

「構造色」のセンサーへの利用



菅野 憲, 遠田 浩司

1 はじめに

自然界には、タマムシやモルフォチョウなどのきらびやかな色彩を持つ昆虫が数多く存在する。また、見る角度に応じて虹のような色彩を放つ「遊色効果」を示す真珠やオパールなどといった準鉱物もある。身の回りでは、光学ディスクの表面や国産高級乗用車の塗装などの人工物にも構造色を見つけることができる。これらの色彩は、光の波長サイズの秩序だった微細構造から選択的に反射される光に基づく現象で、総じて「構造色」と呼ばれる。微細構造が崩れないかぎり色あせしないことから、構造色を利用することで色素や顔料よりも耐候性のある色材を作ることできる。ここでは、いくつかの構造発色性材料の性質とそれらのセンサーへの利用例について紹介する。

2 構造色の理論的背景

1964年、電子顕微鏡によるオパールの構造解析においてコロイド粒子 (colloidal particle : CP) の秩序だった並んだ構造が見いだされ¹⁾、このような構造は「オパール構造」や「コロイド結晶 (colloidal crystal : CC)」とよばれるようになった。また、CCは、屈折率が周期的に変化するナノ構造体であるフォトニック結晶として利用可能であると考えられ、以降、多くの研究者の興味を引きつけている。CCの選択的な光の反射は、スネルの法則とブラッグの法則を組み合わせた次式(1)で表現される²⁾。

$$2d(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2} = m\lambda \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 λ は選択的に反射される光の波長、 d は格子定数、 m はブラッグの反射の次数、 n_{eff} は平均の屈折率、 θ は光の入射角および反射角である。粒径のそろったCPの懸濁液を平滑な基板の上に垂らして溶媒を蒸発させると、多くの場合、基板面に対して平行な(111)面を有する面心立方格子構造のCCが得られるので、近接するCPの中心間距離(この場合、CPの粒径に一致)を D とすれば、式(1)は式(2)のように表される。

$$\sqrt{\frac{8}{3}} D(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2} = m\lambda \dots\dots\dots(2)$$

なお、平均屈折率 n_{eff} については、 n_p および n_m を CP

Structural Color for Chemical and Physical Sensors.

およびCPを取り巻く媒質(空気や溶媒)の屈折率、 V_p および V_m をCPおよびその媒質の体積分率とすれば、式(3)で定義される。

$$n_{\text{eff}}^2 = n_p^2 V_p + n_m^2 V_m \dots\dots\dots(3)$$

また、CCの粒子と間隙が逆転して粒子の部分が空孔となる「逆オパール」という興味深い構造 (inverse opal structure : IOS) も³⁾、上式で説明できる構造色を呈する。

3 刺激応答性構造発色性材料の構築とセンサーへの利用例

前段で示したように、何らかの外的要因でCCにおけるCP間距離 D の値が変化すれば、それは構造色を利用したセンサーとなりうる。しかしながら、CCのままでは外的要因により D 値を変化させるのは困難であるため、次のような操作が必要である。(i) CCの間隙に重合性モノマー溶液を含浸させたのちに共重合させ、CCを包埋した高分子ゲル(構造発色性高分子ゲル)を得る。IOS高分子ゲルであれば、(i)に続いて(ii) CCを溶出させる、という手順を踏めば得られる。CPがシリカやポリスチレンならば、それぞれフッ化水素酸やクロロホルムを用いて容易にCCを除去できる。得られた高分子ゲルが外部刺激に応じて膨潤・収縮すれば、それに伴って D 値に変化が生じて構造色は変化する(図1)。以上のようにして得られる刺激応答性構造発色性材料のセンサーへの利用例として、まず、物理センサーの例を紹介する。

3-1 物理センサー

Asherらは、ポリスチレン粒子のCCの間隙を N -ピロリドンおよびアクリルアミドの共重合体で充填して得られたフィルムを一軸方向に引っ張ったところ、極大反射光強度の波長が573 nmから538 nmへシフトしたことを報告した⁴⁾。また、下限臨界温度の32℃を越えると急速に水和分子を放出して収縮することが知られているポリ(N -イソプロピルアクリルアミド)を用いた構造発色性高分子ゲルが、温度センサーになり得ることも示している⁵⁾。アゾベンゼンもしくはスピロベンゾピランの発色団を高分子ゲルに共有結合させた構造発色性ゲルに紫外/可視光照射したところ、それらの発色団の光異性化に起因する高分子ゲルの体積変化に基づく構造色変化が観察された、との報告もある⁶⁾⁷⁾。電気的刺激にตอบสนองする材料としては、CCの間隙を液晶で充填した電場センサーや酸化還元活性なポリフェロセニルシランを用いた電気化学センサーが、磁気センサーとしては四酸化三鉄を用いたCPに基づく例などが報告されている^{8)~11)}。

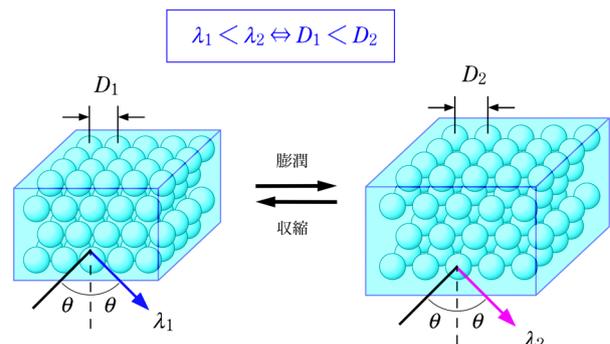


図1 構造発色性高分子ゲルを利用したセンサーの模式図

3.2 化学センサー

化学センサーの場合も、物理センサーと同様に、高分子ゲル部分に分子認識機構が組み込まれていることが多い。すなわち、分子認識に応じて高分子ゲルが膨潤・収縮することで構造色に変化する化学センサーとして、キナーゼ活性、グルコース、 Hg^{2+} 、イオン強度、湿度など、さまざまな化学種を標的としたものが報告されている²⁾。しかしながら、標的分子の多くは溶液中の溶質分子であるため、それらの標的分子が高分子ゲル部分に迅速に拡散できる環境であることが望ましい。ポーラスなIOS高分子ゲルならば刺激応答性の向上が期待できるため、IOS高分子ゲルを用いたpHやグルコースなどのセンサーも報告されている¹²⁾¹³⁾。

また、特定の化学種を捕捉して膨潤もしくは収縮するという機構を高分子ゲルに技巧的に取り入れた例を紹介したい。ポリマー鎖の一部に2-ニトロフェノールおよびクレアチンデイミナーゼを導入した高分子ゲルに、CCを包埋させる。クレアチンデイミナーゼは標的分子のクレアチンを加水分解して水酸化物イオンを産生する。この水酸化物イオンにより2-ニトロフェノールの水酸基は脱プロトン化され、ドナン効果により高分子ゲルが膨潤して構造色に変化するというものである¹⁴⁾。

4 角度依存性のない構造発色性材料

構造発色性ゲルを利用したセンサーの例をいくつか紹介したが、式(2)からも明らかなように構造色に角度依存性があり、センサーの実用化において大きな不都合となる。そこで本項では、角度依存性のない構造発色性材料を調製する手法について紹介する。

非イオン性の界面活性剤であるイタコン酸ドデシルグリセリル(DGI)分子は、水中で自己集散的に二重膜構造を形成する。DGIを含む水溶液にアクリルアミドを添加し、一定のせん断力でチューブに引き込んだのちに速やかにラジカル重合させれば、あたかもバウムクーヘンの断面のごとく同心円状にラメラ構造が配向したロッド状の高分子ゲルが得られる。このロッド状高分子ゲルの軸方向に垂直な平面上から反射光を観察すれば、角度に依存しない構造色を観察することができる¹⁵⁾。

一方、全く異なる手法により角度依存性のない構造発色性材料の開発に成功したグループもある。初段において構造色を有する例として挙げたオパールは、CPの配列構造に応じて、遊色効果を示すものと遊色効果を示さず白濁したものに分類される。後者は粒径のそろったCPによる短距離秩序を有しており、巨視的には無秩序に見えることが多い。このように短距離秩序を有するCPの集合体はコロイドアモルファス集合体(colloidal amorphous array: CAA)とよばれる。CAAはCCと比べて長距離秩序がないため、微粒子の並び方は等方的であるといえる。光が透けて見えるほど薄いCAAはわずかに構造色を呈するが、分厚いCAAは白く見える。この原因は光の多重散乱にあるという考えに基づき、可視光領域全体にわたって光を吸収するカーボンブラックを添加したところ、得られたCAAの構造色に角度依存性はないことが見いだされた¹⁶⁾。また、CPの間隙を高分子ゲルで充填してCPを選択的に除いた場合も、カーボンブラックが高分子ゲル中に維持されるために角度依存性のない構造色を呈し、温度センサーに応用可能であることが示されている¹⁶⁾。

5 おわりに

構造発色性材料は、色素にはない、色あせしにくいという大変魅力的な性質がある。刺激応答性構造発色性材料は、応力、温度、光、電気、磁気や、グルコース、クレアチニンといった生体分子のセンサーへの応用が可能である。また、角度依存性のない構造色を呈する高分子ゲルからCPを除去すればソフトマテリアルとなりうるため、ソフトな記憶媒体として物理センサーへ応用する、皮下埋め込み型の臨床検査ツールとして化学センサーへ応用する、などといった展望も考えられる。残念ながら、現在、実用例として広く知られているのは色材としての応用例のみであり、構造発色性材料がセンサーとして我々の生活に深く浸透するほど高度に実用化できているとはいいがたいが、今後の発展に期待したい。

文 献

- 1) J. V. Sanders : *Nature*, **204**, 1151 (1964).
- 2) C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3318 (2014).
- 3) S. M. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin : *Adv. Mater.*, **12**, 1940 (2000).
- 4) S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu : *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4997 (1994).
- 5) J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher : *Science*, **274**, 959 (1996).
- 6) M. Kamenjicki, I. K. Lednev, A. Mikhonin, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher : *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 774 (2003).
- 7) M. K. Maurer, I. K. Lednev, S. A. Asher : *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1401 (2005).
- 8) K. Hwang, D. Kwak, C. Kang, D. Kim, Y. Ahn, Y. Kang : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6311 (2011).
- 9) D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 943 (2009).
- 10) J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, Y. Yin : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4342 (2007).
- 11) J. Ge, Y. Hu, Y. Yin : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7428 (2007).
- 12) Y.-J. Lee, P. V. Braun : *Adv. Mater.*, **15**, 563 (2003).
- 13) M. Honda, K. Kataoka, T. Seki, Y. Takeoka : *Langmuir*, **25**, 8349 (2009).
- 14) A. C. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. Shi, M. A. Virji, D. N. Finogold, S. A. Asher : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2971 (2004).
- 15) Md. A. Haque, K. Mito, T. Kurokawa, T. Nakajima, T. Nonoyama, M. Ilyas, J. P. Gong : *ACS Omega*, **3**, 55 (2018).
- 16) Y. Ohtsuka, T. Seki, Y. Takeoka : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 15368 (2015).



菅野 憲 (Akira Kanno)

富山大学学術研究部工学系 (〒930-8555 富山県富山市五福 3190)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了。博士(理学)。
《現在の研究テーマ》構造発色性ゲルを用いた生体分子センサーの開発。《主な著書》「発光の事典—基礎からイメージングまで—」(分担執筆)(朝倉書店)。「趣味」テニス、レトロゲーム。
E-mail : kanno@eng.u-toyama.ac.jp



遠田浩司 (Koji Tohda)

富山大学学術研究部工学系 (〒930-8555 富山県富山市五福3190)。慶應義塾大学大学院修了。工学博士。《現在の研究テーマ》近赤外線発光型ウェアラブルオプティカル血糖センサの開発。《主な著書》“先端の分析法—理工学からナノ・バイオまで” (分担執筆) (エヌ・ティー・エス)。
E-mail : tohda@eng.u-toyama.ac.jp