

最密充填型コロイド結晶を鋳型に用いた構造色ゲル

横浜国立大学大学院 工学研究院 機能の創生部門

竹岡敬和・渡邊正義

要旨 粒径の揃ったシリカ微粒子からなる最密充填型コロイド結晶を鋳型として温度応答性ゲルを調製した。得られたゲルは、速い膨潤変化と可視光反射能を有するハイドロゲルとなることがわかった。

1. はじめに

自然界には、昆虫、魚、鳥のように鮮やかな色を示す生き物がいるが、それらの中には、色素を使わずに光の波長ほどの細かい規則構造によって特定の波長の光を反射、干渉させることで発色させているものが沢山いる¹⁾。特に、柔らかな表皮上や細胞中に微細構造を有するものは、その構造のわずかな変化を利用して迅速な体色の変化を実現させていることが知られている。また、人工のものにも構造色を示すものが多く見られる。例えば、石鹼液から作られるシャボン玉が、虹色に見えることは多くの人が知っているだろう。これは、薄い膜の表面、裏面で光が多数反射し、その反射光が互いに干渉するためである。珍しい物としては、単分散のポリスチレン微粒子やシリカ微粒子などを分散させたコロイド溶液も、ある条件を満たせば鮮やかな構造色を示す²⁾。しかし、シャボン玉やコロイド溶液は、いわゆる柔らかいものであるが、構造色を示す材料として取り扱うには不安定である。“ 槿花一日の栄え ”、もしくは、“ 佳人薄命 ” などの意味を示すことわざが世界に共通してあるように、人は栄華や美麗の儂さや衰え易さを感じている。それに対して、自然の理解に取り組んでいる科学者は、その美しさを半永久に保てないかということにも興味を持ってきた。

以上のような背景から、構造色が観測される壊れやすい構造を有する人工の材料を、より扱いやすくすることでいつまでもその美しさを保存しようとする試みが行われている。また、生物による構造色発現に対する興味から、その柔らかな構造に起因して構造色に変現を来す材料を対象とした研究も多く取り組まれている。特に、粒径のそろった微粒子が構築するコロイド結晶は、研究対象としての面白さと応用への多様性から最も注目されている系の一つであろう。

コロイド結晶とはナノメートルサイズの粒子からなる結晶のことを言う。ナノメートルサイズの粒子を思うがままに並べて保持する技術は、より多くの情報を刷り込むという観点からも重要である。しかし、我々人類がこれまでに確立してきた手にとれるほどの大き

なサイズのを並べる技術は、ナノスケールの世界に適用することは難しい。それは、大きなサイズのは重力支配の世界にあるのに対し、ナノ粒子は電磁力を基礎とした物質の表面に働く力に支配されているからだ。そのため、ナノ粒子の集合体は、我々の想像もしないような様相を示す。例えば、シリカのナノ粒子が数百万年の歳月をかけて秩序だった構造を形成したオパールは、その遊色効果から見る人を魅了する。このようなオパールの示す構造に基づく発色現象をソフトマテリアルであるゲルにも発現させようと言う試みがいくつかのグループで行われている^{3, 9)}。本稿では、最近多くの研究例が報告されているコロイド結晶のソフトマテリアル化を中心に紹介する。

2. コロイド結晶とは？

コロイド結晶には大きく分けて、非最密充填型²⁾と最密充填型^{10, 12)}とがある。本稿では、最密充填型コロイド結晶とそのソフトマテリアル化に関して説明したい。

最密充填型のコロイド結晶は、真球状のシリカ微粒子やポリスチレン微粒子が最も密に詰まるようになった構造であり、微粒子同士は接触している。シリカ微粒子がこのような最密充填状態を自然に形成したものが、先に述べたオパールである。人工的な調製の仕方はこの十年に非常に進歩し、用いる方法によって、多結晶状態^{8, 9, 12)}、単結晶状態^{9, 10)}、二次元構造、三次元構造など多岐に渡った結晶が得られている。その主な方法としては、大きく分けると、1) 粒子の沈降による積層を利用した方法と、2) 物理的な制限下において溶媒の流れを創り出し、粒子を集積する方法がある¹³⁾。沈降法の場合は、粒子直径、粒子と分散させた溶媒との比重差、温度、沈降後の核形成と成長、溶媒の蒸発速度など、結晶ができるまでに様々な要因が関与するため、最適条件を決めるのは簡単ではない。また、多くの場合が、得られた結晶は多結晶性となることも知られている。一方、物理的な制限下における溶媒の流れを利用する方法は、様々な工夫を凝らした方法が提案されているが、どの方法も沈降法と比べて、比較的単結晶性の結晶を短時間で成長させることができる。また、これまでは粒径が800nm以上の粒子に関しては、結晶前に沈降凝集してしまうため、単結晶性の結晶を調製することは困難であった。しかし、溶液に温度勾配などをつけることで対流を起こせば沈降が生じず、平らな基盤上に単結晶性のコロイド結晶が作成できることが報告されている¹⁴⁾。まだまだ発展途上ではあるが、このような構造の制御はルーチンワークでも可能となっており、調製に要する時間も数分で得られるものもある。人類のテクノロジーは、自然が数百万年かけて構築したものを、今では一日以内で作ることを可能にした。

3. コロイド結晶による光の散乱

次に、コロイド結晶が構造色を示すメカニズムについて簡単に紹介したい。

最密充填型コロイド結晶も電子顕微鏡写真や反射スペクトルより、面心立方構造を取っていることが分かっている¹⁰⁾。この結晶による可視光の散乱のメカニズムは、結晶によるX線の散乱の解析に適用できるブラッグの法則に従うことが報告されている^{10, 13)}。以下に最密充填型コロイド結晶の反射のメカニズムを定量化するための、理論を導くまでの過程を示す。

ブラッグの法則は、原子や分子からなる結晶によるX線、粒子線の回折が現れる方向をきめる条件の表現の1つで、W.L.ブラッグがX線について運動学的回折理論にもとづき与えた。結晶面に対して垂直な方向を基準に、ある角度 θ の方向から波長 λ の光を照射すると、結晶の格子間隔 d (結晶の空間格子のなかの一群の平行な格子面の間隔を d とし、この格子面群による反射波を考える)との間に(1)式が成り立つような条件が満たされれば、各格子面からの反射波が同位相になって強めあうので、図1aのように角度 θ の方向に回折が現れる。(1)式の m は定数である。

$$m\lambda = 2d\cos\theta \quad (1)$$

ブラッグ条件が満たされない場合には、格子面による反射は起こらない。

しかし、可視光による回折を考えた場合、その波長はコロイド結晶を形成する原子や分子のサイズと比べると数百倍の大きさである。このような場合には、物質の屈折率に関して考慮しなければならない。光は同じ物質の中では直進し、異なる物質に入ったときには曲がる性質を持っている。このように、光が異なる物質に入射したときに曲がる性質を「屈折」という。この屈折の度合いは物質によって異なり、それを数値で表したものが「屈折率」である。例えば、空気(屈折率 n_{air})中を直進してきた波長 λ_{air} の光が、結晶(屈折率 n_{cry})面に対して垂直な方向から角度 θ の方向より進入すると、その光は(2)式に示すように、それぞれの屈折率比に応じて進行方向が変化する(図1b)。

$$\sin\beta / \sin\theta = n_{\text{cry}} / n_{\text{air}} \quad (2)$$

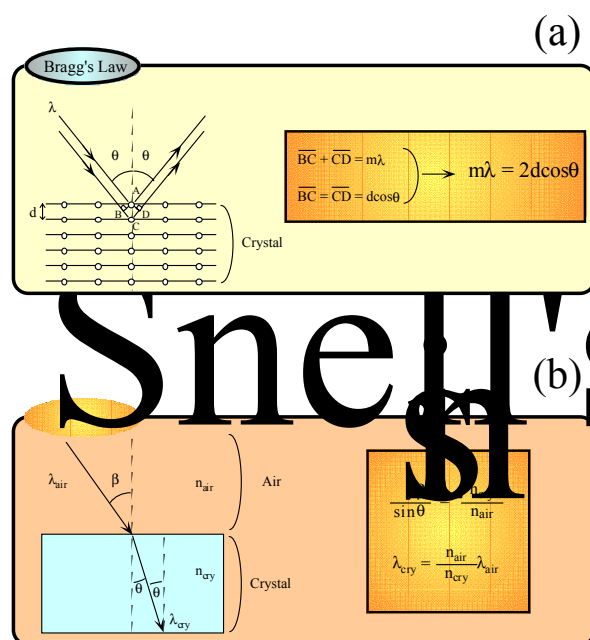


図1 ブラッグの条件(a)、および、スネルの条件(b)の説明図

これをスネルの法則という。

よって、コロイド結晶に光を照射した場合に観測される反射を考える場合は、以上のブラッグの法則とスネルの法則を考慮した次式により、解析できる。

$$\lambda = (2 n_a d / m) \cos \beta \quad (3)$$

ここで、 n_a はコロイド結晶の屈折率であり、各成分の屈折率と体積分率から求めることができる¹⁵⁾。(3)式より、コロイド結晶に対して白色光を照射すると、観測される反射光の色は、コロイド結晶を構築する材料の屈折率、結晶の格子定数、観測する方向によって変化することがわかる。

4 . ソフトマテリアルへ

非最密充填型コロイド結晶をソフトマテリアル化する試みはピッツバーグ大学の S. Asher らによって精力的に行われている³⁻⁵⁾。Asher らは、非最密充填型コロイド結晶の水溶液にアクリルアミド系モノマー、架橋剤、光反応型反応開始剤を溶かして、これらを重合することでハイドロゲルとし、その中にコロイド結晶を固定化することに成功した。固定化に用いるハイドロゲルに、特定のイオンと結合する官能基を有するモノマーを導入したり、グルコースと選択的に反応する酵素を包括させることで、検知したい化学物質（特定のイオンやグルコース）に応答して膨潤度を変化させるゲルが得られる。ゲルの膨潤度が変化すると、非最密充填型コロイド結晶の格子定数も変化するため、化学物質の種類や濃度に依存して色が変わるゲルとなることを見だし、様々な化学物質検知用センサーになることを示している。

このようなゲルは、物質の情報を可視化できる非常に興味深い材料であり、様々な応用にも適用できると考えられるが、その調整方法に多くの制限がある。例えば、イオン基を

有する化合物をゲルに導入することは簡単ではない。非最密充填型コロイド結晶にイオン成分を添加すると、コロイド粒子表面の電気二重層に影響を及ぼすため、

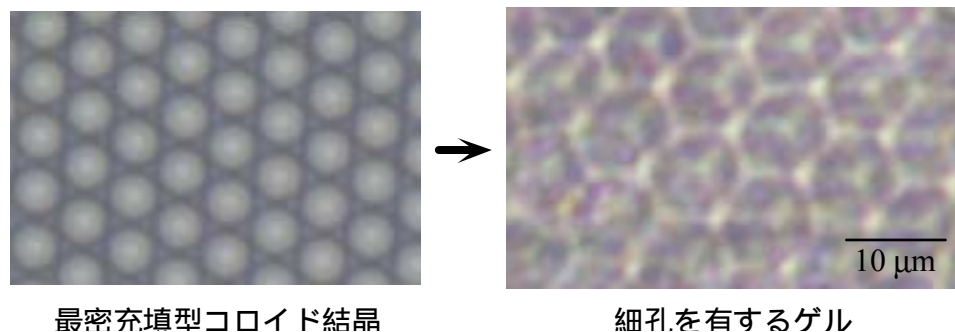


図2 最密充填型コロイド結晶とそれを鑄型に得られた細孔を有するゲル

結晶の格子定数も変化してしまうからだ。ゲルにイオン基を導入するには、重合後に加水分解や化学反応をさせる操作を加えなければならない。また、適用できるモノマーの濃度や反応条件も限られる。つまり、非最密充填型コロイド結晶相が安定に保たれる条件下でゲルを調製せねばならないことが、様々なゲルを調製する上での欠点である。

また、予め粒径の揃ったゲル微粒子を調整後、溶液中で秩序だった状態を作らせてから化学的に架橋すれば、オパール状のゲルが得られることが報告されている⁶⁾。ゲル微粒子は、様々な組成のものが乳化重合により調製する方法が確立されており、イオン基や他の官能基を組み込むことも可能である。ゲル微粒子どうしを繋ぐための官能基を表面に付けることさえできれば、様々なバリエーションのオパールゲルを調製できることが利点と考えられる。しかし、このゲルを調製するためには、多くのステップが必要であり、物作りに慣れていない人にとっては大きな壁を感じるだろう。

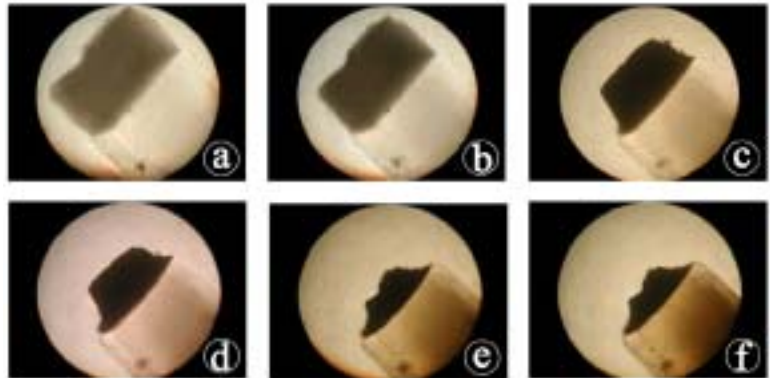


図3 ゲルの膨潤度の時間変化、20 から 40 へ温度ジャンプ後、a)0 s b)8 s c)12 s d)16 s e)20 s f)32s

我々は、より多岐に飛んだ材料を比較的簡単に構築する目的で、最密充填型シリカコロイド結晶を用いたソフトマテリアルの調製に取り組んできた^{8,9)}。具体的には、次のような手順を用いる。1) 最密充填型シリカコロイド結晶を作る。2) 結晶の隙間にゲルを調製するためのゲル化溶液を浸透し、重合することでゲルとする。3) ゲル中のシリカ成分を適当な方法にて溶解除去する。

以上の三つのステップを踏むことで、コロイド結晶のネガ構造が保持されたゲルが得られる(図2)。どれも非常に容易な操作であるため、合成を行ったことのない人でも簡単に作ることができる。また、最初の二つのステップは、様々な工夫を加えることで、得られるゲルに多様性をもたらすことができる。例えば、最初の結晶作りにおいては、多結晶状態のコロイド結晶を用いるとオパール状に輝き、単結晶を用いると単一色を呈する。用いるシリカ微粒子の大きさを変えれば、同じゲルを調製しても、異なる光学的物性を持つようになる。また、最密充填型シリカコロイド結晶は、比較的安定な構造であり、その隙間は、いわゆる容器として利用できる。よって、様々なモノマー種、濃度、溶媒、反応条件でも適用することが可能となる。

また、このゲルは、最密充填コロイド結晶を鋳型に用いているためゲル中の細孔は互いに連結している。その結果、外部刺激に対して極めて速い収縮応答を示す。溶媒を蓄えて

膨潤した状態から、収縮するような状態へ急激に変化させた場合の、収縮の動的変化を調べたところ、細孔の空いていない普通のゲルに比べて 1000 倍以上の速度で縮むことがわかった (図 3)。表面積の増大により内部の水の外への放出を容易にしたことが原因と考えられる。さらに、この膨潤・収縮過程にすばやくシンクロナイズして、構造色を変化させることも見出した。先に示したコロイド結晶からの光の反射のメカニズムを説いた(3)式に、ゲルの膨潤度変化を考慮すると次式が得られる。

$$\lambda = (2n_a' d / m)(D/D_0)\cos\beta \quad (4)$$

n_a' は膨潤度に依存した細孔を有するゲルの屈折率、 D/D_0 は、調整時のゲルの長さ(D_0)を基準にした場合の平衡膨潤度である。

我々の用いた方法は、これまでに報告されているような不安定な結晶構造の利用や合成上の複雑さがないため、様々な系の構築に適用することが可能である。この方法を用いれば、どのようなゲルでも調製できることから、光、電場、温度、化学物質など、様々な刺激に応答して、その膨潤度を変化させるゲルを調製することが出来る。また、このようなゲルは、光の伝搬を自由に制御することができる三次元フォトニック結晶などの光学素子としての応用も考えられる。

“柳に雪折れなし”ということわざがある。雪にあえば強い木は折れるが、弱い柳はかえって折れないという意味らしい。柔らかくしなやかなものは堅くて強いものにくらべて、かえって長持ちするということだ。ソフトマテリアルの科学の進歩が世の美しき物を半永久的に保存できるようにすることと役立つ物を作り上げることを可能にしよう。

引用文献

- 1) 特集「構造色とその応用」0 Plus E、23、2001
- 2) 大久保恒夫「美しいコロイドと界面の世界」、まつお出版、2001.
- 3) J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
- 4) J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher, *Anal. Chem.*, **70**, 780 (1998).
- 5) K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9534 (2000).
- 6) Z. Hu, X. Lu, J. Gao, *Adv. Mater.*, **13**, 1708 (2001).
- 7) J. D. Debord, L. A. Lyon, *J. phys. Chem.*, **104**, 6327 (2000).
- 8) Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir*, **18**, 5977 (2002).
- 9) Y. Takeoka, M. Watanabe, *Adv. Mater.*, in press.
- 10) V. L. Colvin, P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, *Chem. Mater.*, **11**, 2132 (1999).
- 11) H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vazquez, *Langmuir*, **13**, 6009 (1997).

- 1 2) L. N. Donselaar, A. Philipse, J. Suurmond, *Langmuir* **13**, 6018 (1997).
- 1 3) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000).
- 1 4) Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001).
- 1 5) H. Miguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. Lopez, H. M. Yates, M. E. Pemble, V. Fornes, A. Misfud, *Phys. Rev. B*, **59**, 1563 (1999).