

昆虫の美しい構造色はコレステリック液晶

渡 辺 順 次

Beautiful Structural Colors in Beetles Based on Selective Reflection of Light from Cholesteric Helicoidal Structure

Junji WATANABE

In the biological systems, there are many rod-like molecules which can form the liquid crystals. These molecules are widely distributed in the skeletal systems, including plant cells, insect cuticles, bone and cornea. They function like angle-ply laminates which have the helicoidal twisted structure as in the cholesteric liquid crystal, leading to the hypothesis that the molecules are oriented by self-assembly during a cholesteric liquid crystalline phase. In this paper, we show that the colors of beetles are based on the selective reflection due to the helicoidal structure and suggest the possibility of its application for the optical materials.

Key words: beetle, structural color, liquid crystal, rod-like molecule, cholesteric phase, helicoidal structure

道端にころがっているカナブンの体表の色に思いをめぐらせた人は、おそらく読者の中にも多数おられると思う。その鮮やかな蛍光色に似た色は、いったい何による色なのか。どうしてそんな色が必要なのかと。そして、「その美しい色は実は液晶による色である」といえば、皆さん驚かれることと思う。実際には液晶ではなく、液晶が固化したものである。らせん構造を有するコレステリック液晶が、

1. コレステリック液晶とは

液晶の中で最も構造秩序が低い液晶はネマチック液晶とよばれている。この液晶では、構成分子（一般に棒状の分子）は位置に関する秩序をもたず、配向に関する秩序のみを有する。すなわち、棒状分子の長軸を一方向にそろえただけの液晶である。このようなネマチック液晶を構成する分子を光学活性にすれば、あるいは光学活性なゲスト分子を混合すれば、隣接分子間にねじれが発生する。そのねじれには長距離相関があり、図1に示すように、分子軸に垂直な方向にゆったりとしたらせん周期構造が現れる。これがコレステリック液晶である。分子間のねじれ角は数分

ら数度の程度であり、したがってらせんピッチは数百 nm から無限大まで分布する。また、らせんねじれには長距離相関があり、時には数 cm にわたってまでその周期は持続する。例えば、図2はポリペプチドのリオトロピック液晶の偏光顕微鏡写真である。らせんの周期構造が、美しい縞模様（10 μm ）として、視野全体にわたって成長しているのが理解できる。

このようならせん構造で最も興味ある性質は光との相互作用にある。そのひとつとして、らせん軸に沿って屈折率が周期的に変動しているため一種のブラッグ反射が起こり、らせんピッチ（ P ）が可視光の波長と同程度になるように調整すると、光を選択反射し、青から赤まできらびやかな光彩を放つ。これが昆虫の美を演出する光である。反射光はらせんの掌性に依存して左円偏光か、右円偏光であり、加えて大きな旋光度を示すことも際だった特徴のひとつである。図3は、らせんピッチが 350 nm、平均屈折率 $n=1.6$ 、複屈折率 $\Delta n=0.15$ のコレステリック膜に対して計算された円偏光二色性と旋光分散曲線を示したものである¹⁾。円偏光反射スペクトルの中心波長（ λ_m ）は、 $\lambda_m =$

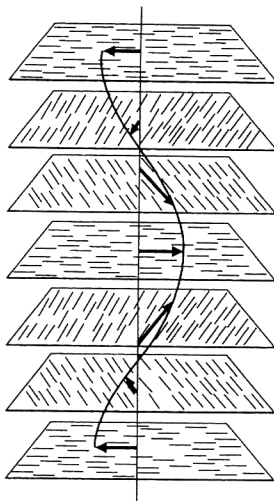


図1 光学活性である棒状高分子が形成するコレステリック液晶。棒状高分子は1つの薄層内ではネマチック一軸配向をしており、隣接層は相互に一定方向に、一定角ねじれている。このねじれは長距離相関があり、均一ならせん構造が現れる。一般にねじれ角は数分から数度であり、らせんピッチ内には数千から数百のネマチック層が含まれることになる。

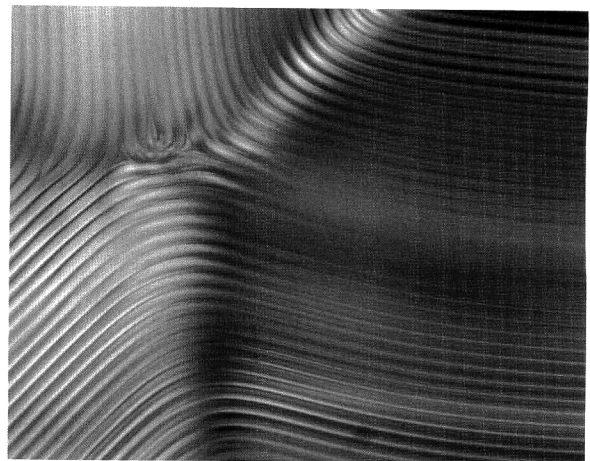


図2 ポリペプチドのリオトロピック・コレステリック液晶の偏光顕微鏡写真。(カラー口絵参照)

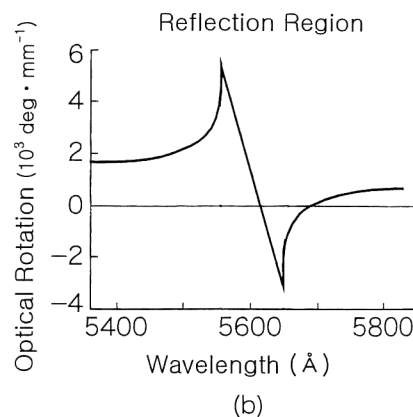
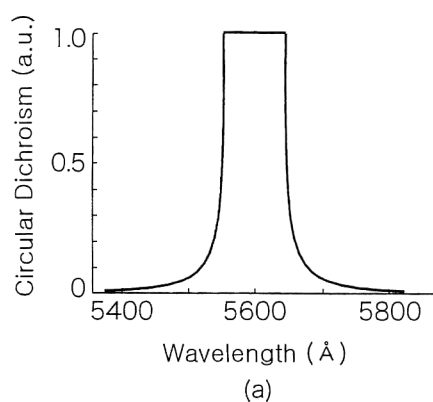


図3 コレステリック液晶の円偏光二色性 (a) と旋光分散曲線 (b)。らせんピッチ $P=350$ nm, 平均屈折率 $n=1.6$, 複屈折率 $\Delta n=0.15$ のコレステリック液晶に対して, らせん軸に平行に入射した光に対して計算したものである。

nP の関係にあり, その逆数は分子固有のねじれ力に相応する。一方, その反射幅は, 一軸配向したネマチック薄層 (図1参照) の Δn に比例する。したがって, 広い波長領域で反射効率を上げるためには Δn を大きくし, 逆に反射を鋭くしたいときには Δn を小さくすればよい。

2. 生体を構成する棒状高分子はコレステリック液晶を形成する

では, なぜ昆虫の表皮層にコレステリック液晶が存在しえたのであろうか。

答えは簡単である。生体の組織体を形成する基本高分子, タンパク質, キチン質, セルロースのいずれもが, 液

晶形成に必要な棒状形態をもっているからである。例えば, タンパク質 (ポリアミノ酸) は, その二次構造として α -ヘリックスとよばれる棒状形態をもつ。棒としての持続長は 1500 \AA 程度である。キチン質, セルロースは多糖類であるが, これも持続長が 100 \AA 程度の棒として振る舞う²⁾。

このような軸比の大きな棒状高分子は, 溶液において液晶を形成する。リオトロピック液晶とよばれ, 温度を昇降温させることで液晶を発生させるサーモトロピック系と区別される。リオトロピック液晶系での液晶の形成は, はるかに直感的に理解できる。電車の中の乗客を思い浮かべてみればよい。十分すいているときは, 勝手気ままな姿勢でいられるが, 満員電車となると突っ立ったままとなる。後

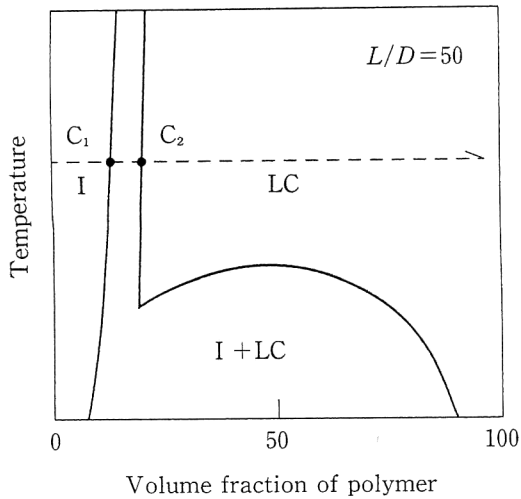


図4 分子長 L と分子径 D の比, $L/D=50$ の棒状分子に対して計算した温度-濃度の相図. 図中, I は等方性溶液, LC は液晶溶液, そして I+LC は等方性溶液と液晶溶液の共存を示す.

者が液晶であり, 一定容積中で高分子の数が増えると, 分子を配向させた (配向のエントロピーは減少する) ほうが分子の詰め込み方が多様 (配置のエントロピーは増大する) になり, 全体としてエントロピーが減少して液晶へ転移するということである. したがって, このような棒状高分子は, 溶媒に溶解さえすれば, いずれはある臨界濃度以上で必ず液晶を形成することになる. これらの相転移の様子は簡単に計算でき²⁾, 例えば図4に, 分子長 L と分子径 D の比, $L/D=50$ の棒状分子に対して計算した温度-濃度の相図を示す. 10~20%の比較的低濃度で, 等方相からネマチック液晶相が現れる. チムニー領域とよばれる両相の間に位置する狭い領域 ($C_1 \sim C_2$) ではネマチック相は等方相と共存し, その臨界濃度, C_1 と C_2 は軸比に強く依存し, 軸比が大きくなればなるほどより低い濃度で液晶が現れる.

生体高分子は光学活性でもある. これは2番目に重要な性質である. 動物を構成する主要高分子であるタンパク質では, α -炭素が不斉炭素であり, キチン質 (カニやエビの皮に含まれる主要な高分子) とセルロース (植物を構成する主要な高分子) では5つの不斉炭素が繰り返し単位中に存在する. 前者では2個, そして後者では32個の光学異性体が存在するが, 生体内ではただひとつの異性体が取捨選択され残ってきている. したがって, これらの高分子が液晶をつくるとすれば, 上述したようにらせん状コレステリック液晶となる. らせんピッチの温度依存性は高く, また高分子濃度の増大すなわち分子間距離の減少とともにらせんねじりは増大する, などの特徴が認められている³⁾. ちなみに

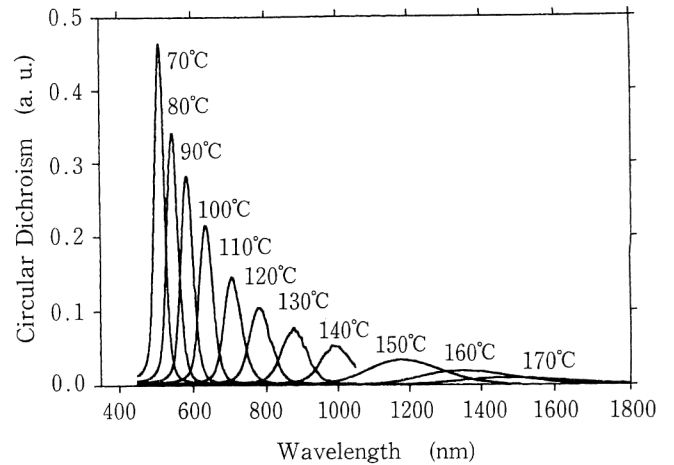
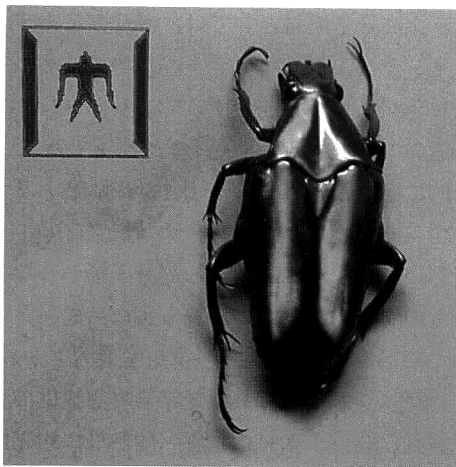


図5 ポリシランのサーモトロピックコレステリック液晶のらせんピッチの温度依存性を示す円偏光反射スペクトル.

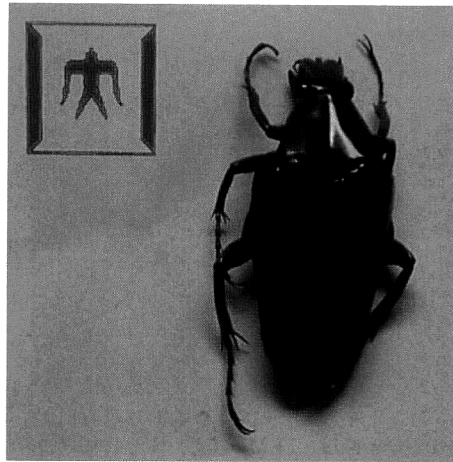
に図5は, ポリシランのコレステリック液晶にみられるらせんピッチの温度依存性を円偏光二色性スペクトルを通して観測したものである⁴⁾. 300~700 nmの可視波長領域を, たかだか30°Cの温度幅で変化したり, 特別な系では, らせんセンスまでも反転させるような極端な温度依存性を示す場合もある³⁾.

生体の組織構造は分子の自発的構造発生により構築されているという謙虚な立場に立てば, これらの実験データを基盤にして, 生体系での棒状高分子の振る舞いを容易に想像できる. すなわち, 細胞内で合成された高分子は, 細胞外で濃度を高めてコレステリック液晶を形成し, らせんピッチを減少させながら固体組織構造へと推移していく. そして, もしこれが事実であるとすれば, 生体の組織構造部位には, らせん構造あるいは少なくともらせんの軌跡が存在するはずである. この確信に満ちた探索が近年積極的に進められており, コレステリックらせんが多くの生体種において, また種々のフィルム状あるいは繊維状の組織構造部位に存在することが明らかにされてきている⁵⁾.

その代表的な例が, 冒頭で述べた美しい色を呈する昆虫の体表である. それがコレステリックらせんに由来する光であることは, 図6を見ていただければ明白である. カナブンを, 円偏光子を通して観測したものである. 右円偏光子では変わらず光り輝いている (図左側) が, 左円偏光子に通すとまったく彩色は消えてなくなり (図右側), その金属色に似た輝きが円偏光の選択反射によるものであることを知る. 円偏光の反射特性は, 図3で示したように, 分子のらせん凝集構造によってのみ生み出され, そしてらせん構造を形成しうる場合は唯一コレステリック液晶のみであると主張しても, 誰ももはや疑わないであろう.



(a)

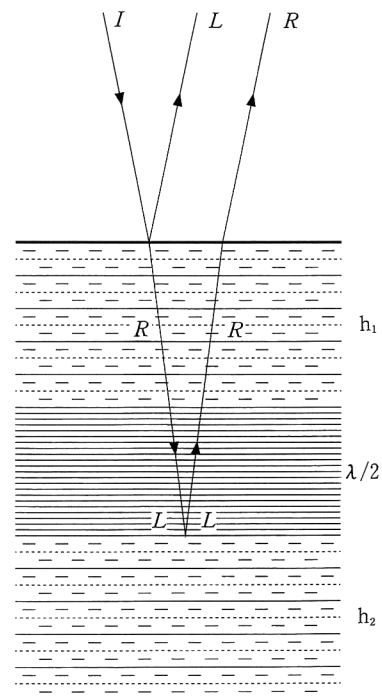


(b)

図6 円偏光子を通して見たカナブン。(a)は右円偏光子を通して、一方(b)は左円偏光子を通して見たものである。(カラー口絵参照)



(a)



(b)

図7 ある特別な昆虫の翅の表皮層の斜め切断面の電子顕微鏡写真。コレステリックらせん層，ネマチック配向層，コレステリックらせん層といった三層積層構造をもち，右図に示すように右円偏光 (R) と左円偏光 (L) を有効に全反射する機能をもつ。

「らせん構造は生物系ではどのように機能しているか」という疑問に答えてみることも重要である。それに答える2, 3の興味ある事実を紹介してみよう。そのひとつとして、砂漠に生息する昆虫の表皮は赤外光を反射する特性をもつという興味ある結果がある。おそらく、体温の調整ができない昆虫にとって、熱線から体を守る保護膜となっていると推論されている⁵⁾。また、コレステリックらせん層、

ネマチック一軸配向層、コレステリックらせん層といった三層積層構造をつくりあげるといった巧妙な仕組みをもった昆虫もいる⁶⁾。実は、中間のネマチック層が $\lambda/2$ 板となっており、本来右あるいは左円偏光しか反射できない単純コレステリックフィルムを、全反射系に変えている(図7)。自然の単なる産物であると考えするには、あまりにも巧妙である。目と光の相関も論じられている。鳥の目の角膜はコ

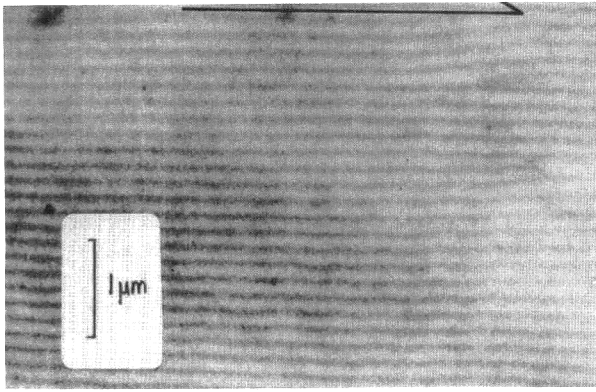


図8 ポリペプチドのコレステリックフィルム面に垂直に切り取った薄片の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真。らせん周期由来する縞状模様が、均一に膜面に平行配向したモノドメインらせん構造を見ることができる。明から明、暗から暗までがハーフピッチであり、この周期内には百数十の棒状分子が積み重なっており、分子の自己凝集の精緻さをみごとにみせる。

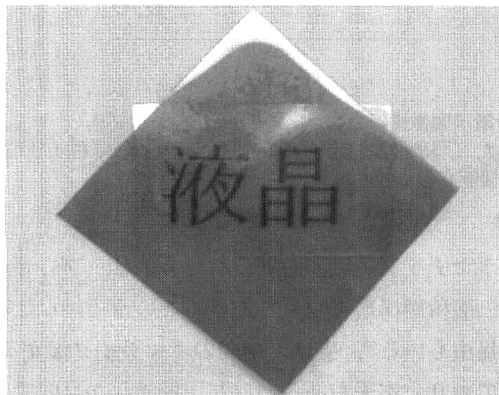
ラーゲン繊維、また昆虫の複眼レンズはキチン質のフィブリルからなるらせん構造をもち、円偏光を認識し、ナビゲーションの方位を決定したり、種の判別を行ったりする分光器となっていると考えられる。また、ある種の昆虫は蛍光物質を含み、らせんピッチと等しい蛍光波長の光を強く発光しているともいわれている。まだ想像の域を超えたものはないが、光学特性が生体機能と相関していることがうかがうに十分である。

3. 昆虫に学ぶ光学機能材料の開発

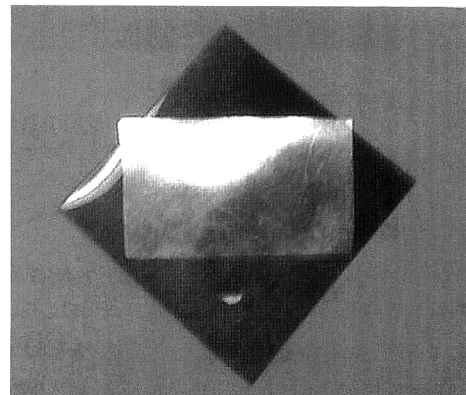
これら昆虫に習い、コレステリック高分子素材を用いた光学材料を創製するという面白さは誰もが思い描くことである。まったくこれは錬金術の世界で、筆者らはこれらの研究をもうすでに20年間近く手がけてきている。コレステリ

ック高分子素材としては、ポリペプチド、セルロース、ポリシラン、ポリエステル等、すでにその多くをサーモトロピック系として開発済みであり、コレステリックらせん構造のモノドメイン液晶を完全固定化するという操作も実質的に確立してきている(図8参照)。おそらく、われわれが作りだしてきたコレステリックフィルムは世界で最も美しいものであり、異なる高分子種からなる色合いの異なるものを並べれば、いずれも実に芸術品といえるほどあやかである⁷⁾。問題は、社会的、産業的ニーズに応えるために、いかに安価ですぐれた光学素材を提供できるかにかかっており、高分子素材の物性(耐熱性、耐光性)とそのコレステリック液晶特性(らせんピッチの大きさ、その温度依存性、らせん構造の相関長、ガラス転移温度)に関する基盤データをもとに、社会的、産業的ニーズに対する適材適所の光学機能素材をつくりあげていくことにある。そのニーズとして、プリントカラー素材、バンドパスフィルター、赤外、紫外カットフィルター、液晶ディスプレイの光位相差板、偏光板などがあり、これらの応用開発は現在まで着実に進行してきているし、一部に関してはすでに工業化され、上市されている⁸⁾。図9は、青、緑、赤の光をそれぞれ選択反射する3種のコレステリックフィルムと $\lambda/4$ 板を張り合わせてつくった偏光板を示す。これが直線偏光子となっていることは、通常のパVA-ヨウ素系の直線偏光子と組み合わせたときにみられる光の透過度から簡単に推察できる。吸収型ではない透過型の偏光子が、このようにコレステリックフィルムを使って簡単に作製できる。

近年、さらに新規で興味深い試みとして、コレステリックらせん周期構造を利用し、半導体レーザーの分布帰還キャビティーと類似な構造をもつ分布帰還型レーザーを設計しようとする動きがある⁹⁾。半導体の場合には、活性層に平



(a)



(b)

図9 青、緑、赤の波長の光をそれぞれ選択反射する3種のコレステリックフィルムと $\lambda/4$ 板を張り合わせてつくった直線偏光子と、通常のパVA-ヨウ素系の直線偏光子とを組み合わせたときにみられる光の透過度。(a)は偏光状態が平行、(b)は垂直で観測したもの。

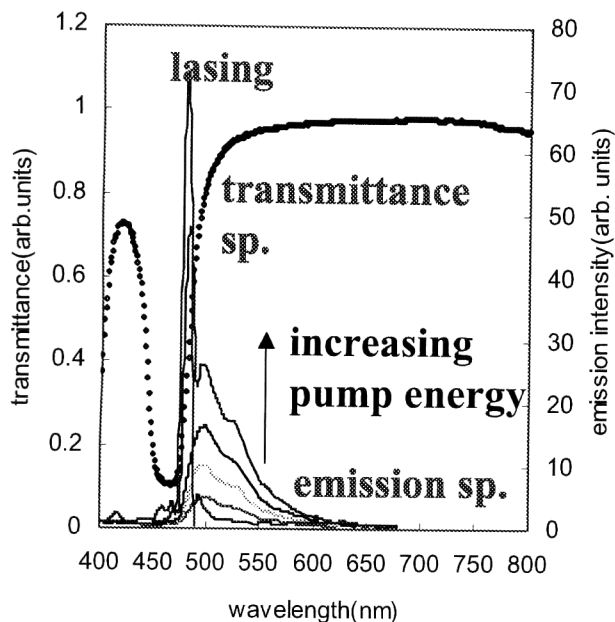


図10 蛍光ダイを含むコレステリック膜によるレーザー発振。膜にレーザー・ポンプ光を照射すると、コレステリック反射バンド（ストップバンド）とダイの蛍光波長が一致する波長でレーザー発振する。発振方位はらせん軸方位である。

行な基板に周期格子を形成し、発生した光をこの周期構造によって反射させ分布帰還を実現している。コレステリック液晶の場合には、らせん周期により光を選択反射する。もし、このコレステリックらせん構造中にレーザー色素をドープして発光させ、その発光波長域に選択反射波長が重なっている場合は光の閉じ込め増幅が起こり、反射帯のエッジでレーザー発振する（図10参照⁹⁾。このようにして、外部ミラーを用いずに、共振器を内在しているコレステリック固体を用いた分布帰還型レーザーが実現できる。光を有効に閉じ込めるためには数 μm の厚さのフィルムで十分であり、いかなる周期のらせん構造も自在に調整でき、そして大口径であるなど、有機材料に特化した応用展開が可能なレーザー発振器を創製できるものと期待されている。玉虫がレーザー発振する。こんなことが実現できれば確かに楽しいものである。

それにしても、自然は実に巧妙に構造色をつくりあげる。昆虫の羽に限らず、真珠の光沢、クジャクの羽根、モルフォ蝶の羽、そして魚の体表など色とりどりである。これら自然の中でみられるさまざまな色は、回折、屈折、干渉、散乱であり、現代科学の先端ナノ技術でもなかなか実現できないような微細なナノ構造に基づく色である。ここでは決して光を吸収したり、放出したりはしない。光の本質を変えず、単に分光するという操作だけを行っている。

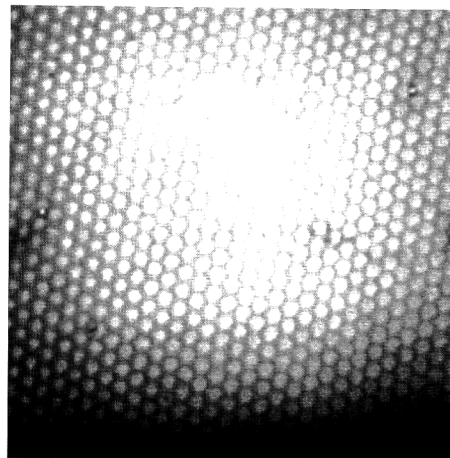


図11 ウミネズミ (sea mouse) の毛の垂直切断面の電子顕微鏡写真。毛(繊維)の軸方向に貫通したみごとなハニカムネットワーク状の多孔構造となっており、ネットワーク部はキチン質からなり、孔の部分には海水が満たされている。孔の大きさが波長程度(300 nm)であるため、毛は美しく輝いている。

簡単といえば簡単であるが、だからこそ自然にやさしい色といえる。

どのようなナノ構造で発色しているのか、その微細な構造、そして発色のメカニズムについては、現在のすぐれた解析装置で徐々に解明されてきている。例えば、モルフォ蝶の羽の鱗粉には $0.7\mu\text{m}$ 間隔の多くの筋が並び、そのひとつひとつの筋に、また $0.2\mu\text{m}$ 間隔の柵がつくられている。それぞれの柵の高さは不規則で、単純な干渉だけではなく、モルフォブルーとよばれる独特の強いブルーを生み出している¹⁰⁾。クジャクの羽根はメラニン色素の微粒子が積み重なった一種の微粒子結晶からなり¹¹⁾、また熱帯魚のネオンテトラの体表の色は、細胞の中にグアニンの平板結晶が積層され、細胞を収縮、膨張させることで瞬時に反射光の波長を変える¹²⁾。オーストラリア近海に住むウミネズミ (sea mouse) は無数のキチン質のひげ状繊維で覆われており、その繊維方向に光の波長サイズの孔がハニカム状に規則的に配列した構造をもち、美しく輝いている（図11¹³⁾。

材料創製を省資源、省エネルギー的に行う。これが近年要請されている必要条件だとすれば、まさに生物がつくりだす構造色はその典型的なものである。彼らは、何も不可思議で、神がかりなテクニック（ゴッドハンド）を使っているわけではない。DNAをゴッドハンドとあえてすれば、その直接的な関与は構造創成のための分子構築、成分設定のみであり、あとは自然の摂理、物理・化学の原理にのっとって構造が構築されていることを再度認識する必要がある。実際、上述した多様なナノ構造は、昆虫に限らず、

実にわれわれが研究において直面する微細構造とよく似ている。例えば、モルフォ蝶の鱗粉の微細構造は、結晶あるいは液晶の成長時にみられるフラクタル構造と類似なものであり、またウミネズミの毛の多孔構造は、棒状高分子のリオトロピック液晶からの高分子-溶媒の二相分離で見られるスピノダル分解構造に酷似する。すなわち、物理的にみれば、液晶、ゲル、コロイド、相分離、有機・無機複合材などのソフトマテリアルにおける「非平衡系あるいは複雑系での秩序形成」とまったく同じ問題ととらえることができる。われわれが構造色に限りないロマンを抱くのは、ただその美しい色の再現を図るためだけでなく、この構造色の人工的な再生が学術的にソフトマテリアルとしての学問分野を確立させることにつながるためでもある。そして、最も驚くべきことは、生物がナノ構造を十分大きなサイズで、再現性よくつくりだしていることである。一般に、ナノ構造はナノレベルのサイズでしか持続長をもたないという場合が多く、それを利用するには、実効的なサイズを得るといふ大きなバリアーを超えなければならないのが現実である。しかし彼らは、微視的、巨視的構造を、平然とかつ非常に高い「歩留まり」でつくりあげている。この生物ナノプロセッシングは、工学的にその材料創成技術を確立させるために、生物から学ぶべき最も重要な課題であると思われる。

最後に、クジャクの羽根も、ウミネズミの毛もすでにわれわれの技術の手中にあることをお伝えして、稿を閉じた。

文 献

- 1) S. Chandrasekhar: *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992) pp. 187-282.
- 2) P. J. Flory: "Phase equilibria in solutions of rod-like particles," *Proc. R. Soc. A*, **243** (1956) 73-89.
- 3) 渡辺順次: "生物と液晶", *液晶*, **5** (2001) 101-109.
- 4) J. Watanabe, H. Kamee and M. Fujiki: "First observation of thermotropic cholesteric liquid crystal in helical polysilane," *Polym. J.*, **33** (2001) 495-497.
- 5) A. C. Neville: *Biology of Fibrous Composites* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- 6) S. Caveney: "Cuticle reflectivity and optical activity in scarab beetles," *Proc. R. Soc. London, B*, **178** (1971) 205-225.
- 7) 幸正 弘, 渡辺順次: "玉虫色の光を演出する液晶高分子", *高分子*, **47** (1998) 742-745.
- 8) 豊岡武裕, 小堀良浩: "高分子液晶フィルムの表示デバイスへの応用", *液晶*, **4** (2000) 159-164.
- 9) F. Araoka, K.-C. Shin, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, Z. Zhu and T. M. Swager: "How doping a cholesteric liquid crystal with polymeric dye improves an order parameter and makes possible low threshold lasing," *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 279-283.
- 10) 木下修一, 吉岡伸也: "モルフォチョウの翅の美しさの秘密", *現代化学*, **377** (2002) 25-33.
- 11) 吉岡伸也: "クジャクの羽の構造色", *O plus E*, **23** (2001) 323-326.
- 12) 藤井良三: "魚類の体色と色素胞", *遺伝*, **48** (1994) 69-75.
- 13) A. R. Parker, R. C. McPhedran, D. V. McKenzie, L. C. Botten and N.-A. P. Nicorovici: "Aphorodite's iridescence," *Nature*, **409** (2001) 36-37.

(2003年11月18日受理)