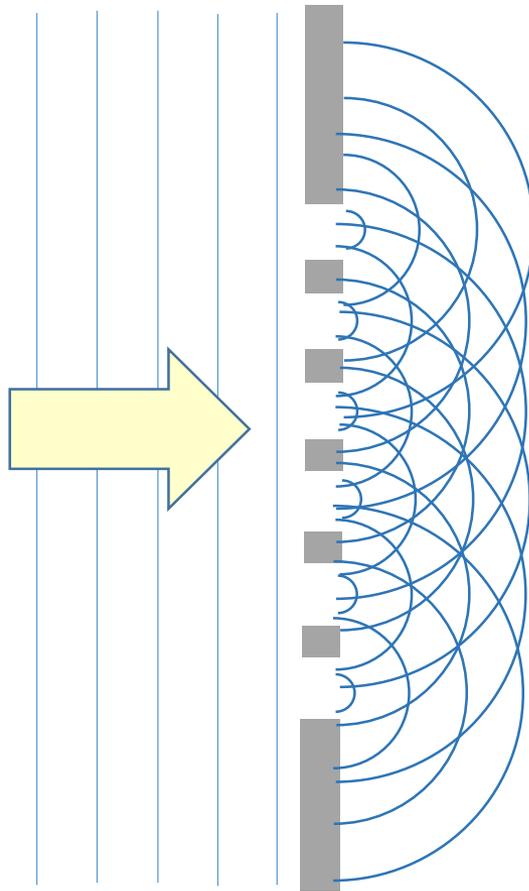


この部分を.....



このような, 周期的に穴の
あいたスリットと見なせる

波長スケールのスリットに波が来ると、回折を示す

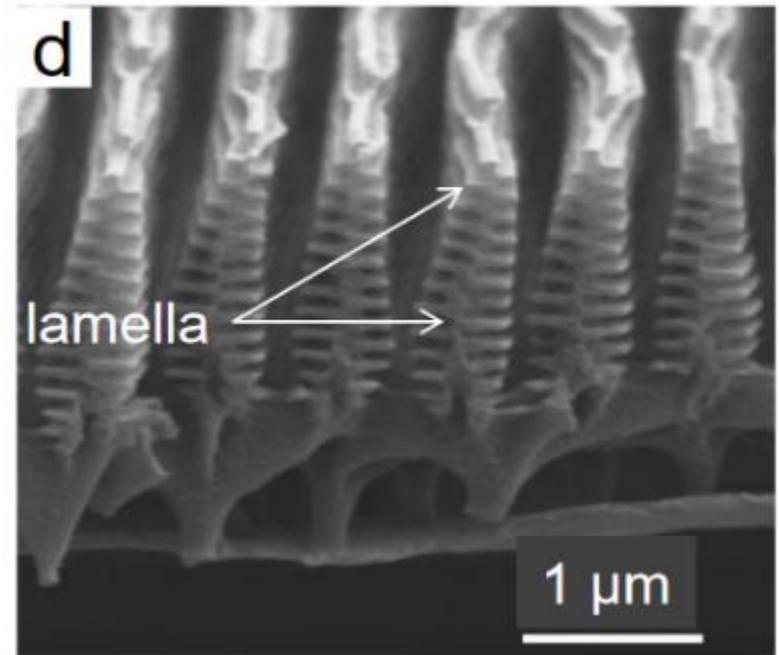
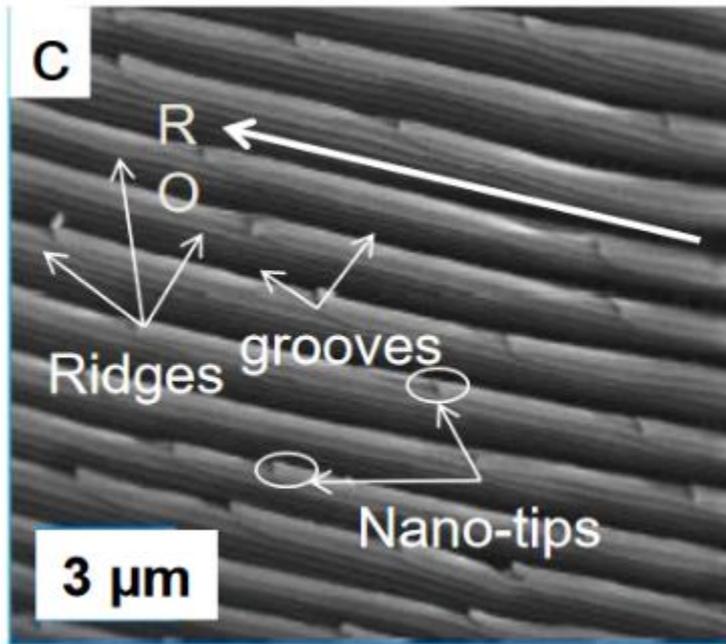


干渉により、波長ごとに特定の方向に強い反射が現れる。
(回折現象)

遠くからの光
≡平面波で近似できる

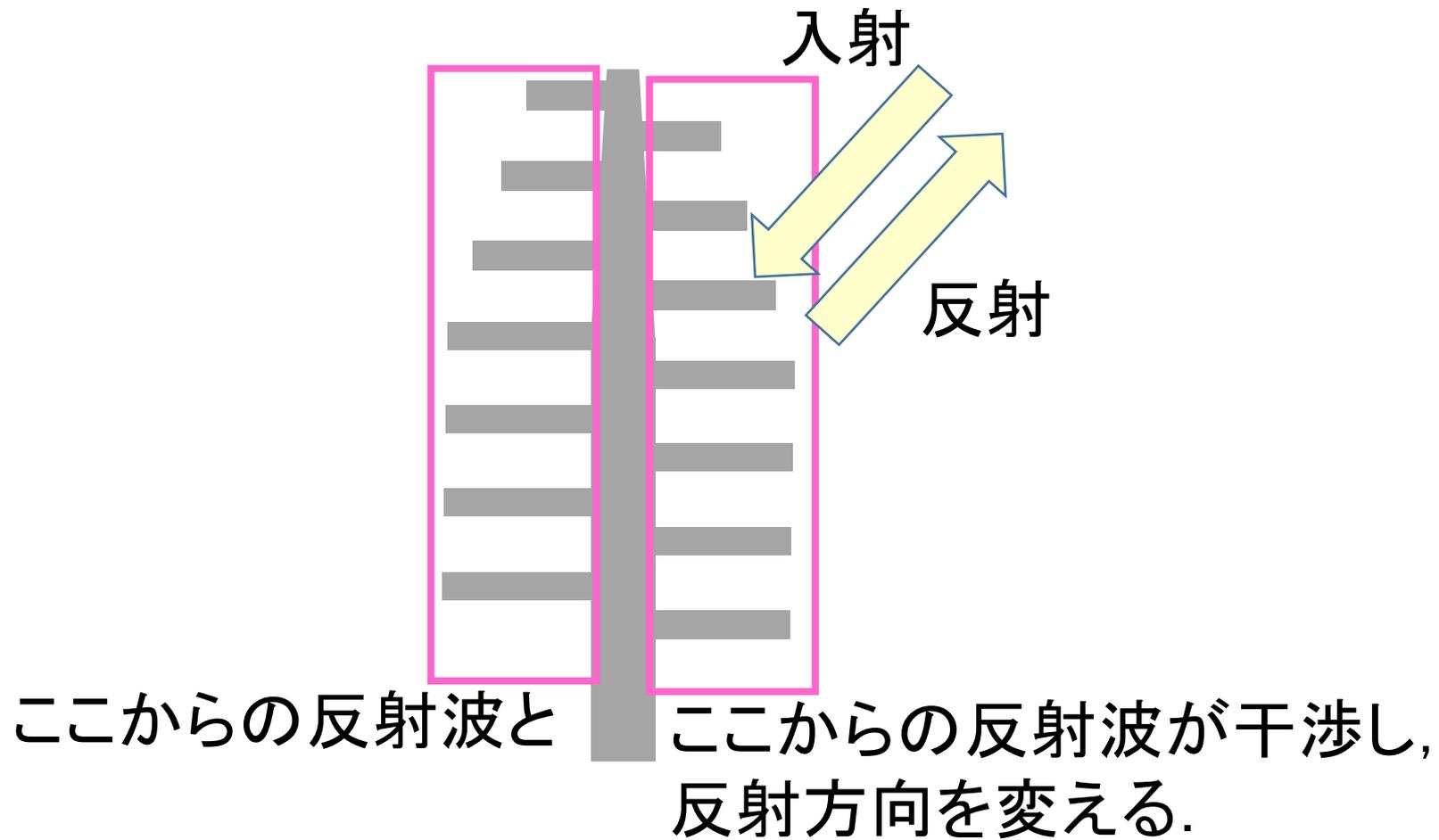
これらだけだと、「特定の波長の光を，特定の方向に反射する」という特徴が強すぎて，非常に狭い範囲にしか反射が起こらない。

モルフォ蝶の鱗粉の場合，このナノ構造（ヒダ状構造）が歪みながら伸びることで隣り合うナノ構造同士の間隔に揺らぎを入れ，いくつもの回折光同士を多少ランダムに干渉させる．これにより，広い範囲への反射が起る．



モルフォ蝶の構造色の研究の歴史は100年近くあるものの、最近でも「左右の柵が半周期ズレていることで、光が来た方向に対し反射を起こしている」などの新しい事実が出てくる(*)面白い研究対象である。

*Journal of the Physical Society of Japan, **80**, (2011) 054801



2-2. 鳥の羽

多くの鳥の羽の色にもまた、構造色が利用されている。
(色素も無いわけではないが、構造色も多い)

※赤～黄色は色素によるものが多く、紫・青・緑あたりは
構造色由来の可能性が高い。

鳥の羽の構造色を示す機構としては、

・ハト型 ・クジャク型 ・カワセミ型

の3つが存在すると言われている。

鳥の羽は、おもに β ケラチンという柔軟性のあるタンパク質
を主成分とし、その中にメラニン色素の粒が含まれている。

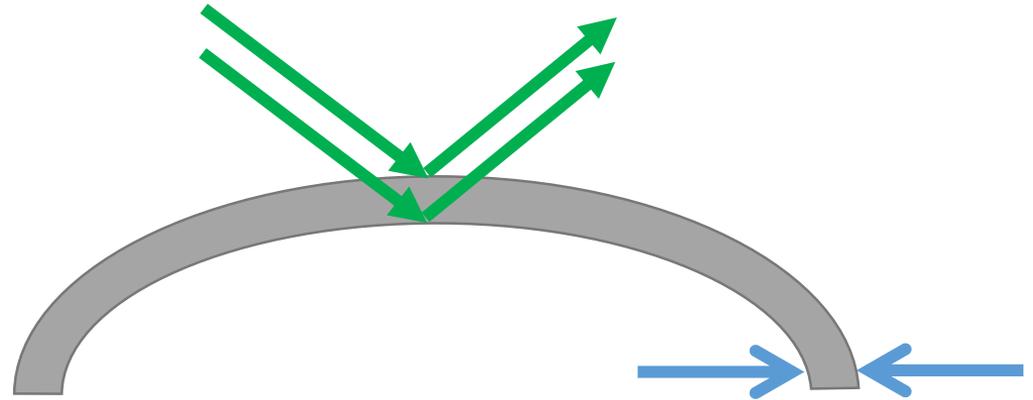
ハト型では表面のケラチン薄膜での反射で干渉が起き
(シャボン玉と同様)、クジャク型はメラニン色素の周期構造
が、カワセミ型ではスポンジ状ケラチンが構造色を示す。

ハトの場合(かなり単純)

ハトの首回りの羽の断面を拡大すると, ケラチンの薄膜に囲まれていることがわかる. ここでの反射が干渉を起こして構造色を生む.



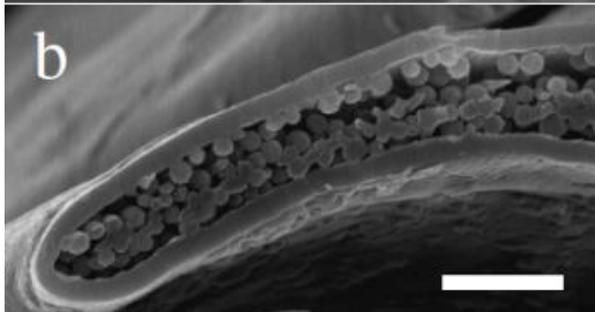
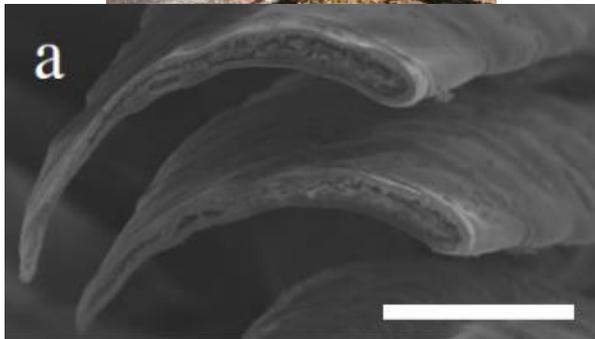
膜の上で反射した光と, 下で反射した光が干渉する.



ケラチンの厚み:

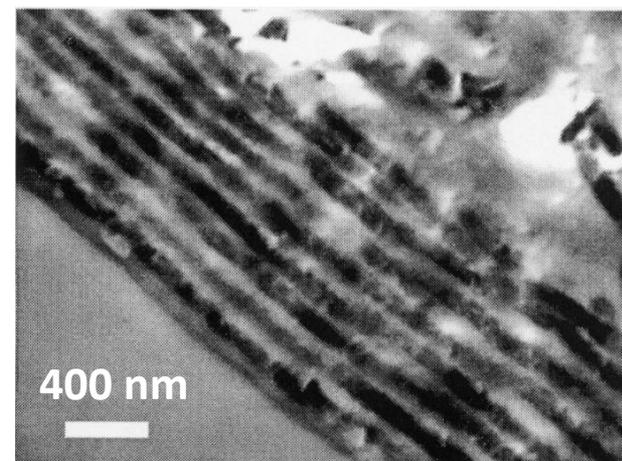
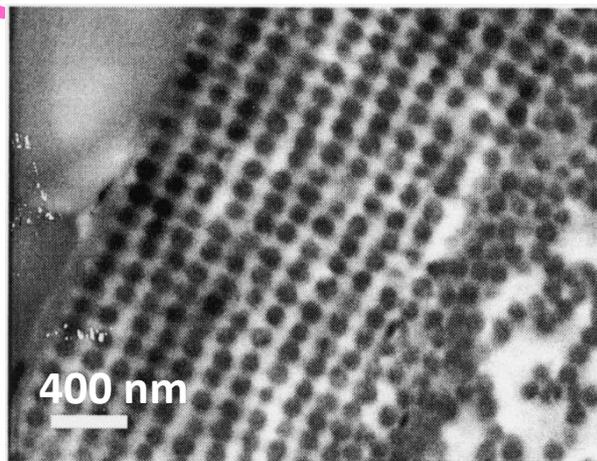
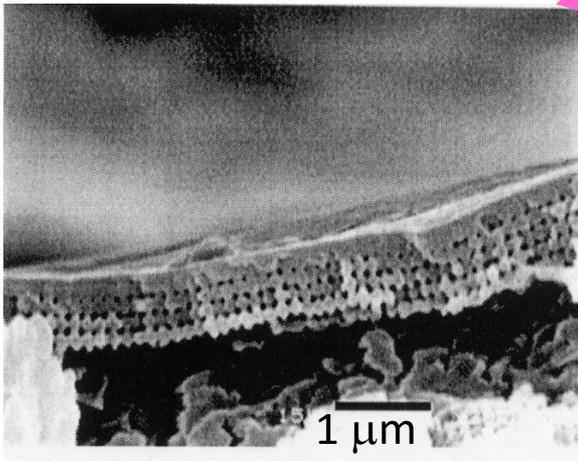
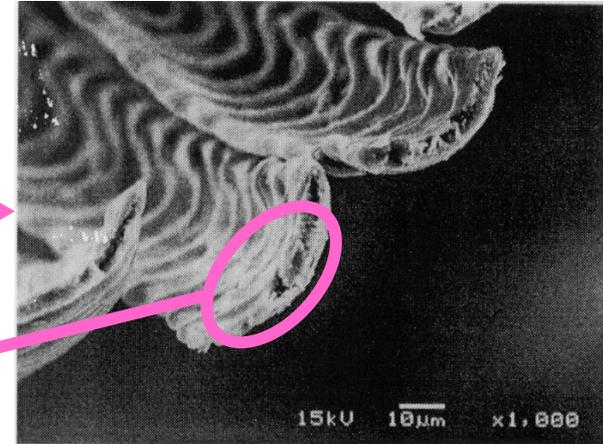
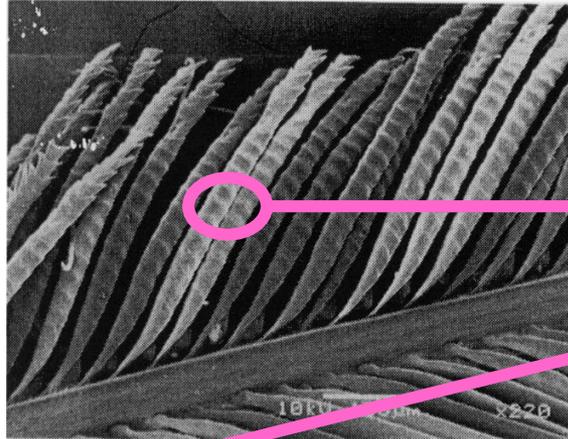
緑の部分で600~700 nm

紫の部分で480~580 nm



クジャクの場合(かなりしっかりした構造)

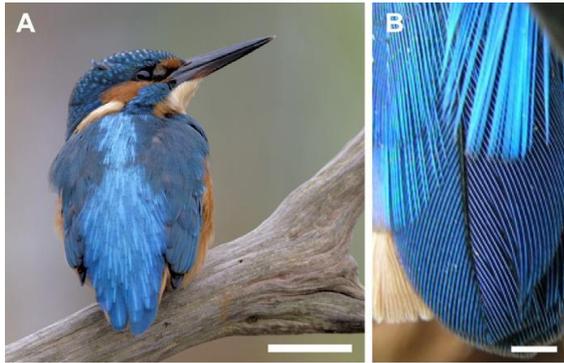
ケラチンに包まれた中に、棒状のメラニン色素が
整列して並んでいる。



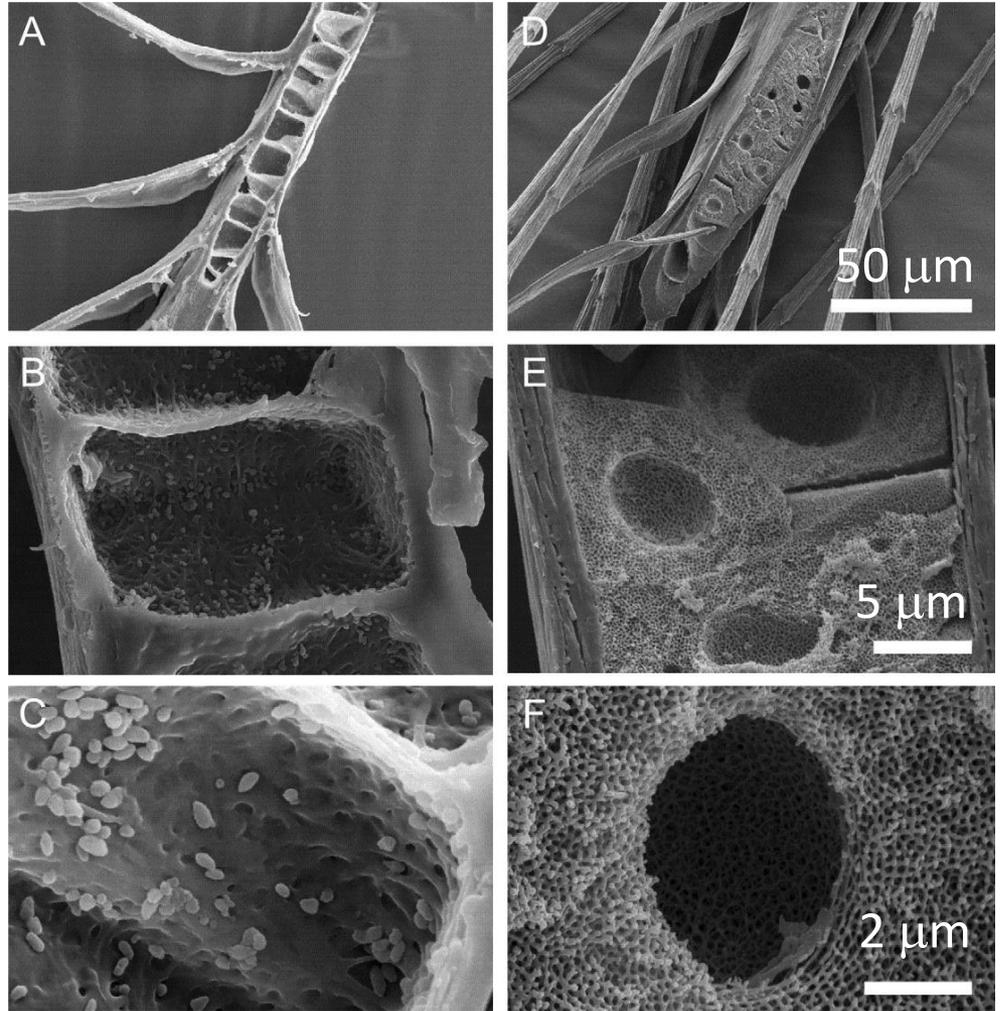
この、整列したメラニンの棒からの反射波が干渉しあって、特定の向きに特定の波長（色）の光が反射される。これにより、クジャクのあの独特の輝きが生まれている。

（CDの周期的な溝による反射で色が付くのと同様）

カワセミの場合 (ランダムな構造による回折)



胸 背 尾



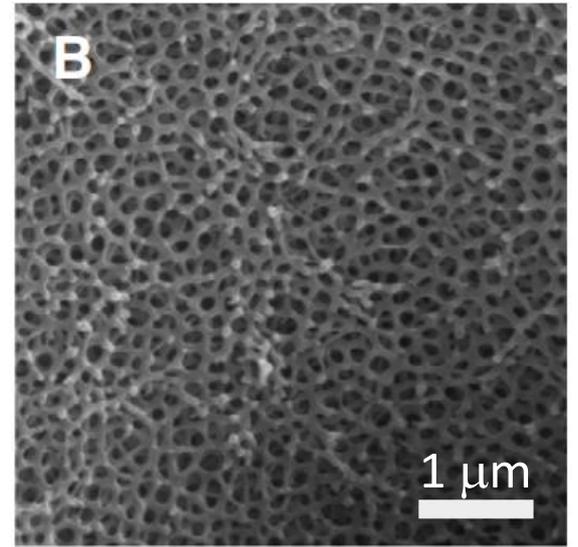
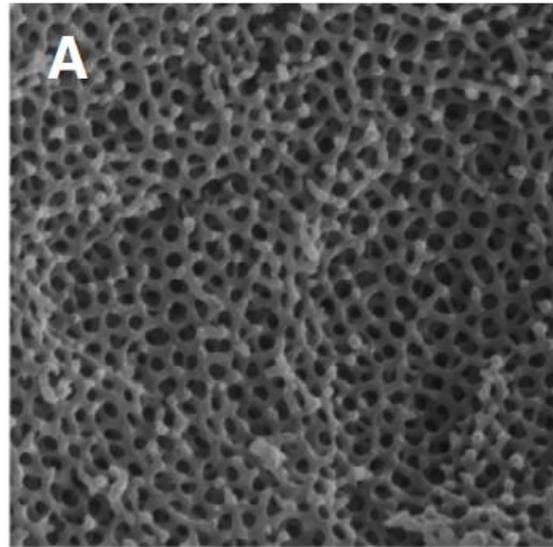
胸

尾

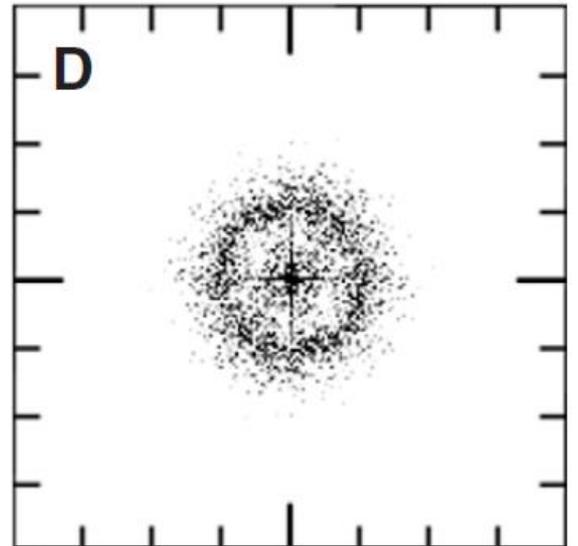
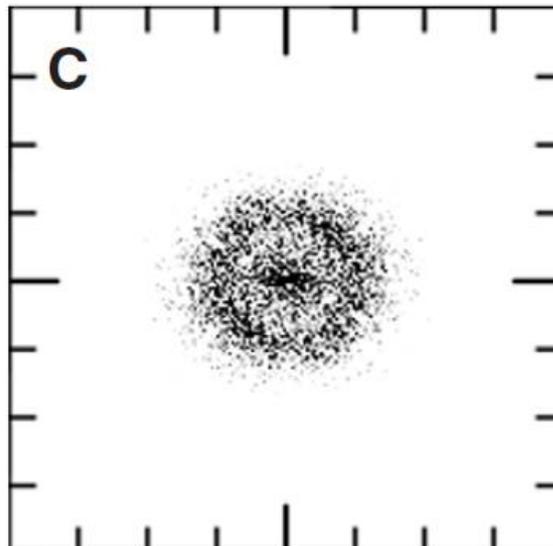
背

尾

実画像



フーリエ変換
どんな周期で変動する
成分が多いか？



一目盛 = $5 \mu\text{m}^{-1}$ (= 200 nm 周期程度)

構造色は、色素（光を吸収することで色が付く）とは違い、可視・紫外に吸収をもたない物質を使って色を出すことが可能となる。

このため非常に光に対する耐久性が高く、長期間日光に晒されても色落ちしない塗装などとして利用することが可能である。

（自動車の塗装等、色々な場所で利用されている）

3. 反射の制御

生物のナノ構造による光の制御は、単なる色の表示にはとどまらない。構造を工夫することで、界面（外界と昆虫の器官との境界面）での反射を減らし、それによって生存に有利な特徴を示す生き物も多い。

次からは、そのような例として古典的なモスアイ構造（蛾の複眼に見られる反射防止構造）や、類似の構造であるセミやトンボの羽の表面構造、そしてより高度な制御を行っているシルバーアントの「毛」を紹介する。

屈折率が大きく異なる界面を光が通過するとき、その一部(場合によっては全部)が反射される。

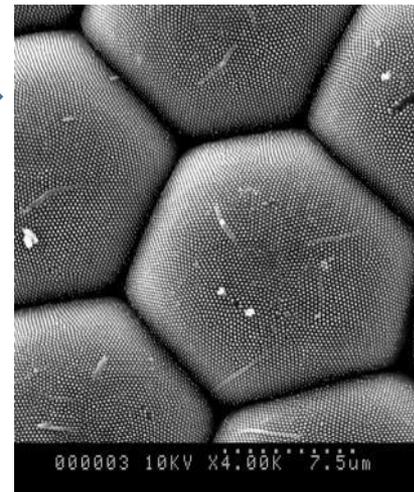
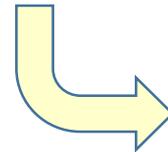
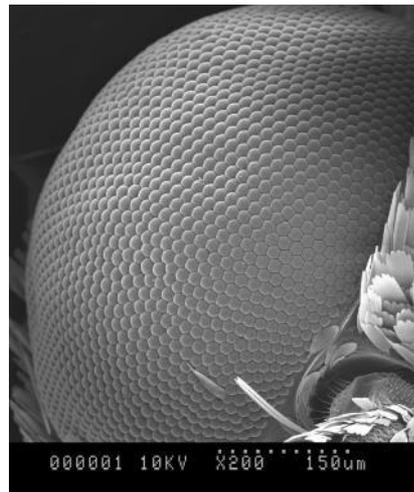
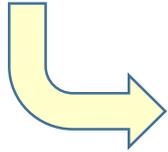
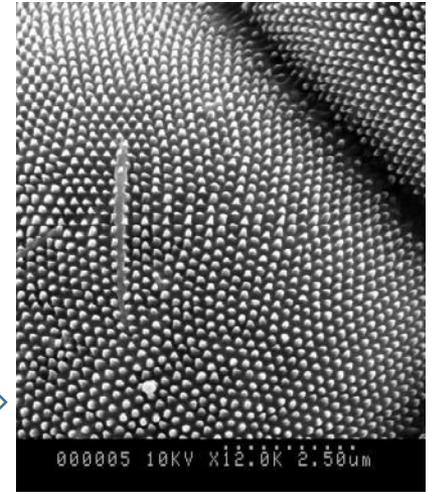
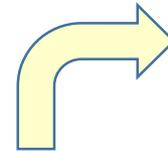
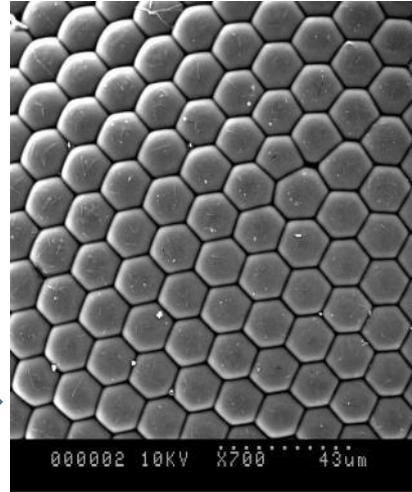
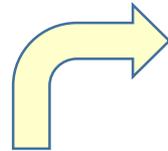
例: 空気中から水面に当たる光, 逆に水中から空気中に出ていく光, ガラスの表面での反射, 等

この「反射」, 時として生存に不利に働く。

例えば昆虫の眼による光の反射は, 天敵に対し自分の居場所を教える原因になってしまう。また, 一部の光が反射によって失われると言うことは, 眼に入る光が減少するわけで, 暗いところでの感度の低下に繋がる。そのため, 昆虫の中にはどうにかして反射を減らす, という進化を遂げたものが存在する。

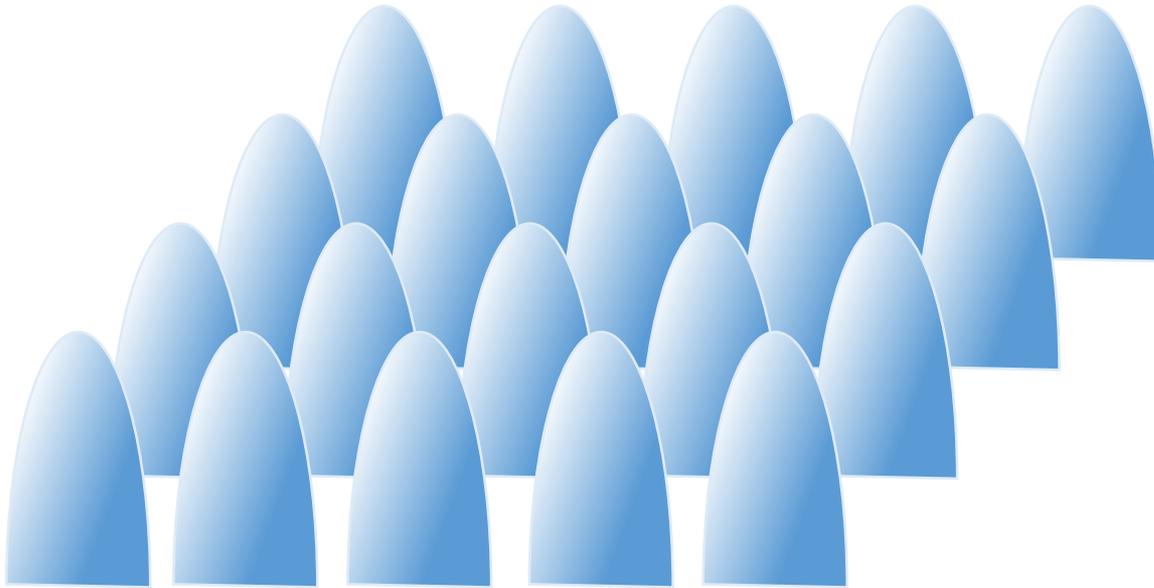
3-1. モスアイ (Moth Eye) 構造

名前の通り, 蛾 (や大部分の蝶, いくつかの昆虫類) に見られる構造. 蛾の眼を電顕で拡大していくと.....



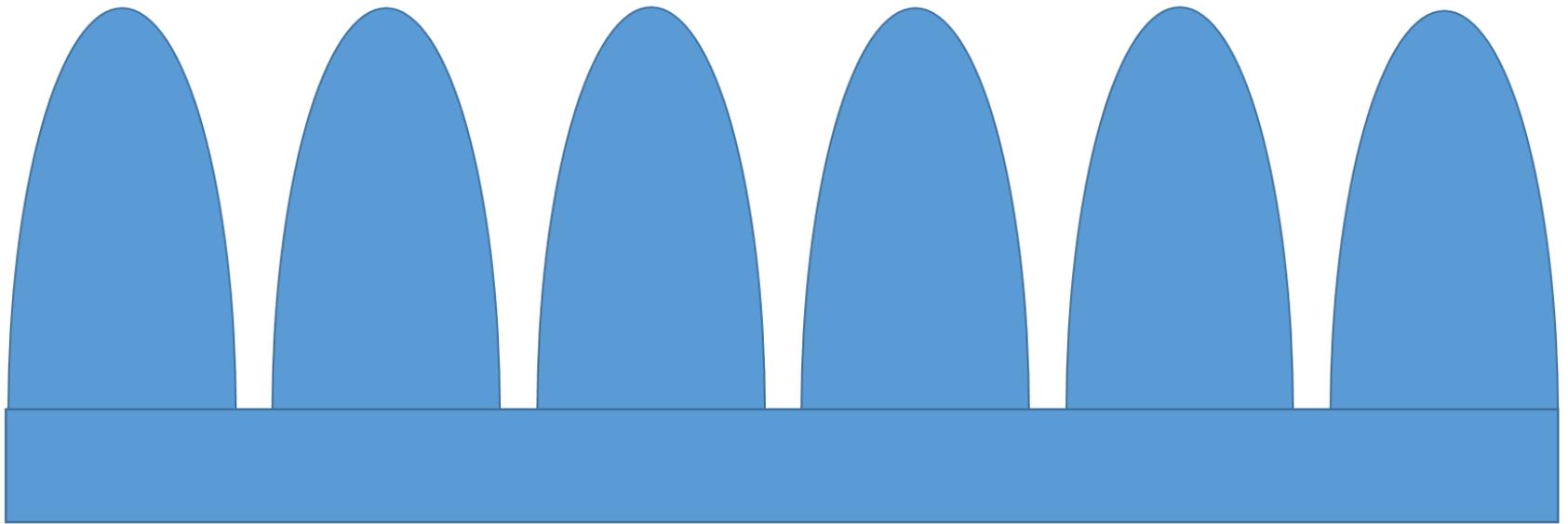
要するに, モスアイ構造というのは表面に尖った突起が無数に生えているような構造.

個々の突起のサイズは100~200 nm弱と, 可視光の波長よりだいぶ小さい.



こういった構造があると, 何が変わるのか?

突起のサイズは、可視光の波長よりだいぶ小さい。
つまり、光から見ると、個々の突起を区別することが
できない(波長と同程度のサイズまでしか見えない)。
そこで、波長程度のサイズでぼかしをかけてみると.....



上から下へ、連続的に濃くなっていく物体に見える！

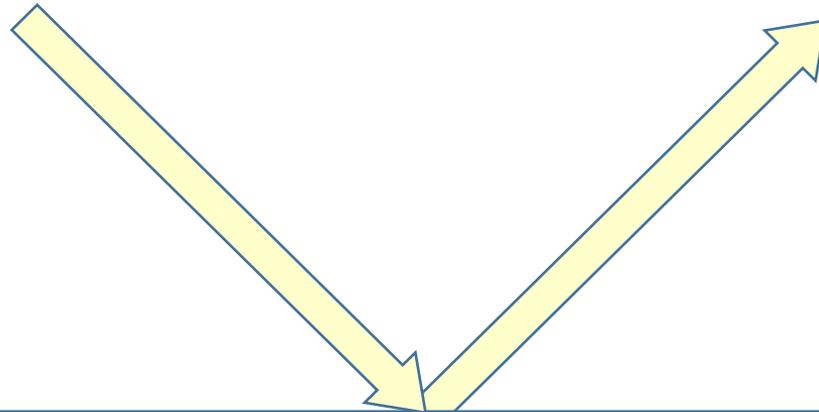
突起のサイズは、可視光の波長よりだいぶ小さい。
つまり、光から見ると、個々の突起を区別することが
できない(波長と同程度のサイズまでしか見えない)。
そこで、波長程度のサイズでぼかしをかけてみると.....



上から下へ、連続的に濃くなっていく物体に見える！

屈折率が急に変わると、反射が起こってしまう

空気：屈折率低い



複眼：屈折率高い

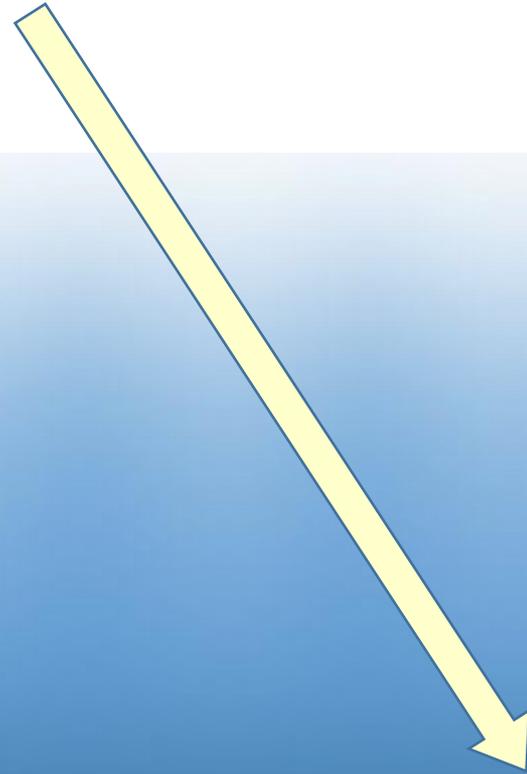
ところがモスアイ構造だと, 光からは「屈折率(密度)が連続的に変化していく物体」に見える. つまり, 反射を防ぐことができる.

空気: 屈折率低い

上部: 屈折率少し高い

中部: 屈折率やや高い

複眼: 屈折率高い

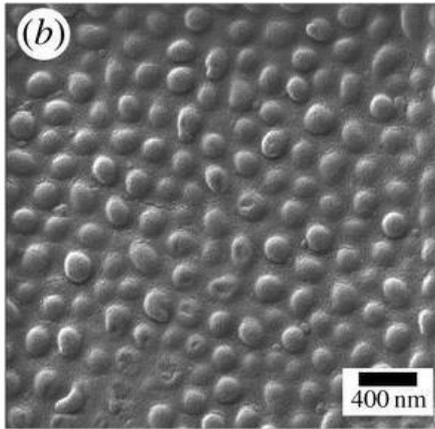


また、「反射を防ぐ」ということは、「光をすべて複眼内部へと導く」という事と等しい。

このため、モスアイ構造をもつ蛾は少ない光を有効活用して、暗い場所でも比較的視力を維持することができる。

3-2. トンボやセミの羽

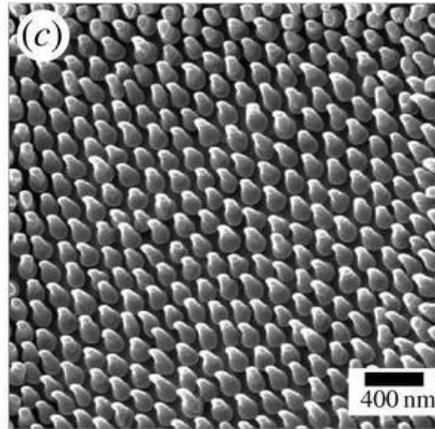
トンボやセミの羽も、モスアイ構造をもつ事が知られている。これらも反射を抑制し、見つかりにくくしていると考えられている。



b''



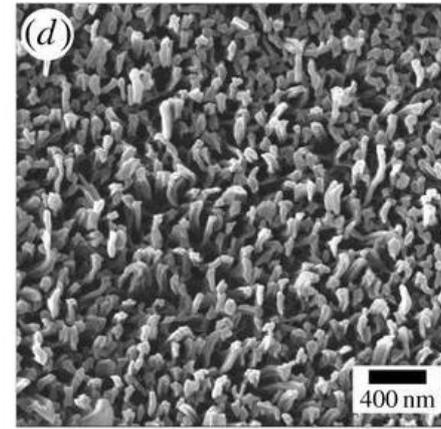
セミ



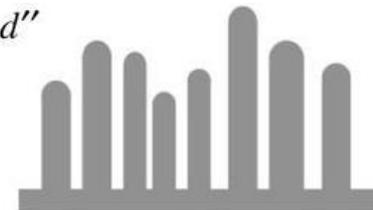
c''



周期ゼミ



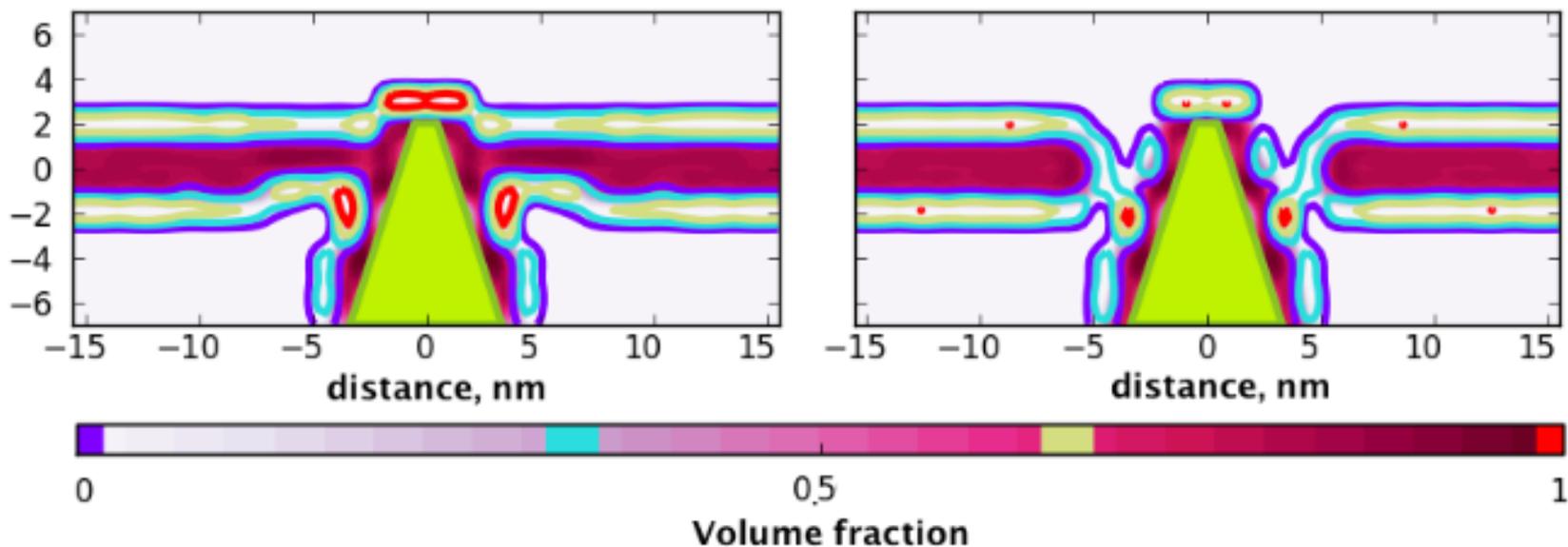
d''



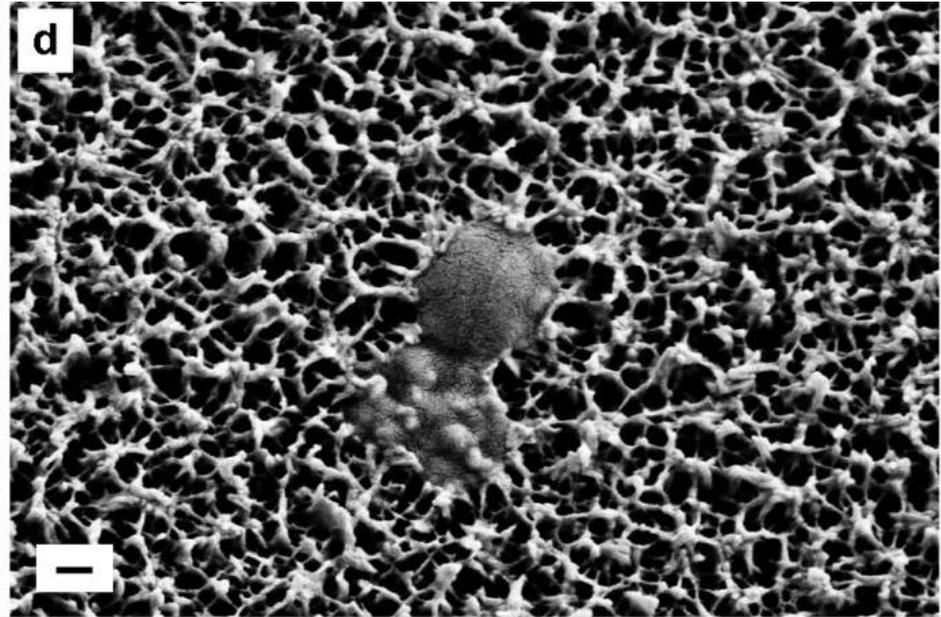
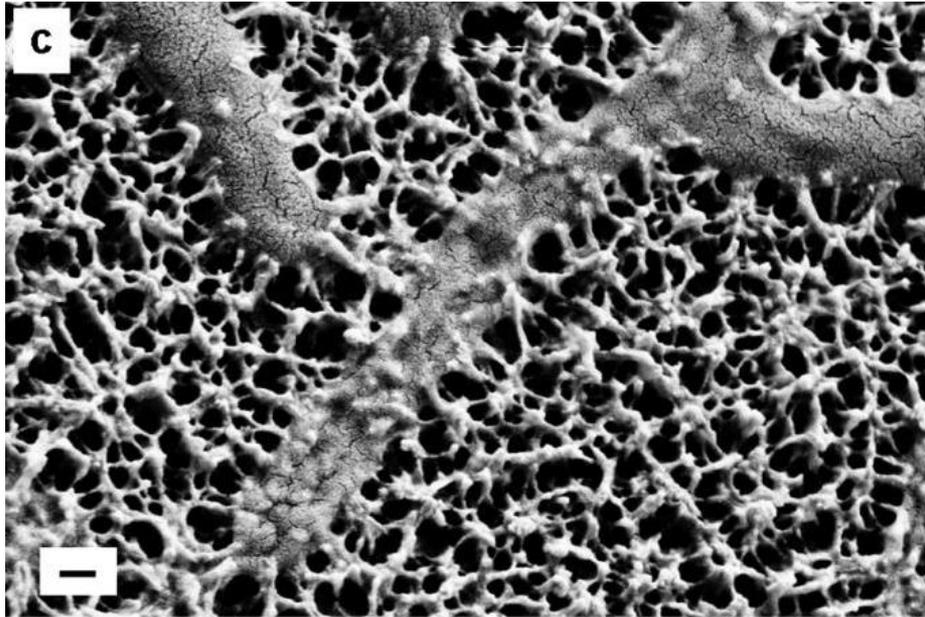
トンボ

さらに、これらのナノ構造が殺菌効果を持つことも明らかとなっている。トゲ状構造は昆虫類の甲殻同様にキチン質でできており、細胞膜を作っているリン脂質の炭化水素部位との親和性が高い。

細菌などの細胞がトンボの羽に触れると、その細胞膜を作っているリン脂質がトゲにくっつき、かわりに細胞に穴があくことでズタズタに引き裂かれてしまう(殺菌)。



トンボの羽根に付着した細菌が引き裂かれたところ



3-3. シルバーアント

サハラ砂漠に住むシルバーアントという蟻は、無数の「毛」で覆われ、それによる反射で輝いて見える事からこの名が付いた。最近、この「毛」の非常に優れた働きが明らかとなった。



<https://www.washingtonpost.com/news/speaking-of-science/wp/2015/06/18/>

[these-silver-ants-use-special-hairs-to-survive-the-harsh-hottest-desert-heat/](https://www.washingtonpost.com/news/speaking-of-science/wp/2015/06/18/these-silver-ants-use-special-hairs-to-survive-the-harsh-hottest-desert-heat/)

暑い砂漠で生き抜くには、

- ・日光を反射して、できるだけ取り入れない
- ・赤外線を放出しやすくして、熱を逃がす

という二つを達成することが有利となる。

しかしながら、通常の構造では

- ・反射しやすいものは、光を逃がしにくい
- ・光を逃がしやすいものは、反射しにくい

となるため、二つを両立することは難しい。

シルバーアートの場合, マイクロ&ナノ構造を活用することで, 「可視光での高反射率」と, 「赤外線の高放出率」を両立している.

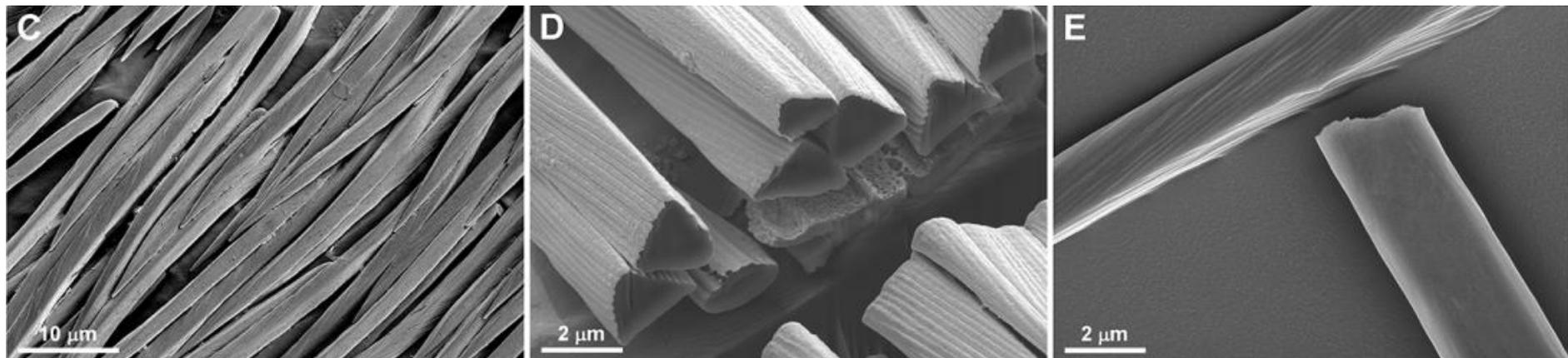
この講義の最後に, その優れた構造を見ていこう.
(*Science*, 349, 298-301 (2015))

シルバーアートの体の上面を覆っている毛をよく見ると、表面に凹凸の付いた三角柱状であることがわかる。毛の太さは2 μm 前後。これは

「可視光から見ると、波長よりだいぶ大きい」

「室温の赤外線から見ると、波長よりだいぶ小さい」

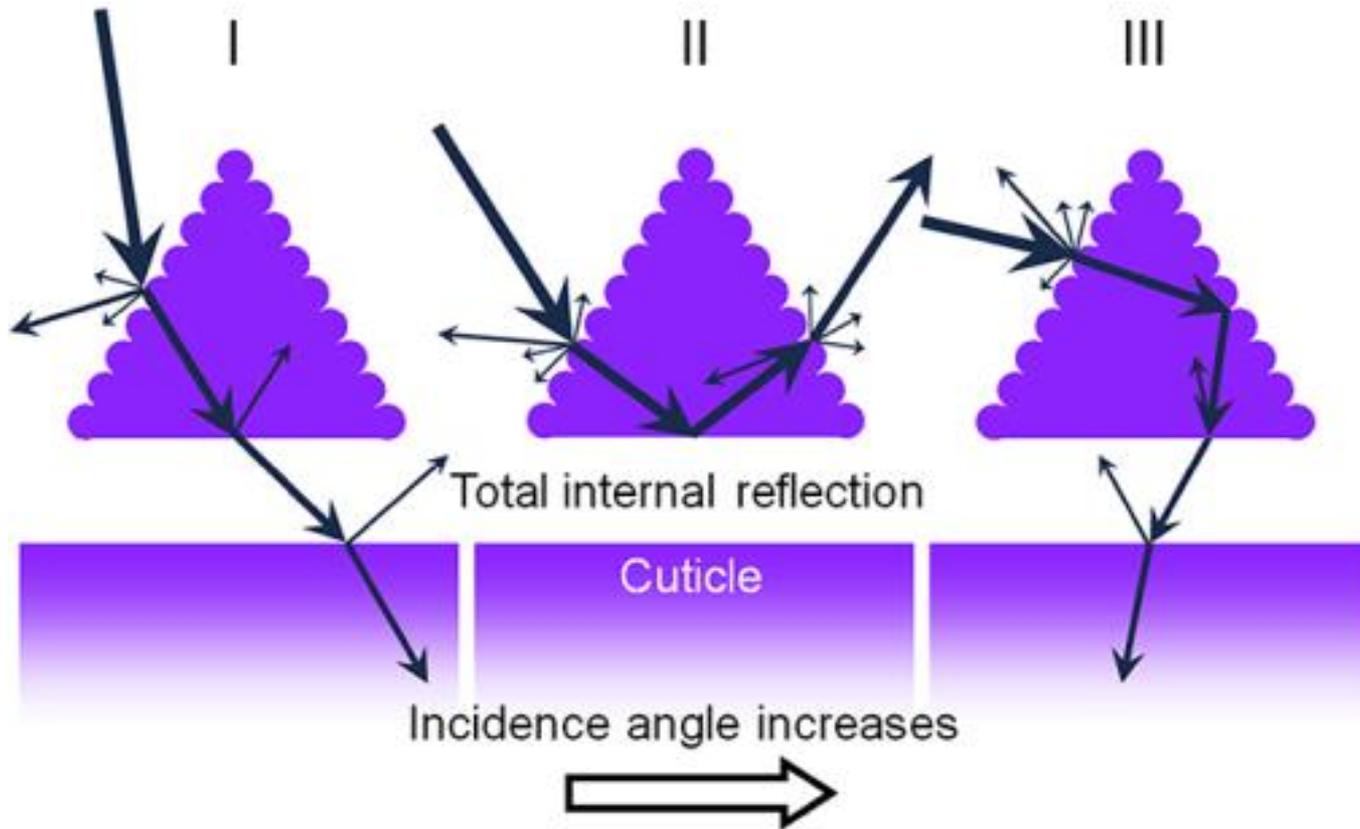
という絶妙なサイズである。



降り注ぐ太陽光(可視光中心)に対しては.....

波長より大きい＝単なる三角柱の物体

→ 光を屈折 & 反射する



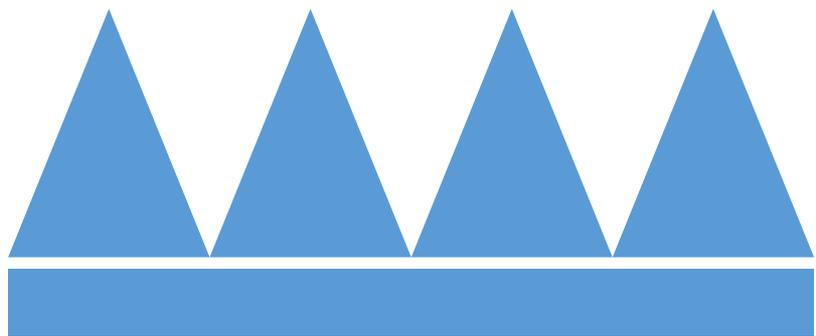
表面の凹凸で、散乱を増やす(特に昼間の直射光)

体に溜まった熱は、赤外線として放出する必要がある。
赤外線からこの三角柱状の毛を見ると.....

毛の太さ($2\ \mu\text{m}$):

室温程度の赤外線の波長($6\ \mu\text{m}$ 以上)より小さい

「徐々に屈折率の変わる物体」に見える！



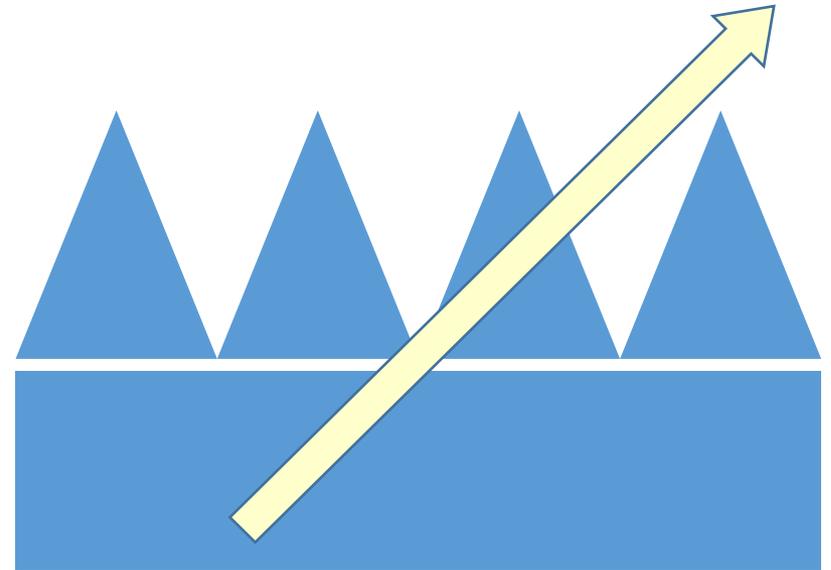
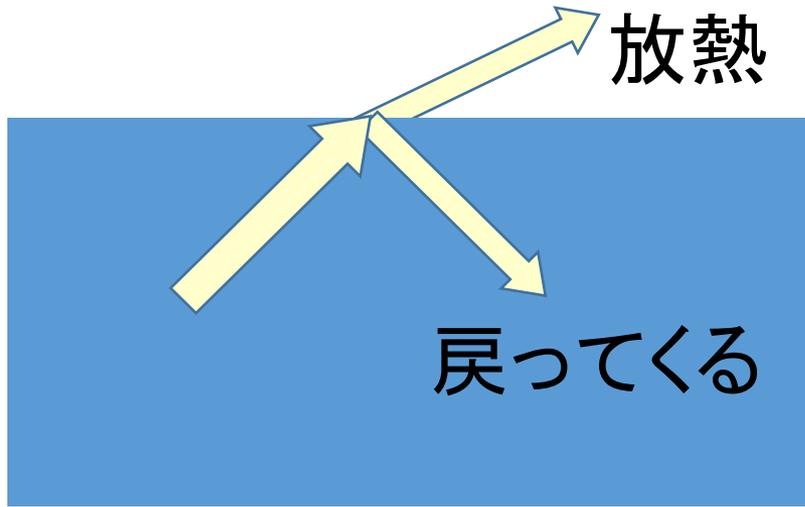
本当の構造



赤外線にとっての構造

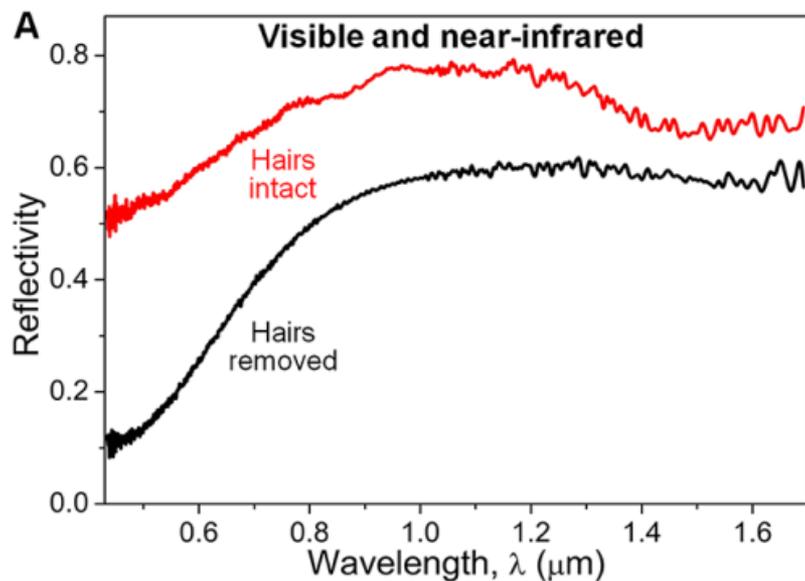


「毛」が無かった場合の赤外線による放熱
→ 界面で一部が反射され、戻ってくる

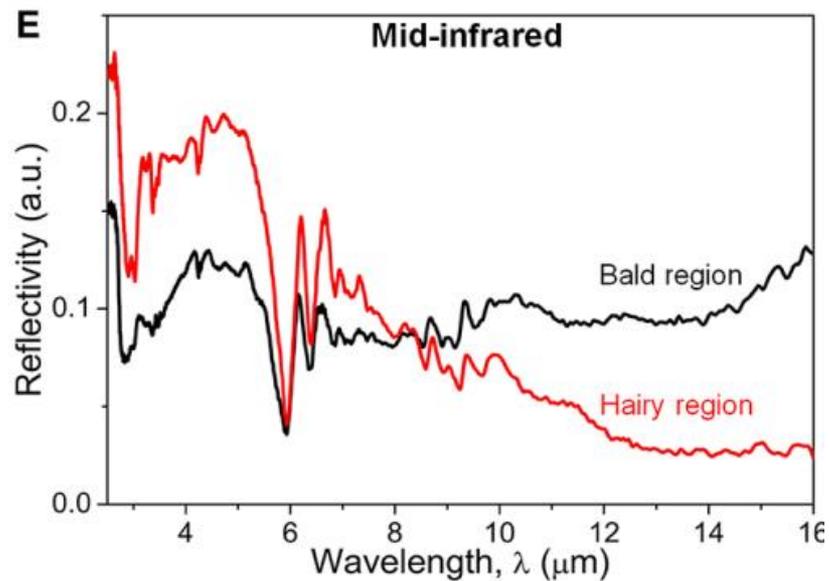


「毛」がある場合の赤外線による放熱
→ 反射が少なく、効率的に放熱できる

「毛」がある場合と無い場合の反射率の実測

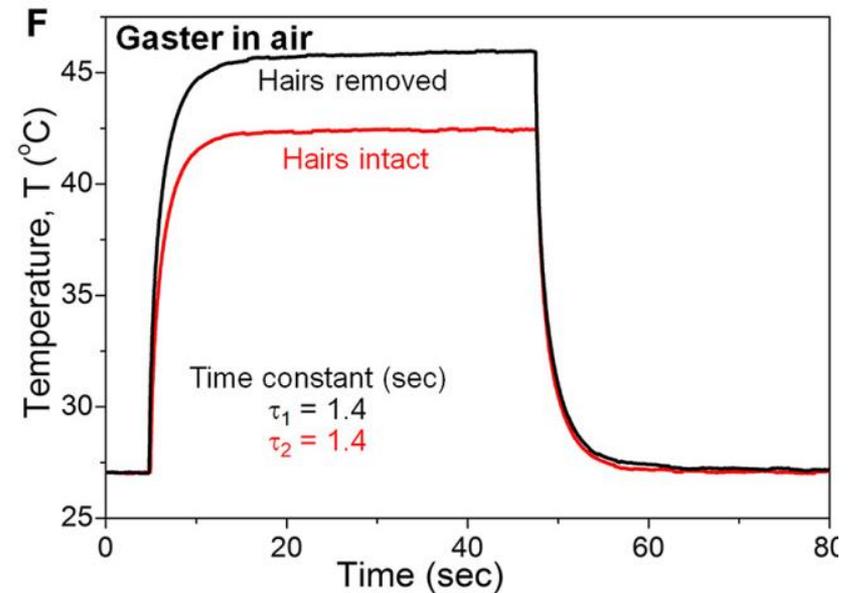
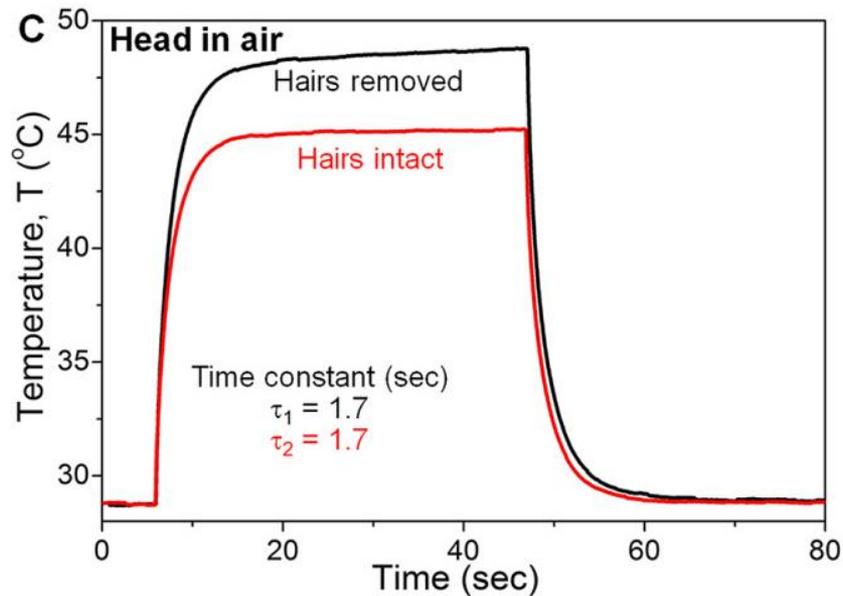
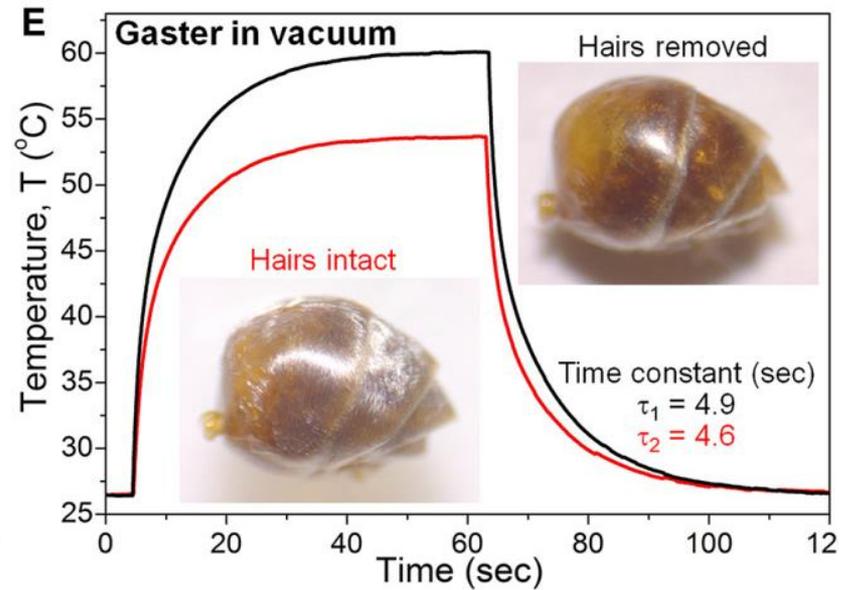
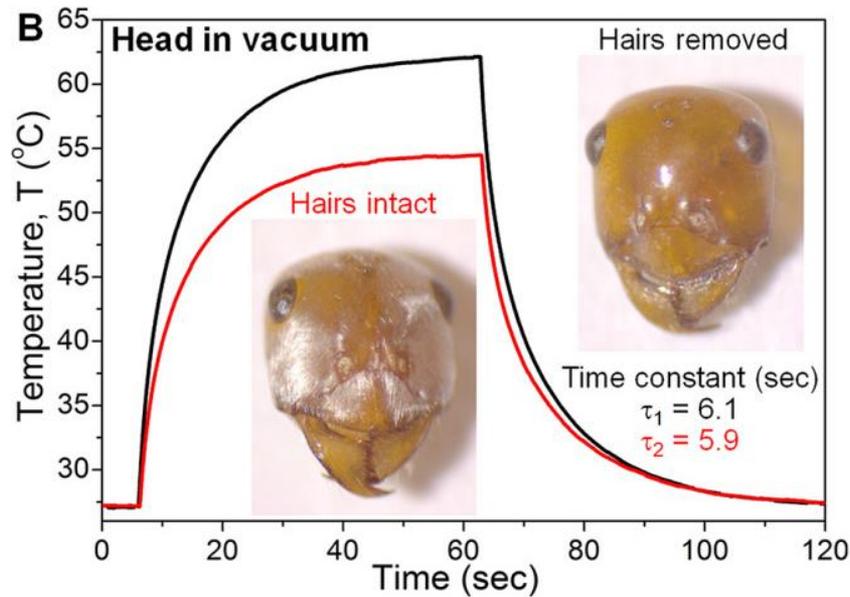


可視光領域



赤外領域

キセノンランプで加熱した場合の温度変化



このように、シルバークラウドの毛は

1. 太陽光（主に可視光）から見ると、三角柱に見えて光が良く反射・散乱される。これにより、熱の吸収を防ぐ
2. 自分の体温での赤外光から見ると、連続的に屈折率が変化するように見える。これは界面での反射を防止し、効率的な放熱を可能にする

という、非常に優れた特性を持っていることがわかる。

ナノ構造による反射制御の応用

ナノ構造による反射防止 & 光を無駄なく送り込む仕組みは、ディスプレイの映り込み防止、展示用ケースの反射防止、太陽電池表面での反射防止による効率アップ、LEDでの光の外部への効率的な取りだし用などとして利用されていたり、今後の利用が期待されている。



(a)

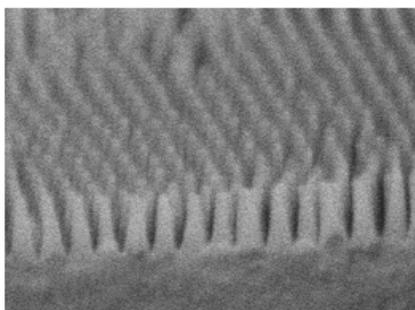
(b)

図13 成形されたガラスレンズの外観写真。(a)反射防止構造あり，(b)反射防止構造なし



大日本印刷「モスマイト」 反射防止フィルム

フィルム有り フィルム無し



《モスマイト》表面形状



三菱レイヨン「モスマイト」 反射防止フィルム

シャープ「モスマイトパネル」



生物はナノ構造を駆使することでさまざまな効果を生み出しており、効率の高さには学ぶ点が多い。

現在、Biomimetics(生体模倣)として、これら優れたナノ構造と類似の構造を取り入れ、工業製品をより高機能にしようという試みが行われているが、そういった意味でも生物のナノ構造は注目すべき研究分野である。