

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400432

研究課題名(和文)生物の持つフォトニック結晶構造の配向特性

研究課題名(英文)Biological photonic crystal structure and its orientation

研究代表者

吉岡 伸也 (YOSHIOKA, Shinya)

東京理科大学・理工学部物理学科・准教授

研究者番号：90324863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：フォトニック結晶を利用した構造色を持つチョウやゾウムシを対象に、結晶の配向と光学特性の関係を調べた。特にチョウの一種(マエモンジャコウアゲハ)については、単一鱗粉内の特定の結晶ドメインにおいて詳しい研究を行った。その結果、直交偏光配置では、入射する偏光の方向と結晶方位との関係により反射の強度が大きく変化することを明らかにした。また、表面構造の観察から得られた結晶配向を仮定した理論計算を行い、多結晶に分かれたフォトニック結晶構造が直交偏光配置で観察される鱗片のステンドグラス状の模様を生み出していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the structural color of several butterflies and weevils species that utilize the photonic crystal structure for the coloration. In particular, the relation between the crystal orientation and the optical properties was investigated for the Emerald-patched Cattleheart butterfly. We found that the reflection from the photonic crystal domain largely changes depending on the crystal orientation and the polarization of the illuminating light. On the basis of the experimentally determined crystal orientation of the photonic crystal, polarization-dependent reflectance was theoretically calculated. From the agreement between the calculation and the observation, we concluded that the separated domains with different in-plane crystal orientations cause the tessellated pattern of the scale that is observed under a crossed polarizer and analyzer.

研究分野：光物理学

キーワード：フォトニック結晶 構造色

1. 研究開始当初の背景

昆虫や鳥など、さまざまな生物が光の波長サイズの微細構造を利用して鮮やかな色を生み出している。このような色は色素による色と区別して構造色と呼ばれている。発色の原因となる微細構造には、多層膜構造を代表例としてさまざまな形状がこれまでに見つかった。本研究ではその中で三次元的に周期性を持つ構造(フォトニック結晶構造)を利用した生物の構造色に注目して研究を行った。

フォトニック結晶は光が存在できない周波数領域(フォトニックバンドギャップ)を持つことがある。その周波数領域に含まれる振動数の光は、結晶内部には存在できないために強く反射される。そのため構造色が生み出される。これまで、昆虫ではチョウやゾウムシの仲間にフォトニック結晶構造が見つかった。例えば、中米に生息するマエモンジャコウアゲハ(*P. sesostris*)では、前翅の緑色部分の鱗粉にフォトニック結晶が含まれている。鱗粉の断面を走査型の電子顕微鏡で観察すると、フォトニック結晶は鱗粉下部の複雑な網目構造として確認できる。興味深いのは、網の目模様は断面の全体に渡って一様ではなく、ところどころでパターンが不連続に変化することである。このことは、フォトニック結晶が単結晶ではなく多結晶ドメインに分かれていることを意味する。

フォトニック結晶のバンドギャップの周波数は光の伝播方向によって、すなわち結晶の向きによって、異なる。したがって、多結晶に分かれた鱗粉は、結晶ドメインが異なる色を持ちモザイク状の模様として見えることが期待される。ところが、このマエモンジャコウアゲハの鱗粉を光学顕微鏡で観察すると、予想とは反して一様な緑色に見えることがわかった(入射光の偏光と反射光の偏光が平行の場合)。このことは、一見すると電子顕微鏡の断面構造の観察結果と矛盾するように思える。

この疑問に答えるため、多結晶ドメインに分かれたフォトニック結晶の配向は完全にランダムではなく、発色に最も大きな影響を与える鱗粉に垂直な方向については、同じ結晶方位がむいていることが報告されてきた。一方、このチョウの鱗粉は、特異な偏光特性を持つことが知られている。照明光の偏光方向と観察する光の偏光方向を直交させると、鱗粉はステンドグラスのようにドメイン構造がはっきりと観察されるのである。このような偏光特性が、フォトニック結晶の配向とどのような関係があるのかこれまで明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

本研究ではマエモンジャコウアゲハやゾウムシが持つフォトニック結晶構造を研究対象とし、結晶配向と光学特性の関係を明らかにすることを目的として行った。また、フ

ォトニック構造を持つ他の生物や人工物質にも注目し、関連する光学現象を明らかにすることを第二の目的とした。

3. 研究の方法

微細構造を観察するために走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi S-4800)と透過型電子顕微鏡(TEM, Hitachi H-7650)を用いた。SEM観察の前には試料の導電性を高めるため、Osコーター(Meiwaforsis, Neoc Pro)を用いてOsを数nmコートした。TEM観察の試料作成は通常行われている方法を適用した。鱗粉をエタノールで脱水した後、エポキシ樹脂に包埋し、ウルトラミクロームを用いて70nm程度に厚さに超薄切した。また、ゾウムシの研究においては、フォトニック結晶部分を露出させるため、収束イオンビーム(FIB)による試料加工が可能な観察装置FIB-SEM(FEI, Helios NanoLab 600i)を用いた。加工の際のイオンビームの電流値は33pAであった。

フォトニック結晶の偏光特性を明らかにするために、光学顕微鏡(Olympus BX51)を用いた観察を行った。顕微鏡には偏光特性を調べるためにポラライザとアナライザが入っており、落射照明光を直線偏光させることができる。また、試料を回転させるための回転ステージが装着されている。この装置を用いて、鱗粉を回転させながら、すなわち入射する光の偏光方向を変えながら観察を行った。また、顕微鏡観察を行ったのと同じ鱗粉において、電子顕微鏡を用いて表面微細構造を観察し、微細構造の向きと偏光方向の関係を調べた。

有限サイズのフォトニック結晶が持つ反射率を計算するために、厳密結合波解析法を用いた。またフォトニックバンド構造の計算には平面波展開法を用いた。これらの計算には自作したコードと市販のソフトの両方を用いた。両者の計算結果が一致することを確かめつつ、扱いやすい方法を用いて計算を行った。また3Dプリンターを用いて微細構造のモデルを製作し構造の特徴を調べた。

4. 研究成果

まず、マエモンジャコウアゲハの鱗粉が持つ偏光特性について詳しく調べた。光学顕微鏡の落射照明配置において、入射光と観察光の偏光を直交させたまま、回転ステージに載

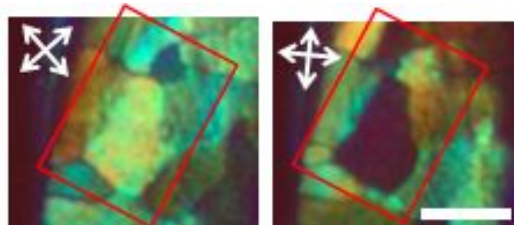


図1 マエモンジャコウアゲハの鱗粉。フォトニック結晶ドメインの明るさの入射偏光方向依存性を示す。白矢印が偏光方向。赤枠は図2で観察された領域を示す。白線10 μ m

せた鱗粉を少しずつ回転させて観察をおこなった。試料の回転により、入射偏光を結晶構造に対して変化する。観察の結果、結晶ドメインの明るさ（反射強度の強さ）は、入射偏光によって大きく変化することが分かった。図1は中央付近にあるフォトニック結晶ドメインが、最も明るく見える偏光方向と最も暗く見える偏光方向での写真である。二つの場合では入射偏光が45度異なっていることが分かった。特定のドメインに注目して観察すると、反射の明暗は入射偏光の角度に関しておよそ90度周期で変化する様子が観察された。複数のドメインを比較すると、もっとも暗くなる（あるいは明るくなる）偏光の向きは、ドメインによって異なっているが、明暗の角度による明るさ変化の周期は共通であることが分かった。また、照明光と観察光の偏光が平行な配置においては、回転による明るさの変動は強くは観察されず、およそ明るいままだった。

次に電子顕微鏡を用いて、光学顕微鏡で観察したドメインの微細構造を観察した。このチョウの鱗粉にはフォトニック結晶の上部に八ニカムと呼ばれる鱗粉構造がある。この部分はフォトニック結晶表面を観察する障害になるため、グラスピペットや細い針を用いて取り除いた。図2に露出したフォトニック結晶表面の電子顕微鏡写真を示す。全体に複雑な網の目構造が観察されている。これまでの研究によりこの網目構造はジャイロイド型のネットワーク構造であることが分かっている。このことに基づいて構造解析を進めた結果、露出した結晶構造は(110)面であることが分かった。(110)面は、(100)や(111)面と比較すると、クチクラのネットワークを貫通する穴が見えないことが特徴である。この特徴が電子顕微鏡画像にみられるため、 $\langle 110 \rangle$ 方向が鱗粉の垂直の面に向いていることが確かめられた。

図1の赤枠は図2左に示す領域と対応している。光学顕微鏡で得られたステンドグラス

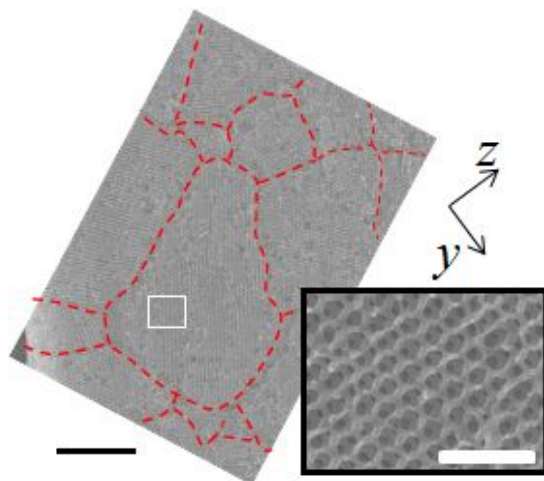


図2 鱗粉のフォトニック結晶表面のSEM写真。左の赤点線はドメイン境界を示す。右の黒枠は左の白枠の拡大図である。黒線5 μm 、白線1 μm

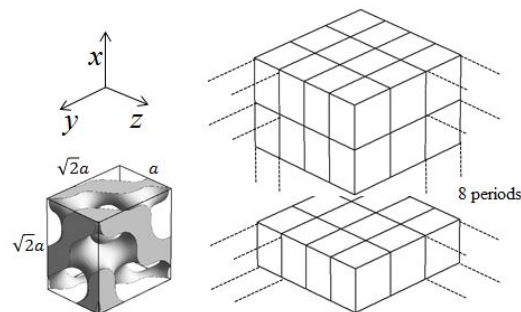


図3 厳密結合波解析に用いたモデル構造。ジャイロイド型のネットワーク構造を仮定している。クチクラの屈折率を1.5として計算を行った。

状の模様と電子顕微鏡写真を比較すると、色模様のパターンがフォトニック結晶ドメインのパターンとよく一致している。ステンドグラス状の模様の原因が多結晶構造にあることは、これまで暗に仮定されてきた。しかし、直接的な証拠はこれまで報告されておらず、本実験によって初めて確かめられた。

鱗粉のフォトニック結晶構造の配向を表現するには、立方晶であるジャイロイド構造の辺に沿った直交座標系は必ずしも便利ではない。そこで、y軸にそって45度回転させた座標系を定義した。この座標系では[110]方向がx軸方向を向いている。以下では、この座標系を使って、表面に露出した結晶の向きを表現する。

図1の光学顕微鏡像と図2右に示す表面構造を詳しく比較すると、結晶ドメインが明るく見えるのは入射偏光がy軸あるいはz軸に平行な場合であることがわかる。また、入射偏光がこれらの軸から45度傾いているときにはドメインは暗く観察される。

この偏光特性を理論的に確かめるために図3に示すジャイロイド構造のモデルについて厳密結合波解析を用いて反射率を計算した。この構造は前述の座標系を適用し、その繰り返し構造を示したものである。xとz軸には立方晶の格子定数を $a=300\text{nm}$ としたとき、

$2a$ の繰り返し周期を持つ。厚さ方向(x方向)には電子顕微鏡観察の結果と矛盾しないように8層の繰り返しを仮定した。鱗粉の材質であるクチクラの屈折は1.55であると仮定した。また、ジャイロイド構造におけるクチクラの充填率はおよそ40%である。反射率計算は入射偏光がy軸に向いている場合とz軸に向いている二つの場合において、反射光の偏光がy軸とz軸に沿っている二つの偏光の振幅反射率を位相を含めて計算した。このことにより、入射偏光がy軸とz軸の間の任意の角度を向いている場合において、偏光が回転して反射される強度（直交偏光配置）と回転しないで反射される強度（平行偏光配置）を計算することができる。

反射率計算の結果を図4に示す。入射偏光とy軸となす角度が0、15、30、45度の四つの場合を示しており、反射光が直交している場合の結果である。反射スペクトルの強度が入射偏光に依存して大きく変化することが

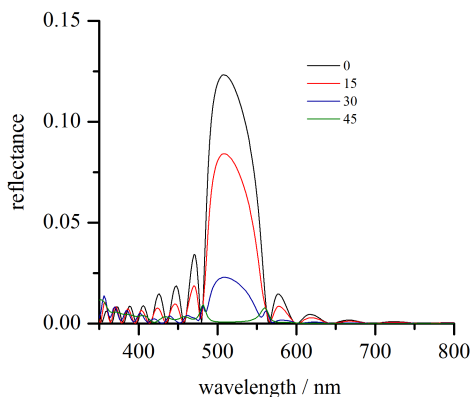


図 4 厳密結合波解析を用いたフォトニック結晶の反射率。

確認できる。入射偏光が y 軸に向いているとき(0度)の時には、反射スペクトルは500nm付近に明瞭なピークを持つ。一方、入射偏光が y 軸から45度の時には、反射バンドはほとんど消滅している。この強度の角度依存性は光学顕微鏡で観察された明暗の変化とよく一致しており、計算に仮定した結晶配向が妥当であることが理論的にも確かめられたことを意味する。

以上をまとめると、マエモンジャコウアゲハのフォトニック結晶は多結晶に分かれたドメイン構造を持っている。しかし、発色に重要な鱗粉の面に垂直な方向には $\langle 110 \rangle$ 方向が向いており、そのため、光学顕微鏡で観察したとき鱗粉の色は一樣に見える(平行偏光配置の場合)。一方、異なる結晶ドメインにおいては、鱗粉面内での結晶配向が異なっている。このため、直交偏光配置で観察したときには、ドメインに依存して反射光の強度が異なり、ステンドグラス状の様相が生み出される。このことは、断面を観察したときには網目状のパターンが不連続に変化して観察されることと矛盾しない。

生物の発生過程において、フォトニック結晶構造が形成されるときには何らかの意味では自己組織化的に作られるはずである。その際、結晶の成長核が複数あれば、必然的に多結晶のドメインがつくられる。本研究によって明らかになった配向特性は、核が複数個ありながら鱗粉面に垂直な方向に関しては、何らかの配向制御機構があることを示唆している。

本研究では、ここまで詳しく記述したマエモンジャコウアゲハだけでなく、いくつかの種類のゾウムシにおいてもフォトニック結晶構造を観察した。特に三次元的な構造を解明するため、FIB-SEMを用いて、少しずつ表面を削り、そのたびにSEM観察を行った(スライス&ビュー観察)。その結果が、これまで提案されているダイヤモンド型のネットワーク構造と矛盾しないかどうかを詳しく解析している。その他、コロイド粒子によってつくられたフォトニック結晶構造とアモルファス凝集体の発色現象について、実験的・理論的な研究を行い研究成果として発表

した。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計5件)

S. Yoshioka, B. Matsuhana, H. Fujita, Polarization-dependent tessellated pattern of the wing scale of the *Parides sesostris* butterfly, *Materials Today: Proceedings*, 査読有, 1S, 2014, 186-192. DOI: 10.1016/j.matpr.2014.09.022

S. Yoshioka and Y. Takeoka, Production of colourful pigments using amorphous arrays of silica particles, *ChemPhysChem*, 査読有, 15, 2014, 2209-2215. DOI: 10.1002/cphc.201402095

M. Teshima, T. Seki, R. Kawano, S. Takeuchi, S. Yoshioka, Y. Takeoka, Preparation of Structurally Colored, Monodisperse Spherical Assemblies Composed of Black and White Colloidal Particles using a Micro Flow-Focusing Device, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, 3, 2015, 769-777. DOI: dx.doi.org/10.1039/C4TC01929F

吉岡伸也、多様な微細構造を利用する自然界の構造色、*日本材料科学会誌 材料の科学と工学*、査読有、52巻、2015、56-59。

吉岡伸也、生物が持つ多層膜構造と構造色、*色材協会誌*、査読有、89巻、2016、54-58。

〔学会発表〕(計6件)

吉岡伸也、チョウの翅のフォトニック結晶が示す偏光特性、*日本物理学会秋季大会*、2014年9月7日、中部大学(春日井市)

吉岡伸也、蝶の鱗粉のジャイロイド構造：配向特性と偏光特性、*第63回高分子討論会*、2014年9月25日、長崎大学(長崎市)

S. Yoshioka, Structural and optical analysis of the photonic crystal in *Parides sesostris* wing scales, *Living Light: Uniting biology and photonics -- A memorial meeting in honour of Prof Jean-Pol Vigneron*, 2014 April 11, University of Namur(Namur, Belgium)

吉岡伸也、生物の構造色とその光学効果、*生物物理学会第53回年会*、2015年9月13日、金沢大学(金沢市)

吉岡伸也、昆虫の表面構造における「良い加減さ」、*新学術領域 生物規範工学 /*

JAMSTEC 公開ジョイントシンポジウム、2016
年3月4日、沖縄県市町村自治会館(沖縄市)

吉岡伸也、生物が持つ微細構造と多彩な光学現象、第4回メゾスコピック研究会「メゾスコピック構造に由来するユニークな光学特性」、2016年11月30日、東京理科大学 神楽坂キャンパス(東京)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡伸也 (YOSHIOKA, Shinya)
東京理科大学・理工学部・准教授
研究者番号：90324863