

コロイド粒子集合体を利用した刺激応答性構造発色性材料の開発

竹 岡 敬 和

Development of Stimuli-Responsive Structural Colored Materials Using Colloidal Particle Array

Yukikazu TAKEOKA

There exist two distinct types of colloidal particle aggregated states in opal, namely, the colloidal crystal and the colloidal amorphous array. These aggregates can be artificially prepared and are now studied as non-fading structurally colored materials as a result of our better understanding of their optical properties. Moreover, we can fabricate stimuli-responsive structurally colored systems that change their hue and saturation in response to external stimuli by applying the aggregates as stimuli-responsive materials. In this review, the conditions necessary for developing stimuli-responsive structurally colored systems using the two types of aggregates present in opal are explained.

Key words: opal, colloidal crystal, colloidal amorphous array, structural color, stimuli-responsive materials

一般に、天然オパールというと、虹のような多色の色彩を示し、光を当てる方向や見る方向によってそのきらきらとした色に変化する、いわゆる“遊色効果”を示す準鉱物である。このようなオパールは、ケイ酸を主成分とするサブミクロンサイズの粒径の揃った球状の微粒子（以下、コロイド粒子とする）が整然と三次元に配列した構造から成っている¹⁾。天然のオパールの形成メカニズムは依然はっきりとはわかっていないが、地中で数百万年以上の歳月をかけて形成されるといわれている。オパールの遊色効果は、可視光がコロイド粒子の規則的配列によってブラッグ反射することで生じる。このような微細構造が遊色効果の原因であることを最初に指摘したのは、1953年のインドの Raman と Jayaraman の論文²⁾である。その10年以上後、オーストラリアの Sanders による電子顕微鏡を用いた天然オパールの構造解析により、コロイド粒子が整然と配列している構造が確認されている³⁾。そのため、コロイド粒子が秩序だてて配列した状態をオパール構造とよぶようになったと思われる。

このオパール構造は“コロイド結晶”（図 1A）というよび名でも知られ、過去数十年にわたって多くの研究が行われている⁴⁾。ナノテクノロジーの研究の発展とともに、コロイド結晶を作ることに多くの知見や技術が得られ、今では単結晶に近いコロイド結晶が大面積で調製できる。そのマクロスコピックな形も膜状だけでなく、球状や棒状などさまざまな形の制御が可能となっている。また、コロイド結晶を鋳型に利用して作られる逆構造である、いわゆる“インバースオパール”も、さまざまな材料を用いて調製できる⁵⁾。刺激に応じて物性が変化する材料を利用すれば、コロイド結晶やインバースオパールの発色性が刺激によって変えられるようになり、センサーやディスプレイへの応用が期待できる^{6,7)}。

自然から得られるオパールは、コロイド粒子が単結晶のように整然と配列した構造だけでなく、多結晶構造や、“もう少し乱れた配列”にある状態も多くみられる。たとえば、宝石としての扱いにおいて、オパールはコロイド粒子の配列構造によって大きく2種類に分類されている。ブ

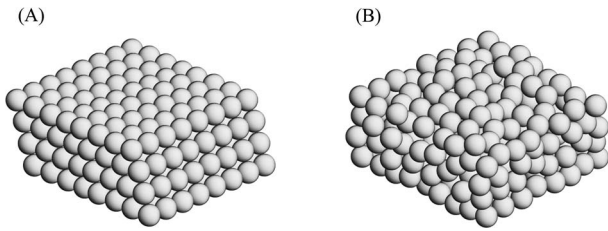


図1 コロイド結晶 (A) およびコロイドアモルファス集合体 (B) の概念図。

レシヤスオパール (貴タンパク石) とコモンオパール (普通タンパク石, もしくはポッチオパール) である。プレシヤスオパールは一般に知られている遊色効果を示すオパールであり, いわゆるコロイド結晶である¹⁾。一方, コモンオパールは遊色効果を示さない白濁した準鉱物であるが, 粒径の揃ったコロイド粒子による配列構造を含んでいるものの, その並び方は“乱れた状態”にある。しかし, コモンオパール中のコロイド粒子の配列は, 必ずしも全くの無秩序な状態ではなく, 短距離秩序のある場合が多い。このようなコロイド粒子が短距離秩序を有する集合状態をコロイド結晶に対比して, コロイドアモルファス集合体 (図1B) とよぶことにする。これまでコモンオパールは, その見た目に面白みのない性質のため, 宝石や装飾品としては貴重なものとされず, その存在自体が軽視されてきた感がある。しかし, 最近では, コロイドアモルファス集合体も, 彩度の高い構造発色性を示すようにできることが明らかになってきた⁸⁻¹⁰⁾。これにより, 宝石としてあまり価値が高くなかったコモンオパールが, コロイドアモルファス集合体としては光学材料や構造発色性材料に役立つ可能性が見いだされるようになるかもしれない。

それでは, 材料化学の分野による進展がめざましいコロイド結晶やコロイドアモルファス集合体を用いた刺激応答性構造発色性材料の調製, 性質, および, その利用に関して紹介しよう。

1. 構造発色性材料としてのコロイド結晶

1.1 コロイド結晶の機能化による構造発色性材料への利用

1987年に屈折率が周期的に変化する構造体であるフォトニック結晶の概念が提唱されて以来, フォトリソグラフィを代表とするトップダウン手法や分子や原子, もしくはそれよりも一回り大きなパーツを自己組織化させるボトムアップ手法を利用したフォトニック結晶の構築が試みられてきた。コロイド結晶もフォトニック結晶として利用できると考えられ, 調製手法も比較的簡易で安価に得られることから, 多くの研究グループが取り組んできた¹¹⁾。理論的な見解から, コロイド結晶にはある波長領域の電磁

波を全く透過しない完全フォトニックバンドギャップ (PBG) は生じないが, インバースオパール構造ならば, 空隙部分に対する構造体を形成する材料の屈折率比が2.85以上であればPBGをもちうるということがわかっている。しかし, この鋳型としてのコロイド結晶には, 調製したインバースオパールのPBGに影響を及ぼすさまざまな欠陥が生じ, それを改善することは困難なことから, PBGをもつ構造体を実際にするにはそう簡単ではない。そのため, 2000年代には, 光を精密に操るフォトニック結晶としての役割ではなく, 可視光領域の光を対象にした構造発色性材料としてコロイド結晶の可能性についての研究が増えてきた。

可視光の領域にPBG, もしくは, ある波長領域の光を透過しにくい擬フォトニックバンドギャップ (p-PBG) があると, その構造体は特定の波長領域の光を反射することで鮮やかな色を示す。このような光の波長サイズの微細構造に起因した色を, 構造色とよぶ¹²⁾。色素による発色と比べて光エネルギーの吸収がなく, 色もあせないことから, 構造色を利用することで耐久性の高い色材を作ることが可能である。例えば, 化石として採取された構造色を示す甲虫は, 数千年の時を経て発見された今でも鮮やかな色を示している¹³⁾。自然界において, 構造色を示すものとしては, 魚, 鳥, 動物などの体表や植物の花びら, 生体鉱物など多数存在することからも, 構造色が重要な発色方法であることがわかる。これらの自然に存在する構造発色性材料を対象にした研究は, すでに一世紀以上に及ぶ歴史がある。しかし, 人工の構造発色性材料に関しては, ごく最近になって研究が盛んになってきた。そのきっかけは, ひとつが先に述べたフォトニック結晶の研究からの流れであり, もうひとつは, 昆虫や鳥などの生物が示す機能を人工の材料にも発現させようというバイオミメティックな研究がナノテクノロジーの発展とともに実現可能になってきたからであろう。また, 環境の変化に応じて構造色を変える虫や魚がいることから, 人工の系においても同様なことができないかと取り組む試みが多く行われるようになった。

1.2 コロイド結晶を用いた, 刺激にตอบสนองして色相を変える構造発色性材料開発の設計指針

この10年間, コロイド結晶やインバースオパールを, 刺激に応じて大きさや屈折率が変化するような物質で構築することで, 刺激応答性構造発色性材料を作る試みが多数行われている。コロイド結晶やインバースオパールから選択的に反射される光の波長 λ_{\max} は, p-PBGの位置を示し, それらの平均の屈折率 n_{ave} を考慮したスネルの式とブラッグの式を組み合わせた式 (1) で与えられる¹⁴⁾。なお, 以下では, 説明を簡単にするため, コロイド結晶の場合とす

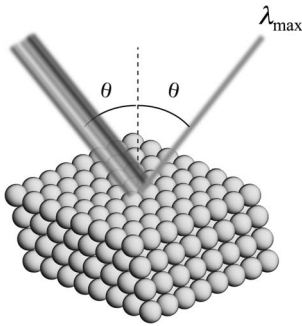


図2 コロイド結晶からのブラッグ条件による選択的波長の光の反射.

る (図2).

$$\lambda_{\max} = 2(a/m)(n_{\text{ave}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \quad (1)$$

ここで, a は格子定数, m はブラッグの反射次数, n_{ave} は平均の屈折率, θ はコロイド結晶の面から垂直な角度を基準にした入射光および反射光の角度である. 反射次数は $m = 1$ のときに反射強度が最も高い. 平均の屈折率 n_{ave} は, コロイド粒子およびその隙間部分それぞれの屈折率と体積分率より, 次式で算出される.

$$n_{\text{ave}}^2 = \sum n_i^2 \phi_i \quad (2)$$

n_i, ϕ_i は各成分 i の屈折率および体積分率である. 最密充填型のコロイド結晶の構造の場合, コロイド粒子が占有する体積分率は0.74となる. 平滑なガラス基板の上で溶媒蒸発法により膜状のコロイド結晶を作製すると, 多くの場合, ガラスの面に対して平行に面心立方格子の(111)面を有するコロイド結晶を形成するため, このようなコロイド結晶から観測される λ_{\max} は, 式(1)を変換し, 式(2)を組み込むと, 以下のようになる.

$$\lambda_{\max} = (8/3)^{1/2} (d/m) (\sum n_i^2 \phi_i - \sin^2\theta)^{1/2} \quad (3)$$

この式において, d はコロイド結晶を構成するコロイド粒子間の最近接距離である. 最密充填型のコロイド結晶の場合では, d はコロイド粒子の粒径に一致する. よって, 式(3)から判断すると, コロイド結晶から観測される色相に対して影響を及ぼすパラメーターは, d, n_i, ϕ_i, θ の4つであることがわかる. 以上の説明は, インバースオパールでも同様である. つまり, 環境の変化や刺激を加えることでこれらのパラメーターに影響が及べば, 色相を変えることができる. λ_{\max} の位置がこれらの系の色相を決めるからである.

筆者は, コロイド結晶を鋳型にして調製したインバースオパール型の刺激応答性ゲルを調製し, そのセンサーやディスプレイへの応用を検討してきた¹⁵⁻¹⁸⁾. なお, 膨潤度変化の際, θ には影響はない条件で観察しているとする. このインバースオパール構造をもつ刺激応答性ゲルは, 等

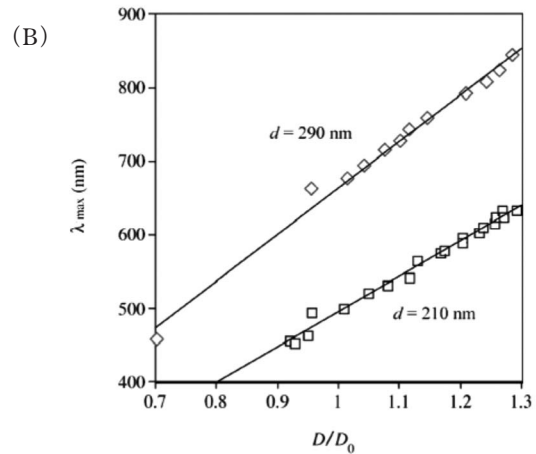
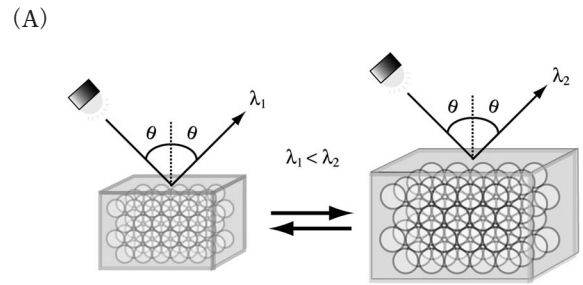


図3 (A) インバースオパール型刺激応答性ゲルから観測される構造色の変化, (B) インバースオパール型刺激応答性ゲルの膨潤度 D/D_0 とインバースオパール型刺激応答性ゲルの反射スペクトルから観測されるピーク波長 λ_{\max} との関係.

方的に膨潤度変化することが成り立つ条件では, ϕ_i は常に一定なので, ゲルの膨潤度変化に伴って考慮すべきパラメーターは, d と n_i である (図3A). また, 調製時のゲルの長さを D_0 , 任意の環境でのゲルの長さを D とすると, コロイド結晶を象ることで得たインバースオパールゲルの細孔の任意の環境でのサイズは, 調製時の d の値を用いて $d \times (D/D_0)$ と表すことができる. よって, 本系は, ゲルの膨潤度 D/D_0 を式(3)に考慮した次式によって, 構造色の評価ができる.

$$\lambda_{\max} = (8/3)^{1/2} (d/m) (D/D_0) (\sum n_i^2 \phi_i - \sin^2\theta)^{1/2} \quad (4)$$

ゲルの膨潤度 D/D_0 の変化に伴う n_i の値への影響を調べたところ, インバースオパール型のゲルでは, $d \times (D/D_0)$ の変化は n_i の変化に比べて圧倒的に優位であることがわかった. つまり, λ_{\max} の変化に対しては, おもに $d \times (D/D_0)$ の変化が寄与していると考えてよいことがわかった. その証拠として, インバースオパールゲルから観測される λ_{\max} の値を D/D_0 に対してプロットすると, 直線関係になった (図3B)¹⁶⁾. つまり, 本系は, d, n_i, ϕ_i, θ は定数として, ゲルの膨潤度 D/D_0 を制御することで, 望みの色を示すゲルを作ることができる. ゲルの膨潤度は架橋剤の量

などを調節すれば大きく変えることができるので、刺激に応じた大きな色変化を示す構造発色性材料が精密な設計のもとで調製できるようになる。また、ポーラスな構造は、ゲルの刺激応答性の改善につながる。しかしながら、コロイド結晶やインバースオパールは構造色に角度依存性を生じることから、センサーやディスプレイに利用する上で不都合が生じる。それでは、角度依存性のない構造発色性材料を作るにはどうしたらよいのだろうか。そこで、注目され始めたのがコロイドアモルファス集合体である。

2. 構造発色性材料としてのコロイドアモルファス集合体

2.1 コロイドアモルファス集合体の機能化による構造発色性材料への利用

コロイド粒子が形成するコロイドアモルファス集合体は、物理の分野では早くから研究対象として興味をもたれてきた。たとえば、屈折率が高いコロイド粒子がコロイドアモルファス集合体を形成すると p-PBG を示す可能性が、1987 年にすでに示されている¹⁹⁾。最近では、ランダムレーザーなどにも利用できる可能性が報告されている²⁰⁾。しかし、手に入りやすいシリカやポリマーを主成分とするコロイド粒子から調製したコロイドアモルファス集合体は、実際に手に取ってみると白い粉の塊であり、コロイド結晶と比べ、見た目には面白みに欠ける。目で見て白いということは、可視光の広い波長領域の光を散乱していることを示している。われわれ人間は、目の網膜中にある 420 nm, 534 nm, 564 nm をピークに可視光を捉えることができる 3 種類の錐体細胞が検知する光量に応じて、光やものが何色に見えるかを判断しているからだ。つまり、コロイドアモルファス集合体のような可視光の広い波長領域において光を散乱するようなものに対しては、すべての錐体細胞が光を検知してしまう結果、色の彩度が低下し、白っぽく見えるようになるのである。

このようにコロイドアモルファス集合体は、研究対象として興味をかきたてられるような見かけではないため、化学系の材料研究の対象としてはこれまであまり人気なかった。また、微粒子の配列も単にランダムな状態と考えられたこともあり、化学系の研究者にとっては、美しい配列を示すコロイド結晶と比べ、魅力に欠けたのだろう。もちろん、構造発色性材料としての可能性も検討されずにいた。

ところが、生物学の研究分野においては、類似の構造を有することで鮮やかな構造色を示す生物がたくさんいることが見いだされた (図 4)²¹⁾ ことから、コロイドアモルファ

ス集合体、もしくは、それを象ったインバースオパールの構造発色性材料としての研究が最近になって注目され始めた。実際、コロイドアモルファス集合体の反射スペクトルを測定すると、確かに可視光の全領域で光を散乱してはいるが、コロイド粒子の屈折率、粒径および集合状態に応じて、可視光の特定領域の光を選択的に散乱していることがわかる⁹⁾。材料研究としては歴史が浅いため、刺激応答性などの報告は少ないが、これまでの実験と理論研究によって明らかになったコロイドアモルファス集合体の構造発色性のメカニズムをもとに、刺激応答性材料としての可能性について説明しよう。

2.2 コロイドアモルファス集合体の構造発色性材料への利用

コロイド粒子が分散した懸濁溶液に可視光を照射すると、コロイド粒子が光の波長に比べて十分に小さい場合には、青く見えるだろう。このような散乱をレイリー散乱とよび、波長の短い光ほど強く散乱される。日中の空が青いのも、大気中に分散した小さな微粒子によるレイリー散乱で、短波長の可視光が強く散乱された結果である。一方、粒子のサイズが大きくなり、光の波長程度以上になると、ミー散乱が生じる。例えば、雲は可視光の波長よりも大きな水滴の集まりで、可視光があたると、全波長領域において一様に光を散乱する結果、白く見えるのである。これらは、光の散乱体である粒子間の距離が十分に離れていて、ランダムに分散した状態であり、粒子によって散乱された光の干渉は考慮していない。

しかし、もし粒子がある秩序をもって並んでいると、散乱した光は干渉し、強められる。コロイドアモルファス集合体は、単結晶なコロイド結晶と比べて、配列に乱れはあるものの、短距離秩序を有している。また、長距離秩序がないことで、微粒子の並び方は等方的である。短距離秩序のみが存在することは、電子顕微鏡写真のフーリエ変換像の観察や、小角 X 線散乱法などで確認されている^{9, 22)}。光が通るほどの厚さの薄いコロイドアモルファス集合体を調製すると、うっすらと構造色が観測され、その透過スペクトルの角度依存性を観察すればコロイド結晶との違いがわかる (図 5)。コロイド結晶の場合、式 (3) に従い、 λ_{\max} に対応する透過率の谷が現れる波長の位置が観測角度とともに移動する結果となる (図 5C 下)。しかし、コロイドアモルファス集合体は等方的な構造を有しているため、コロイド結晶のような角度依存性がみられない (図 5C 上)。ところが、コロイドアモルファス集合体の膜厚が透過スペクトルでは観測できないような厚さになると、薄い膜から観測されていた構造色が肉眼では見えなくなってしまう (図

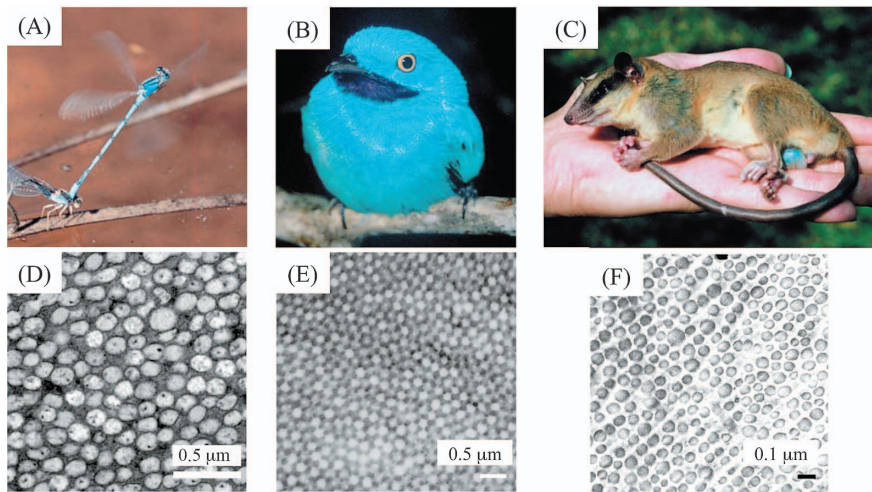


図4 さまざまな生物（左より，虫，鳥，ほ乳類）から観測される構造色と，それらの皮下に存在するコロイドサイズのアモルファス構造の電子顕微鏡写真。

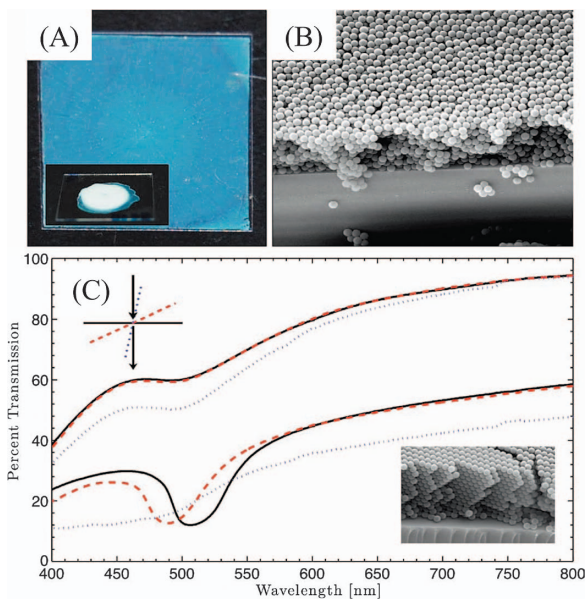


図5 (A) コロイドアモルファス集合体の光学顕微鏡写真，(B) コロイドアモルファス集合体の電子顕微鏡写真，および，(C) コロイドアモルファス集合体とコロイド結晶の可視透過スペクトルの角度依存性。

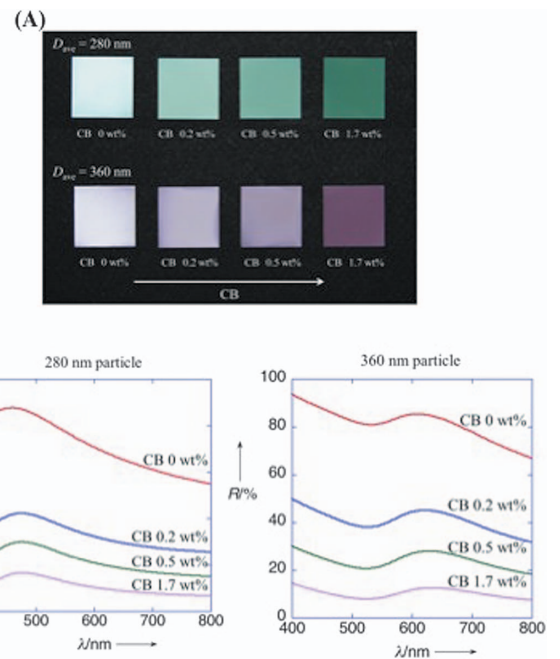


図7 粒径の異なるコロイド粒子から調製されたコロイドアモルファス集合体にカーボンブラックを添加したことによる色の変化を観測した光学顕微鏡写真 (A) と反射スペクトル (B)。

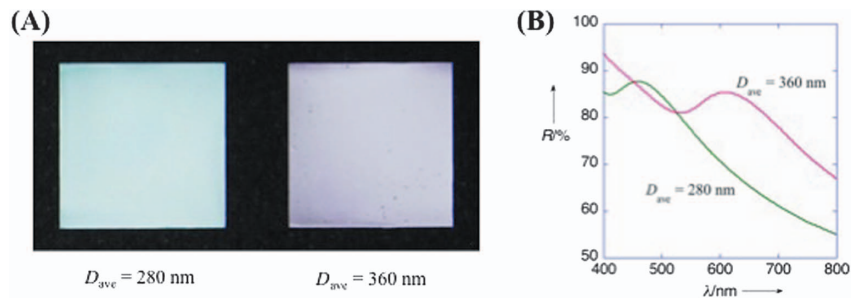


図6 粒径の異なるコロイド粒子から調製されたコロイドアモルファス集合体の膜の光学顕微鏡写真 (A) と反射スペクトル (B)。

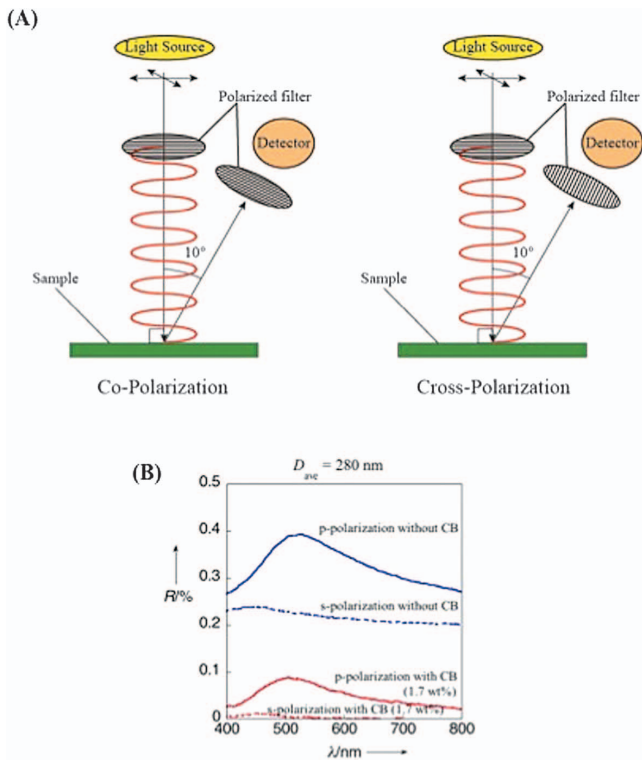


図8 (A) 偏光反射スペクトルの測定方法, (B) 偏光反射スペクトル.

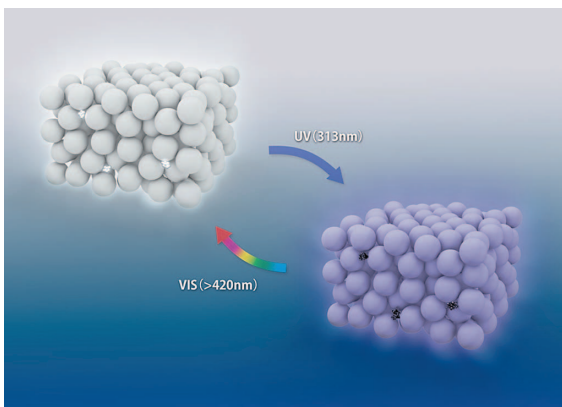


図9 異なる波長の光の照射によって黒色の銀微粒子が析出-溶解を繰り返すことで, コロイドアモルファス集合体から観測される構造色の彩度が変化する系の概念図.

6A). このような膜の反射スペクトルを観察すると, 特定の波長領域で強く光が散乱されることで生じたピークはみられるが, それに加えて, 可視光の全波長領域においても光が強く散乱されていることがわかる (図6B). その結果, 上記に説明したように, 肉眼では白く見えてしまうのである.

そこで, コロイドアモルファス集合体の分厚い膜が白く見えるのは, 膜中のコロイド粒子によって光の多重散乱が生じていることが原因であると考え, 多重散乱を抑えるた

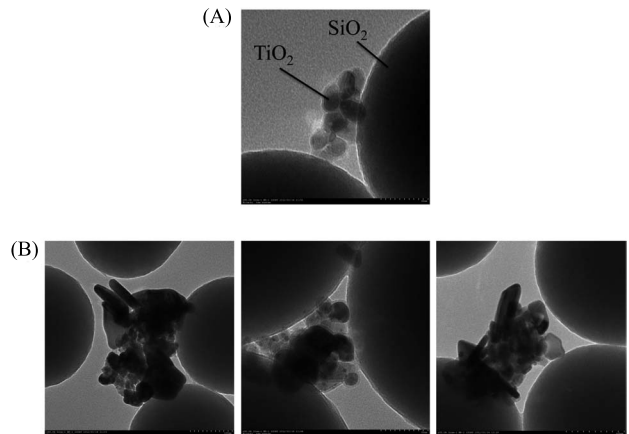


図10 (A) シリカコロイド粒子からなるコロイドアモルファス集合体中に少量の酸化チタン微粒子を混ぜた膜の電子顕微鏡写真. (B) (A)にあらかじめ硝酸銀水溶液を添加し, 紫外光を照射すると, さまざまな形や大きさの銀微粒子が析出する.

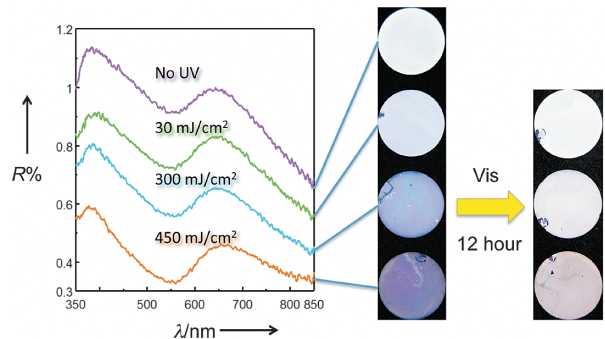


図11 異なる波長の光の照射によって, コロイドアモルファス集合体の構造色の彩度が可逆に変化する.

めに, 可視光領域全体にわたって光を吸収しうるカーボンブラック (CB) を添加してみた. すると, CBの添加量が増加すると, 反射スペクトルにおいては, 干渉性ピークとそれよりも低波長における光の散乱強度の差が大きくなり, コロイドアモルファス集合体から観測される色の彩度が上昇することが明らかになった (図7).

CBの添加効果を調べるために, 図8Aのような方法によって, コロイドアモルファス集合体から観測される偏光反射スペクトルを測定した. サンプルの膜面に対して垂直な方向から直線偏光フィルターを介して光を照射し, その方向より 10° の位置に置いた検出器の手前にも直線偏光フィルターを置いた. 光源側に置いた偏光フィルターと検出器側に置いた偏光フィルターの偏光方向が平行な場合と, 直交する場合に, コロイドアモルファス集合体から観測される反射スペクトルを図8Bに示す. なお, このコロイドアモルファス集合体は, 粒径 280 nm のコロイド粒子を用いて調製している. 両偏光フィルターの方向が平行な場合に観測できた反射スペクトルには, CBの有無にかか

わらず、約 510 nm の位置にピークがみられた。一方、両偏光フィルターの方向が直交した場合には、ピークはみられないが、CB を含まないコロイドアモルファス集合体は、可視光全体にわたってほぼ均一に光が散乱されることを示すスペクトルが観測された。しかし、CB を加えたコロイドアモルファス集合体では、CB を含まないコロイドアモルファス集合体で観測された光の散乱は、ほぼ抑制されていることがわかった。両偏光フィルターの方向が平行な場合に観測されるスペクトルは、偏光された光がコロイドアモルファス集合体によって偏光解消されずに反射された成分を観察している。つまり、観測されるピークは、コロイドアモルファス集合体の表面の構造による単一散乱が干渉することで生じていると考えられる。一方、両偏光フィルターの方向が直交した場合に観測されるスペクトルは、偏光された光がコロイドアモルファス集合体内部の構造によって多重散乱を受けて、偏光解消した光を観測している。よって、可視光の全波長領域において生じている散乱には、コロイドアモルファス集合体内部で生じた光の多重散乱の寄与が大きいといえる。

2.3 コロイドアモルファス集合体による刺激にตอบสนองして色相を変える構造発色性材料

このようなコロイドアモルファス集合体の色相を外部からの刺激に応じて変化させる系について紹介しよう。例えば、刺激に応じて黒色と無色（または白色）の色変化を示すような物質、もしくは、刺激に応じて屈折率を大きく変化させる物質をコロイドアモルファス集合体に導入すれば、外部刺激による多重散乱の制御ができるので、彩度の変化が可能なる材料となるだろう。最近、筆者らは、光照射に伴う銀/銀イオンの酸化還元反応によって銀微粒子による黒色と銀イオンによる無色の間で変化を示す系をコロイドアモルファス集合体に組み込むことで、光照射による構造色の彩度の変化を達成している(図9)²³⁾。アナターゼ型の酸化チタンに紫外光を照射すると、酸化チタンの価電子帯の電子が伝導帯に励起されることにより、価電子帯にはプラス電荷の正孔が生じ、電子-正孔対が形成される。その結果、酸化チタンの表面では、励起電子が正孔と分離し(電荷分離)、それぞれが還元反応と酸化反応に寄与する。例えば、銀イオンが電荷分離状態の酸化チタン表面に存在すれば、還元されることで酸化チタン表面に銀微粒子が析出して来る。銀微粒子は、その粒径、粒子の形、局所的な屈折率に応じて、表面プラズモン共鳴により可視光を吸収する。紫外光の照射によってさまざまな粒径や形の銀微粒子を析出させることができれば、可視光全体にわたって光を吸収するようになるので、目的である構造色の彩度を上

げるための黒色顔料として最適な性質を示すようになる。シリカのコロイド粒子からなるコロイドアモルファス集合体に、酸化チタン微粒子を少量混ぜた膜(図10A)を硝酸銀水溶液に浸した後、313 nm のバンドパスフィルターを用いた紫外光照射を行ったところ、さまざまな粒径や形の銀微粒子が析出(図10B)することがわかった。

また、酸化チタンと銀などのナノ粒子との複合系の場合、可視光によって電荷分離を誘起することができる。酸化チタンは可視光を吸収しないので、局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance: LSPR)により励起されたナノ粒子から酸化チタンへの電子移動によって、電荷分離(プラズモン誘起電荷分離)が生じる。金属のナノ粒子がもつ自由電子は、電磁波である光の電場によって振動する。光の波長と粒子のサイズ・形状が合うと共鳴し、光のエネルギーは電子の振動のエネルギーに変わる。銀ナノ粒子の場合、可視光照射による電荷分離に伴って、銀ナノ粒子は銀イオンに酸化される。さまざまな大きさや形の銀微粒子からなる系は、可視光領域に広い吸収を示すが、ある狭い波長領域の可視光を照射すれば、その可視光に共鳴した銀ナノ粒子のみが銀イオンとなる結果、照射した光の波長領域における吸収が減少する。よって、黒い色を示すTiO₂-Ag粒子複合体の明度を減少させるには、白色光を照射すればよい。つまり、紫外光の照射および可視光の照射によって、黒色顔料の析出とその溶解を可逆的に繰り返すことができる。その結果、コロイドアモルファス集合体から観測される角度依存性のない構造色の彩度を光によって誘起された銀の酸化還元反応を用いて調節することができた(図11)。

本稿では、まず、オパールにみられるおもに2種類のコロイド粒子集合状態、すなわち、コロイド結晶とコロイドアモルファス集合体の構造発色性について説明した。また、温度、光、電場などの外的な刺激に応じて、体積や屈折率などを変化させる材料や黒色顔料の析出溶解を示す系をそれぞれの集合体に組み込むことによる、刺激応答性構造発色性材料開発の可能性について述べた。光のアンダーソン局在など、コロイドアモルファス集合体の光学的な性質に関する新たな知見が得られれば、われわれ科学者によって、生物でも実現できていないような機能を示す材料にすることも、きっと夢ではない。

文 献

- 1) F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann and C. Mendive: "Opals: Status and prospects," *Angew. Chem., Int.*

- Ed., **48** (2009) 6212–6233.
- 2) S. C. V. Raman and A. Jayaraman: “The structure and optical behaviour of iridescent opal,” *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, **101** (1953) 343–354.
 - 3) J. V. Sanders: “Colour of precious opal,” *Nature*, **204** (1964) 1151–1153.
 - 4) Y. N. Xia, B. Gates, Y. D. Yin and Y. Lu: “Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications,” *Adv. Mater.*, **12** (2000) 693–713.
 - 5) S. M. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin: “Micromolding in inverted polymer opals (MIPO): Synthesis of hexagonal mesoporous silica opals,” *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1940–1944.
 - 6) J. P. Ge and Y. D. Yin: “Responsive photonic crystals,” *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50** (2011) 1492–1522.
 - 7) M. Harun-Ur-Rashid, T. Seki and Y. Takeoka: “Structural colored gels for tunable soft photonic crystals,” *Chem. Rec.*, **9** (2009) 87–105.
 - 8) Y. Takeoka, M. Honda, T. Seki, M. Ishii and H. Nakamura: “Structural colored liquid membrane without angle dependence,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1** (2009) 982–986.
 - 9) Y. Takeoka, S. Yoshioka, A. Takano, S. Arai, N. Khanin, H. Nishihara, M. Teshima, Y. Ohtsuka and T. Seki: “Production of colored pigments with amorphous arrays of black and white colloidal particles,” *Angew. Chem.*, **52** (2013) 7261–7265.
 - 10) Y. Takeoka, S. Yoshioka, M. Teshima, A. Takano, M. Harun-Ur-Rashid and T. Seki: “Structurally coloured secondary particles composed of black and white colloidal particles,” *Sci. Rep.*, **3** (2013) 2371–1–7.
 - 11) K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn and H. Föll (eds.): *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization* (Wiley, Weinheim, 2006).
 - 12) S. Kinoshita and S. Yoshioka: “Structural colors in nature: The role of regularity and irregularity in the structure,” *ChemPhys Chem*, **6** (2005) 1442–1459.
 - 13) M. E. McNamara, D. E. G. Briggs, P. J. Orr, H. Noh and H. Cao: “The original colours of fossil beetles,” *Proc. R. Soc. B*, **279** (2012) 1114–1121.
 - 14) H. Miguez, F. Meseguer, C. López, F. López-Tejeira and J. Sánchez-Dehesa: “Synthesis and photonic bandgap characterization of polymer inverse opals,” *Adv. Mater.*, **13** (2001) 393–396.
 - 15) Y. Takeoka and M. Watanabe: “Polymer gels that memorize structures of mesoscopically sized templates: Dynamic and optical nature of periodic ordered mesoporous chemical gels,” *Langmuir*, **18** (2002) 5977–5980.
 - 16) Y. Takeoka and T. Seki: “Visualizing conformations of subchains by creating optical wavelength-sized periodically ordered structure in hydrogel,” *Langmuir*, **22** (2006) 10223–10232.
 - 17) D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe and K. Kataoka: “Simple and precise preparation of a porous gel for a colorimetric glucose sensor by a templating technique,” *Angew. Chem. Int. Edit.*, **42** (2003) 4197–4200.
 - 18) K. Matsubara, M. Watanabe and Y. Takeoka: “A thermally adjustable multicolor photochromic hydrogel,” *Angew. Chem. Int. Edit.*, **46** (2007) 1688–1692.
 - 19) S. John: “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2486–2489.
 - 20) S. Gottardo, R. Sapienza, P. D. Garcia, A. Blanco, D. S. Wiersma and C. López: “Resonance-driven random lasing,” *Nat. Photonics*, **2** (2008) 429–432.
 - 21) R. O. Prum, J. A. Cole and R. H. Torres: “Blue integumentary structural colours in dragonflies (Odonata) are not produced by incoherent Tyndall scattering,” *J. Exp. Biol.*, **207** (2004) 3999–4009.
 - 22) J. D. Forster, H. Noh, S. F. Liew, V. Saranathan, C. F. Schreck, L. Yang, J. G. Park, R. O. Prum, S. G. J. Mochrie, C. S. O’Hern, H. Cao and E. R. Dufresne: “Biomimetic isotropic nanostructures for structural coloration,” *Adv. Mater.*, **22** (2010) 2939–2944.
 - 23) R. Hirashima, T. Seki, K. Katagiri, Y. Akuzawa, T. Torimoto and Y. Takeoka: “Light-induced saturation change in the angle-independent structural coloration of colloidal amorphous arrays,” *J. Mater. Chem. C*, **2** (2014) 344–348.

(2014年6月11日受理)