

# Application News

## No. A553

光吸收分析

### 使用仿生学 (Biomimetics) 对具有结构色的光子学材料进行的评估

颜色具有两种类型，一种通过吸收色素等特定的色彩，反射 / 散射其他颜色来发现颜色，另一种通过精细的结构来发现颜色（结构色）。大自然中有许多生物会产生这种结构色，它们都具有鲜艳的色彩，如闪蝶、孔雀和吉丁虫等。作为模仿上述生物所具有的功能和结构，进行技术开发和制造的领域，Biomimetics（仿生学）备受瞩目。

Application News No. A502 中确认了模拟闪蝶翅膀中的结构产生的多层膜的干涉该多层膜而产生的结构色 1)。另一方面，在一部分小鸟羽毛中见到的鲜艳颜色也属于结构色，例如，据说孔雀羽毛的结构色例是来源于黑色素颗粒的序列 2)。千叶大学大学院工学研究院共生应用化学课程的桑折道济副教授在聚苯乙烯 (PSt) 粒子表面覆盖与黑色素类似的聚多巴胺 (PDA) 制作了黑色素模拟粒子 (PSt@PDA 粒子)，并通过控制该黑色素模拟粒子的大小、黑度、折射率以及序列成功的发现了可视性较高的结构色 3)。

本次我们得到了桑折道济副教授的帮助，对具有结构色的光子学材料进行了测量，并在此向大家介绍。

K. Sobue, R. Fuji

#### ■ 样本的光谱 / 颜色值测量

从正面拍摄的样本例子如图 1 所示。左侧由 PSt 单粒子形成，越靠近下侧，PSt 粒子的直径越小。中央为在 PSt 粒子上薄薄地涂有一层 PDA 的样本 (Iridescent)，右侧为厚厚地涂有一层 PDA 的样本 (Non-Iridescent)。如果 PSt 粒子的直径和 PDA 的涂层厚度发生变化，则观察到的颜色会出现差异。倾斜拍摄的样本例子如图 2 所示。样本的色调随观察角度的不同而变化。黑色素模拟粒子的示意图如图 3 所示。

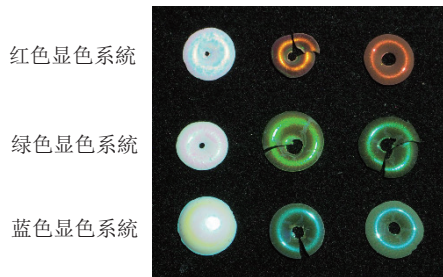


图1 从正面拍摄的样本例

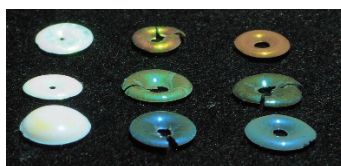


图2 倾斜拍摄的样本例

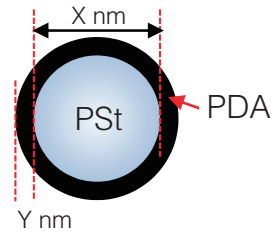


图3 黑色素模拟粒子的示意图  
X: PSt 粒子的直径、Y: PDA 的厚度

设置在可变角绝对反射装置上的 SolidSpec-3700DUV 在样品室内的情况如图 4 所示。使用可变角绝对反射测量装置，使得在测量时照射到样品的入射光的角度可以尽心调节。此外，可变角绝对反射测量装置的详细信息请参考应用程序新闻 No. A390、A394。对样本进行如图 4 所示的设置，并根据表 1 的条件实施了测量。通过使用 SolidSpec-3700DUV 附带的罩子 (mask)，使光束直径聚为 1 mm，在 5、12、30、45 度的入射角度下进行了测量。

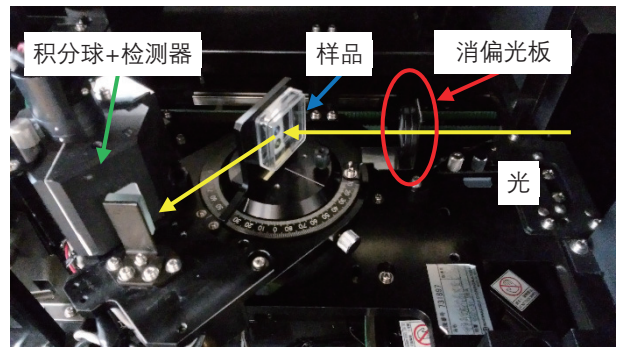


图4 设置在可变角绝对反射测量装置上的 SolidSpec-3700DUV 在资料室中的情况

表 1 测量条件

使用装置	: SolidSpec-3700DUV、可变角绝对反射装置、水晶消偏光板*1
测量波长范围	: 380 nm~780 nm
扫描速度	: 低速
采样间隔	: 1.0 nm
测光值	: 反射率*2
狭缝宽度	: 5 nm 光束光阑罩 φ1

\*1: 西格玛机制 DEQ-20P。产生模拟非偏振光。

\*2: 由于是球形样本，可认为反射率未得到正确测量，因此纵轴采用了参考值的 a.u. (任意单位: 并非绝对值, 而是用于比较的单位)。

PSt 粒子的直径相同，仅改变 PDA 涂层厚度时的反射光谱（入射角  $5^\circ$ ）如图 5 所示。可以看出，随着 PDA 厚度的变大，会出现 RedShift 现象。使用市售的彩色软件绘制根据光谱计算的颜色值的结果如图 6 所示。可预计随着 PDA 厚度的变大，颜色会逐渐由蓝色变为绿色、黄色。

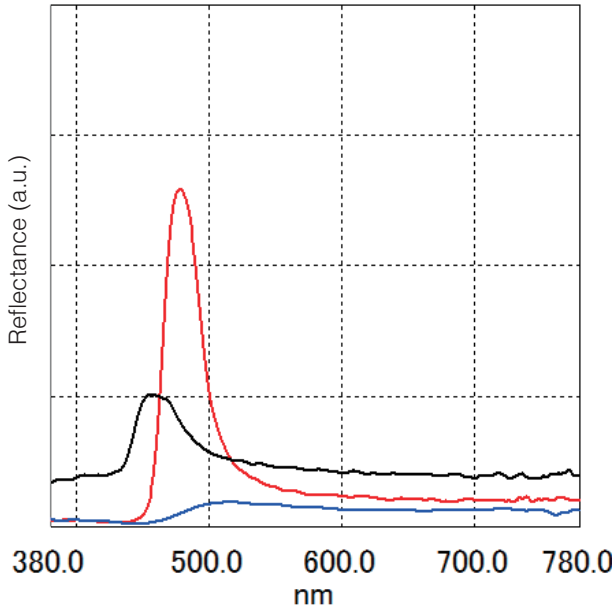


图 5 蓝色显色的反射光谱（入射角  $5^\circ$ ）  
黑色：PSt 单粒子、红色：薄 PDA 涂层（Iridescent）、  
蓝色：厚 PDA 涂层（Non-Iridescent）

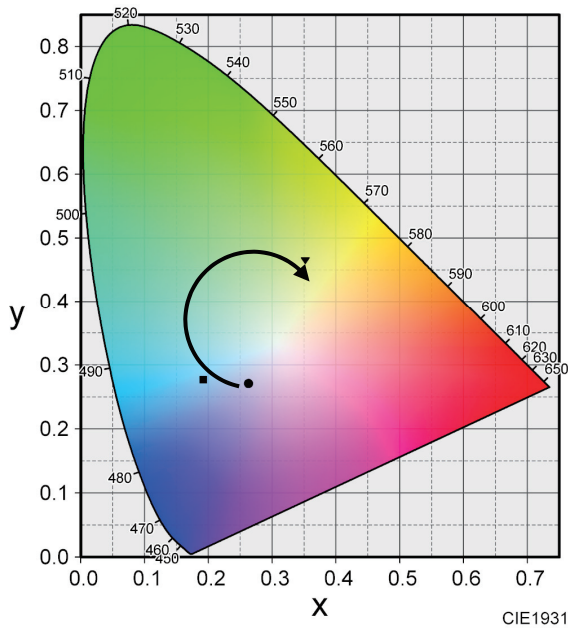


图 6 蓝色显色的颜色值  
圆形：PSt 单粒子、四角形：薄 PDA 涂层（Iridescent）、  
倒三角形：厚 PDA 涂层（Non-Iridescent）

仅改变 PSt 粒子直径时的反射光谱（入射角  $5^\circ$ ）如图 7 所示。可以看出，随着 PSt 粒子直径的变大，会出现 RedShift 现象。此外，在各 PSt 粒子上薄薄地涂上一层 PDA 时的反射光谱（入射角  $5^\circ$ ）如图 8 所示。与上述现象相同，同样可确认 RedShift 现象的发生。

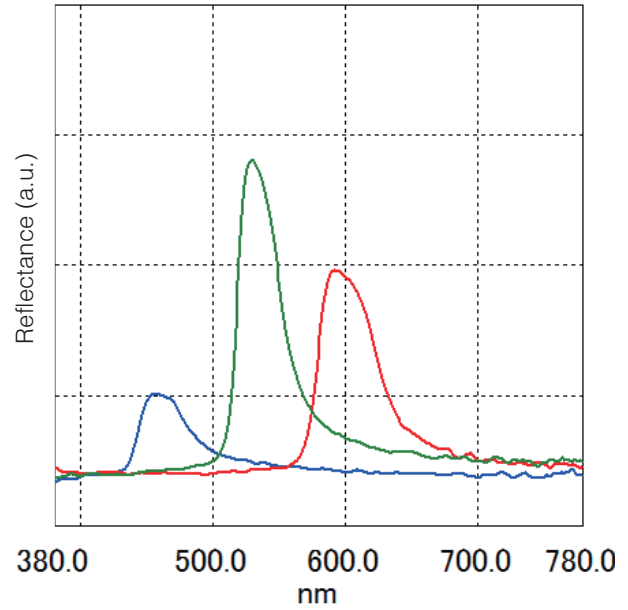


图 7 不同直径的 PSt 粒子的反射光谱（入射角  $5^\circ$ ）  
蓝色：蓝色显色（PSt 单粒子）、绿色：绿色显色（PSt 单粒子）、  
红色：红色显色（PSt 单粒子）

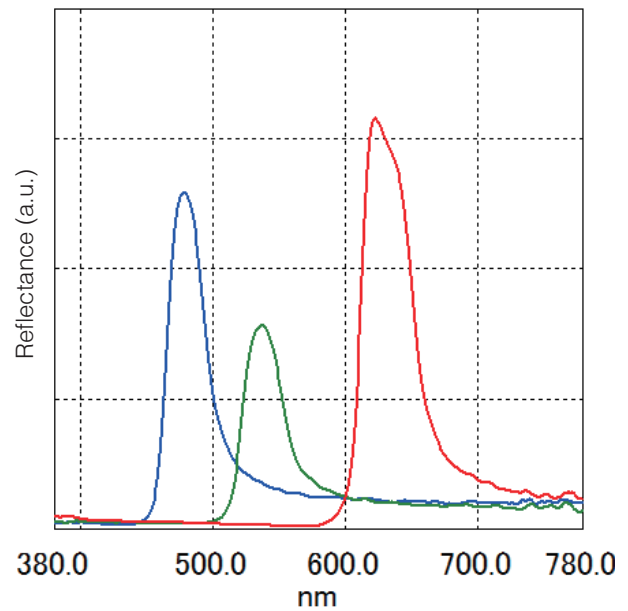


图 8 薄薄地涂有一层 PDA 的 PSt@PDA 粒子的反射光谱（入射角  $5^\circ$ ）  
蓝色：蓝色显色（PSt@PDA 粒子 Iridescent）、  
绿色：绿色显色（PSt@PDA 粒子 Iridescent）、  
红色：红色显色（PSt@PDA 粒子 Iridescent）

使用市售的彩色软件绘制根据图 7、8 的光谱计算的颜色值的结果如图 9 所示。可以看出，在 PSt 粒子上薄薄地涂有一层 PDA 的样本显示出更为明亮的色调。此外，颜色值和峰值波长的结果如表 2 所示。

薄薄地涂有一层 PDA 的 PSt@PDA 粒子的光入射角差异的反射光谱如图 10~12 所示。可以确认，无论哪个样本，在角度变大后均有 BlueShift。我们认为这是由 Bragg 反射中的入射角的不同所导致的。

表 2 各颜色值和峰值波长 (入射角 5°)

样品	x	y	Peak (nm)
蓝色显色 (PSt 单粒子)	0.263	0.271	454
蓝色显色 (PSt @PDA 粒子 Iridescent)	0.192	0.277	478
蓝色显色 (PSt @PDA 粒子 Non-Iridescent)	0.352	0.466	517
绿色显色 (PSt 单粒子)	0.304	0.508	530
红色显色 (PSt 单粒子)	0.447	0.359	593
绿色显色 (PSt @PDA 粒子 Iridescent)	0.323	0.612	536
红色显色 (PSt @PDA 粒子 Iridescent)	0.647	0.298	624

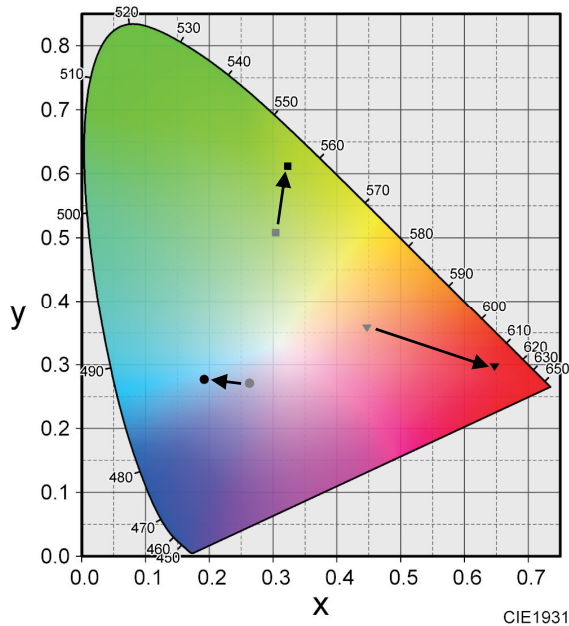


图 9 PSt 单粒子和 PSt@PDA 粒子 (Iridescent) 的颜色值变化  
灰色: PSt 单粒子、黑色: PSt@PDA 粒子

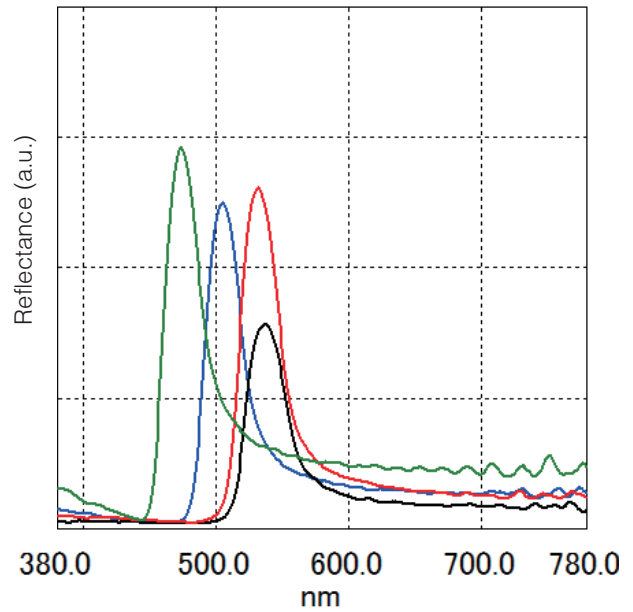


图 11 绿色显色 (PSt@PDA 粒子 Iridescent) 的反射光谱  
黑色: 5度、红色: 12度、蓝色: 30度、绿色: 45度

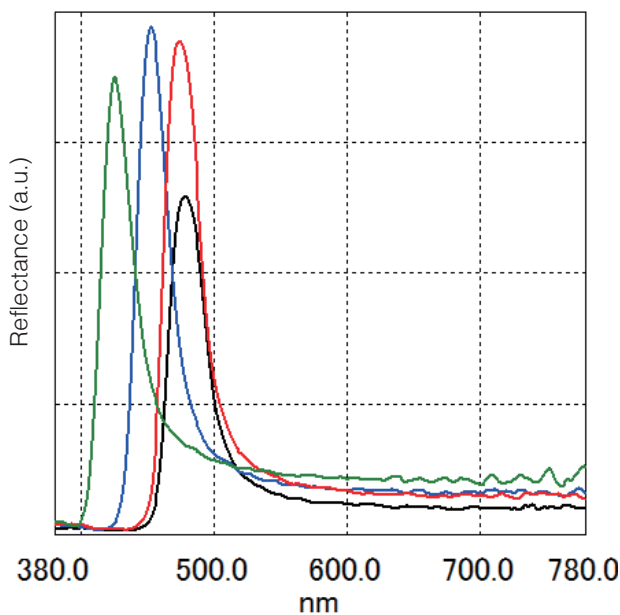


图 10 蓝色显色 (PSt@PDA 粒子 Iridescent) 的反射光谱  
黑色: 5度、红色: 12度、蓝色: 30度、绿色: 45度

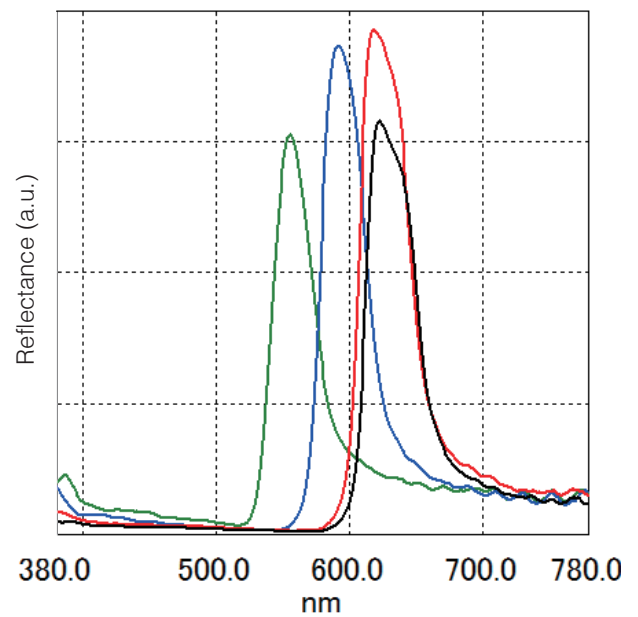


图 12 红色显色 (PSt@PDA 粒子 Iridescent) 的反射光谱  
黑色: 5度、红色: 12度、蓝色: 30度、绿色: 45度

## ■ 粒子序列的观察

激光显微镜 (LSM) 和扫描探针显微镜 (SPM) 高精度结合而成的显微镜—纳米搜索显微镜 SFT-4500 的外观如图 13 所示。通过光学显微镜和激光显微镜确定观察位置, 然后通过探针显微镜观察了绿色显色粒子的序列。2D 高度图像如图 14~16 所示。扫描范围为  $5.00\ \mu\text{m} \times 5.00\ \mu\text{m}$ 、图像的 z 尺为 300 nm。根据图 14~15, 可确认 PSt 单粒子和薄涂 PDA 涂层的样本有规则的排列 (Colloidal crystal), 根据图 16, 可确认厚涂 PDA 涂层的样本的序列无规则 (Amorphous structure)。根据上述序列的不同, 可认为样本的结构色的角度依赖性以及反射率均有不同。



图 13 SFT-4500 的外观图

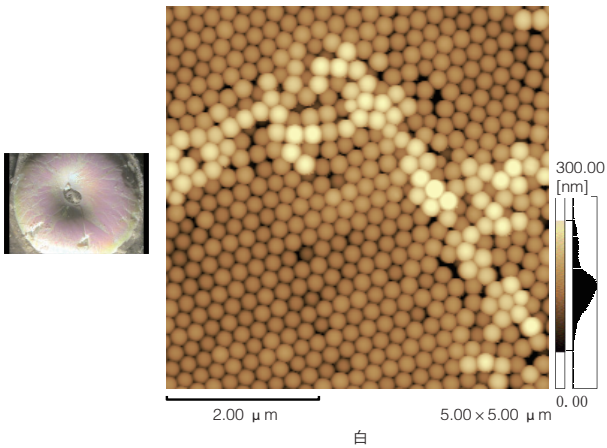


图 14 绿色显色 (PSt 单粒子) 的序列状态

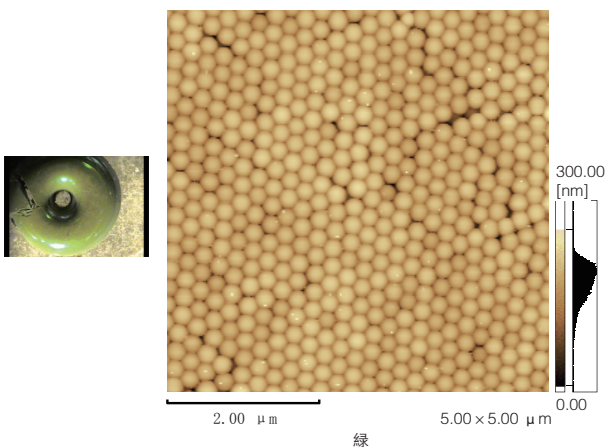


图 15 绿色显色 (PSt@PDA 粒子 Iridescent) 的序列状态

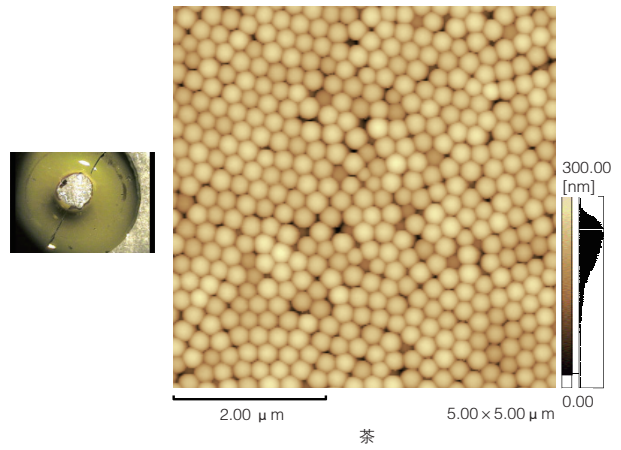


图 16 绿色显色 (PSt@PDA 粒子 Non-Iridescent) 的序列状态

## ■ 总结

我们使用分光光度计和纳米搜索显微镜对具有结构色的光子学材料进行了评估观察。通过使用分光光度计, 确认了反射光谱中的峰值波长会因 PSt 粒子的直径大小和 PDA 涂层厚度的不同而出现 shift。此外, 还确认了反射光谱中的峰值波长会因光入射角度的改变而 shift。通过使用纳米搜索显微镜, 确认了粒子序列会随 PDA 厚度的变化而变化。

由于能通过控制黑色素模拟粒子的大小、黑度、折射率及序列来改变结构色的色调和角度依赖性, 因此可期待由此开发出新的显色油墨材料。由此, 通过 Biomimetics 能创造出高效环保的材料, 该领域的未来值得期待。

< 鸣谢 >

千叶大学大学院工学研究院 共生应用化学课程 桑折道济 副教授提供了本次测量所需的样本和 Biomimetics 相关的知识。在此致以最诚挚的感谢。

参考文献

- 1) 岛津制作所株式会社官网主页  
生物模拟学带来的新世界  
[http://www.shimadzu.co.jp/csr/2016\\_f1.html](http://www.shimadzu.co.jp/csr/2016_f1.html)
- 2) Yoshioka, S. & Kinoshita S, Effect of Macroscopic Structure in Iridescent Color of the Peacock Feathers, Forma, 17, 169( 2002 )
- 3) Kawamura, A., Kohri, M., Morimoto, G., Nannichi, Y., Taniguchi, T. & Kishikawa, K. Full-Color Biomimetics Photonic Materials with Iridescent and Non-Iridescent Structural Colors, Sci. Rep. 6, 33984 ( 2016 )



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2017 年 9 月