

角度依存性のない構造発色材料

竹岡敬和（名古屋大学・大学院工学研究科・准教授）

1. はじめに

屈折率の異なる二種類以上の物質が可視光の波長ほどの微細構造を形成し、光と物質との波長に依存した相互作用（屈折、回折、散乱、干渉、反射など）の結果によって生じる色を構造色と呼ぶ。その発色メカニズムから、構造色は色褪せやエネルギー損失がない色であると考えられ、構造発色性材料は省エネルギーな反射型ディスプレイやセンサーなどへの利用も検討されている。しかし、構造発色性材料の多くは、その発色のメカニズムにブラッグ反射を利用した系であることから、見る角度によって色は変わってしまう。このような構造発色性材料を用いたディスプレイやセンサーの開発においては不都合になるので、研究代表者は微粒子のアモルファス集合体を用いて角度依存性のない構造色を示す材料の開発に取り組んできた。その基盤的技術を確立するために、1) 環境変化に応じて動的に応答する刺激応答性高分子ゲル微粒子の調製とその集合体の構造発色性の解明、および、2) 無機微粒子の集合構造と光学物性の相関を調べる上で、1) のようなゲル微粒子ではなく、電子顕微鏡にてその構造を調べることが可能なシリカ微粒子を利用した系、に取り組んだ。1) では、なぜ、ゲル微粒子の濃厚懸濁液が角度依存性のないフォトニックバンドギャップ(PBG)を示すのかを、角膜の透明性と関連づけて説明することを試みた。また、2) では、視認性の高い構造発色材料の調製が実現できた。

2. ゲル微粒子集合体の調製とその光学物性

我々の研究グループは、粒径の揃ったゲル微粒子の懸濁液が角度依存性の少ない構造色を示すことを実験的に明らかにしてきた¹。しかし、その理由については未解明のままであった。そこで、本年度は、ゲル微粒子の懸濁液から観測される構造色の角度依存性を、ゲル微粒子の濃度を変えて調べた。

図1に、ゲル微粒子の濃度を変えて測定した透過率の波長依存性を示す。紫外可視透過スペクトルによる観測からは、非常に希薄な濃度領域では、低波長側ほど光の透過率が急激に低くなることが見られた(図1 a)。しかし、ゲル微粒子の濃度が増えると、その透過

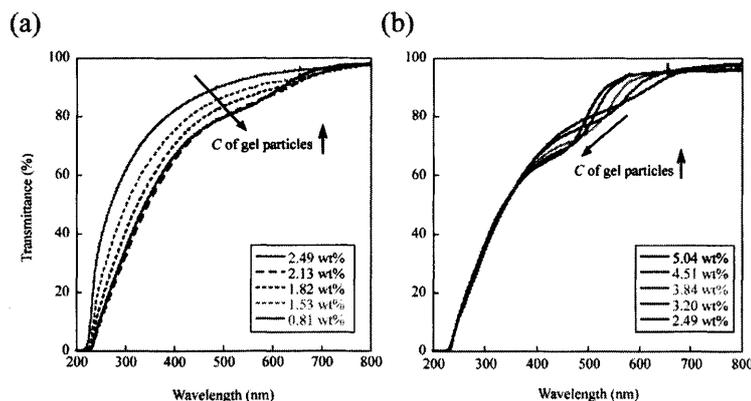


図1 ゲル微粒子(平均粒径 250nm)の懸濁水溶液の透過スペクトルをゲル微粒子の濃度を変えて測定

率の低下は増大し、見た目にも白濁が強くなる。この濃度域では、ゲル微粒子は独立した光の散乱体として振る舞うため、このような挙動が観測される。ところが、さらにゲル微粒子の濃度を上昇させると、ある濃度以上からは濁度の

低下と共に発色が観測されるようになる(図1 b)。例えば、このような濃度域の懸濁液を紫外可視透過スペクトル観測用の薄層セルに注入した直後では、角度依存性の低いうっすらとした色が観測される。透過スペクトルにはショルダー状に近いだらかな極小領域が見られ、サンプル面に垂直な位置から見て 40° まで観測角度を変化させても極小値の位置は変わらない。つまり、角度依存性のない構造色が観測される。

このことを説明するには、Benedek 博士が提唱し

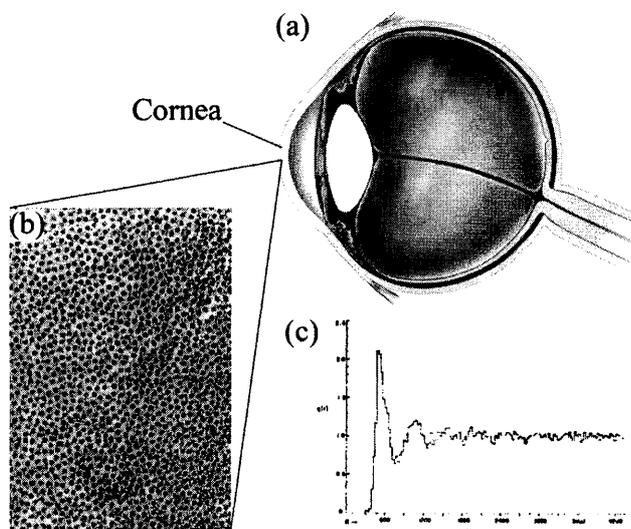


図2 (a) 人の眼球の断面構造、(b) 角膜の断面の透過型電子顕微鏡写真：黒く見える部分がコラーゲン繊維の断面(D. M. Maurice, *J. Physiol.*, 1957, 136, 263-286.)、(c) (b)の動径分布関数：コラーゲンファイバーはムコ多糖ゲル中でアモルファス集合体を形成している。

た人の角膜の透明性を説明する電磁理論が有効となることが分かってきた²。**Benedek** 博士は、角膜の研究を行う中、ナノ構造が特定の波長の光を建設的に散乱する条件にあることで、透明化することを証明している。以下に、その**Benedek** 博士の角膜の研究について紹介し、我々の系との関係について説明する。

目に光を取り入れる窓としての役割を果たす角膜は、ムコ多糖のゲルの中に、コラーゲンの繊維が短距離秩序を有する束状に配置された構造体である。コラーゲン繊維の直径は 26 nm で隣の繊維との間隔は約 50 nm ほどの距離を持って並んでいる (図 2 b)。このような構造の角膜が可視光を通す理由としては、可視光の波長に比べてコラーゲン繊維が十分に細いということと、コラーゲン繊維の屈折率は、その繊維が保持されているムコ多糖類からなるゲルの屈折率とあまり差がないために、感知できるほどの散乱が生じないのだろうと推測されていた。しかし、**Maurice** 博士は、実際の構成物の構造や屈折率を基に、角膜に配置された繊維を独立した散乱体として扱ったモデルに対して光を照射した場合、500 nm の波長を有する光は非干渉性の散乱によって実に 90%以上が透過できなくなるという理論的な計算結果を示した。そこで、**Benedek** 博士は、電子顕微鏡写真の通りに、繊維が短距離秩序のみを有する条件で配置されていても、各繊維によって散乱された光が干渉する結果、角膜は透明体になるという理論を提唱した²。そう確信させたのは、鮫の角膜ではコラーゲンの繊維が様々な方向を向いており、決して長距離秩序が存在するような構造ではないにも関わらず透明体であることを観測していたからである。このことから、**Benedek** 博士は、実験的および理論的研究結果から、散乱体としての繊維間に短距離秩序が存在すると、隣接する繊維によって散乱された光の波長の位相間に無視できない相関があるため、散乱強度の減少が生じ、透明になると結論づけた。また、**Benedek** 博士の理論によると、短距離秩序を有する系において、その屈折率の空間的変化像を 2 次元フーリエ変換したことで見積もられる最も大きなサイズの構成要素の約 2 倍の長さの波長に当たる光は強い干渉性散乱を起こすことも理論的に示している。

それでは、我々のゲル微粒子の系に話を戻そう。**Benedek** 博士の理論から考えると、ゲル微粒子の濃度が上昇することで互いに相互作用するようになり、ゲル微粒子間に短距離の秩序が生じているのだろう。十分に濃い濃度では、セルに入れて長時間放置しても、角度依存性の低い構造色を示し続け、懸濁液調

製後数年経ってもゲル微粒子の結晶化は見られない。ゲル微粒子の濃度上昇と共に懸濁液の粘度が大きく増大する領域では、ゲル微粒子の締める体積分率の上昇によってゲル微粒子同士が接触した状態になっていると考えている。剛体として振る舞う球状のコロイド微粒子懸濁液では、微粒子の体積分率が 0.53 以下では液体として振る舞うが、0.53 以上になると液体の粘度は急激に上昇し、0.58 ではガラス転移を示してアモルファス化することが知られている。一方、ゲル微粒子では、構造緩和時間が温度の変化に対して鈍感であることなど、ガラス化の挙動が剛体球コロイドの場合とは異なることが最近の研究によって分かってきたが、濃厚な液体では同様にアモルファス化するということである。

3. シリカ微粒子の集合構造とその光学物性との相関

電子顕微鏡などでその集合構造を観測できる微粒子を用いて、アモルファス集合体を調製することに取り組んだ。今回は、電解質を入れて電気二重層の拡散層を薄くし、微粒子の凝集を促進させる方法の結果について紹介する。得られた膜状のサンプルを電子顕微鏡で観測すると、確かに膜中で微粒子は乱れた配列をしており、その 2 次元高速フーリエ変換によるパワースペクトルには、一つのリング状のパターンが見られた。つまり、微粒子はアモルファス状の集合体を形成している。しかし、肉眼で見ると、用いた微粒子の粒径に応じた色は、うっすらと着いているが、ほぼ真っ白な膜であった。可視光領域全体に渡って光を散乱していることが原因である。膜厚が 1 mm 以上の場合、透過スペクトルでは、可視光の光をほとんど通さないため、擬ギャップ由来の極小領域が存在するかどうか確認できなかった。しかし、膜の厚さが薄い場合には構造色の視認性が向上することを見いだした。薄い膜では表面での単一散乱が主に生じ、擬ギャップが存在する波長領域の光を優先的に散乱するために、構造色として観測できるものの、厚い膜では全波長領域に渡って多重散乱の影響が大きくなるために白くなると考察している。そのため、この系で構造発色性の膜を作製するには、膜厚を正確に制御する必要があるので、大面積を有する膜を作製することは容易ではない。そこで、可視光領域全体に渡って光を吸収するカーボンブラック(CB)を添加することを試みた。その結果、適当な量の CB を添加すると、膜厚を制御しなくとも多重散乱が押さえられ、擬ギャップにおける散乱光の強度が際立ち、構造色が明確になることが分かった。

【参考文献】

- 1) Y. Takeoka, M. Honda, T. Seki, M. Ishii, H. Nakamura, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**, 982-986 (2009).
- 2) Benedek, G.B. *Applied Optics* **10**, 459-463 (1971).