

3D-ヘリカル/らせん構造物質・材料について

3D-Helical / Spiral Structure Substances / Materials

元島 栖二
Seiji MOTOJIMA

岐阜大学 工学部 応用化学科 教授

問合せ/モトジマ セイジ 〒501-1193 岐阜市柳戸1-1
TEL 058-293-2621 FAX 058-293-5012 E-mail/motojima@apchem.gifu-u.ac.jp

キーワード：ヘリカル，らせん，キラリティ，カーボンマイクロコイル，セラミックマイクロコイル，マイクロチューブ
[Abstract] 3次元のヘリカル/らせん構造・運動は，森羅万象の基本であり，決定的な機能・働きをしている。ヘリカル/らせん構造を持つ物質・材料は，同様な高度機能の発現が期待できる。最近，3次元ヘリカル/らせん構造材料は，他のアキラル材料では得られない多くの新規機能が見出されており，21世紀の新しい機能性素材群として大いなる発展が期待されている。

本解説では，バイオミメティックな材料創生よりはるかに概念・規模の大きな，コスモミメティックな新材料創生概念を紹介すると共に，カーボンマイクロコイル (CMC) を中心とする種々のヘリカル物質・材料の合成法，特異的形態，キラリティ (巻き方向) 制御法，特性機能，応用などについて概観する。

1 はじめに

渦巻き銀河 (図1) や地球上の大気や海洋など，天体の動きや自然現象の中には，大渦巻きが普通に見られる。現在の IT (情報技術) の担い手である電磁波の動



図1 渦巻銀河星の大渦巻き

きやわれわれの意識・思いなどの微弱エネルギー波は，

3次元 (3D) のヘリカル/らせん運動をしているといわれている。つる性植物や貝殻など，多くの植物・生物にもらせん構造が観察される。例えば図2は巻貝であるが，黄金比に基づく非常に美しいらせん構造をしている。最新のコンピューターを用いて渦巻きポンプを設計すると，これとはほぼ同じ型が得られるという。図3はオニグモの糸であり，図4はシダの若芽であるが，らせん構造をしている。ミクロな世界でも，われわれ生命体の根源である DNA (遺伝子) (図5) は右手巻き二重らせん構造を，たんぱく質 (図6) は α -ヘリックス (右手巻き一重らせん) 構造をしている。狂牛病 (BSE) は，たんぱく質の1種であるプリオンが，人間の自然の摂理，神の意思に反した行為のため，病原性異状プリオンに変質して起こる。正常プリオンは右手巻き一重らせん構造であるが，病原性プリオンは，このらせん構造が著しく崩れているという。この世のすべての存在，現象，運動は，大渦巻き，3次元 (3D) のヘリカル/らせ

◎特集

ん構造を基本構造としている。すなわち 3D-ヘリカル/らせん構造は森羅万象の基本構造である。もし DNA が二重らせん構造をとらなければ、又たんぱく質が正常な右手巻き一重らせん構造をとらなければ、我々生命体は存在し得ないし、正常な機能の発現も無い。このように 3D-ヘリカル/らせん構造は、究極の高度機能を発現しているが、いったい誰がこのような高度高次構造を造りだしたのであろうか。

21 世紀はナノテクノロジーの時代であり、その究極の目標は、生命体にどれだけ近づけるかにあるとも言われている。生命体の基本構造は 3D-ヘリカル/らせん構造であり、しかも高度のキラリティを持っている。すなわち、21 世紀はこの構造にどれだけ近づけるかが大きな目標・課題でもある。



図 4 オオシダの若芽

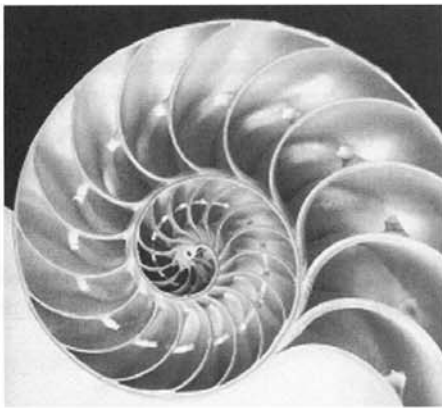


図 2 巻貝

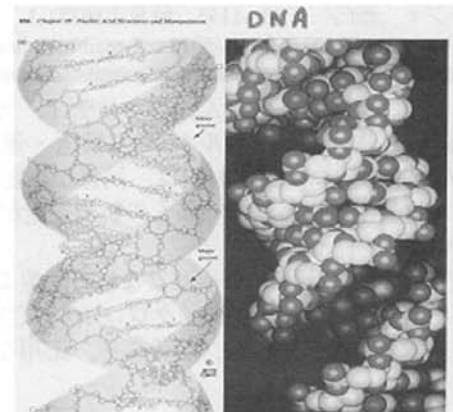


図 5 DNA の二重らせん構造

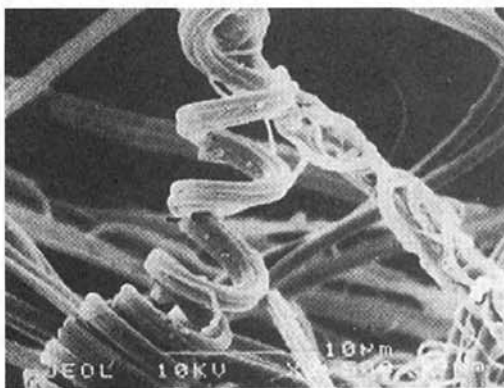


図 3 オニグモの糸

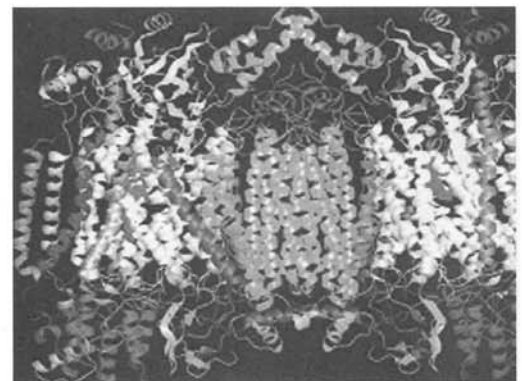


図 6 タンパク質の一重らせん構造

2 材料創製の新概念：コスモ・ミメティック

生命体・自然の作り出す絶妙な高度構造や機能を真似し、学び、手本とし、これを新材料創製に生かす概念は、バイオ・ミメティックと言われ、ナノテクノロジーの基本として最近非常に注目されている。宇宙、自然、生命体はもちろん、人類が作り出した電磁波、生命体の持つ波動、あるいは歴史や経済活動を考えても、すべて3D-ヘリカル/らせん構造を基本としている。すなわち、生命体は森羅万象の基本構造である3D-ヘリカル/らせん構造の枠組みの中で生かされているといえる。この基本構造に学び、これを手本として新材料創製に生かす概念は、バイオ・ミメティックな概念よりはるかにスケールが大きく、筆者らは、これをコスモ・ミメティックと名付けた。これは、アメリカの物理学会でも認められている新しい材料創製概念である¹⁾。図7にバイオ・ミメティックとコスモ・ミメティックとの関係を示す。

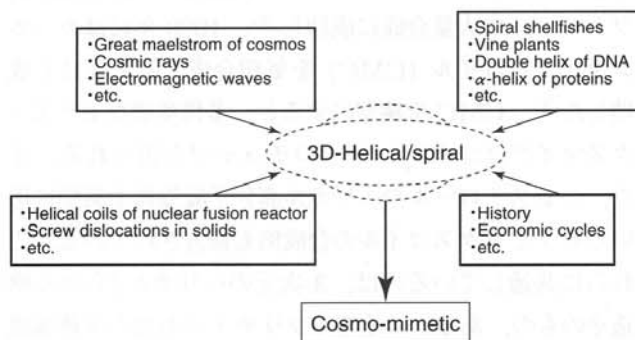


図7 コスモ・ミメティック概念図

3 3D-ヘリカル/らせん構造物質・材料

3D-ヘリカル/らせん構造物質として、著者らは、1989年に世界ではじめてマイクロコイル状の窒化ケイ素(Si_3N_4)ファイバーの人工合成の成功した²⁾。代表的な Si_3N_4 コイルの写真を図8に示す。マイクロコイル状窒化ケイ素ファイバーが合成されて以来、カーボンマイクロコイル(CMC)³⁾、ヘリカルポリアセチレン、あるいはヘリカル有機高分子などの合成研究が活発となった。CMC、ヘリカルポリアセチレンおよびヘリカル有機高分子については、本文中で詳細な紹介があるので、ここでは、セラミックス系コイルについて紹介する。 Si_3N_4 マイクロコイルが人工的に合成できることが見出されて以来、多くのセラミックス系マイクロ



図8 気相合成された Si_3N_4 マイクロコイル

コイルの合成例が報告されている。例えば、 SiC , MC ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Hf}$), MN ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$), SiO_2 , TiO_2 などが、CMCの気相メタライジング法やゾル・ゲル法を用いて得られている。これらは著者らによるレビュー⁴⁾にまとめられているので参照された。これらのセラミックスマイクロコイルをCVD(化学気相合成)法を用いて大量直接合成することはかなり困難である。CMCは再現性良く高収率で合成できるので、これをテンプレート(鑄型)に用いる方法は、種々のセラミックスコイルを合成する方法として非常に便利である。生体高分子などの有機高分子は、一般にヘリカル・らせん構造とるが、八島⁵⁾らは、これを自在に合成する方法を開発した。

4 キラリティ(巻き方向)制御法

CMCの合成に用いられるCVD法では、右巻きと左巻きが同時にほぼ同数成長し、コイルのキラリティ(巻き方向)を制御することは困難である。一方、赤木らは、キラルネマチック液晶をマトリックスに用い、キラル制御されたヘリカルポリアセチレン(図9)を合成した⁶⁾。巻き方向は液晶のキラリティに依存する。Robbierら⁷⁾は、GLAD(Glancing Angle Deposition)法を用いて、電子ビームを連続的に傾斜させながら照射して、完全にキラル制御したツイスト状 SiO_2 ファイバーを合成した(図10)。巻き方向は、基板の回転方向を、またピッチやコイル(ツイスト)径は傾斜角度・回転周期・振幅・基板の上下速度などを制御することにより制御可能である。英ら⁸⁾及び新海ら⁹⁾は、ゾル・ゲル法を用いてヘリカル高分子ゲル集合体を鑄型とし、その上にゾル・ゲル法により SiO_2 や TiO_2 膜をコーティン

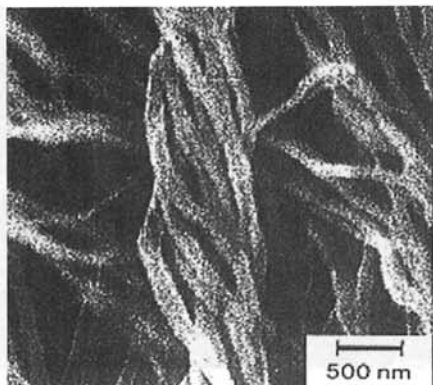


図9 ヘリカルポリアセチレン

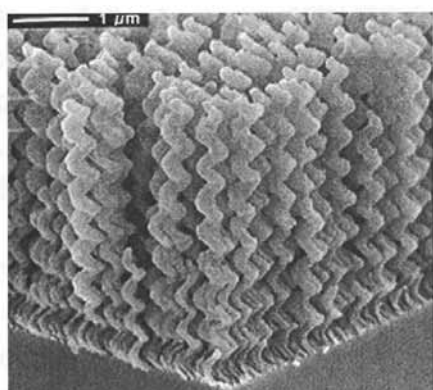


図10 キラル制御された SiO₂ ツイストファイバー

グしてヘリカル（ツイスト）状の SiO₂ や TiO₂ ファイバーを合成した。この場合も鋳型に用いたゲル集合体のキラリティを制御することにより、巻き方向を制御できる。しかしこれらの方法では、大量合成は困難である。ヘリカル構造を持つ材料の特性を十分発揮させるには、図11に示したように、そのキラリティ（巻き方向）および配向性を制御することが必要である。

5 3D-ヘリカル/らせん構造材料の特性と機能

コスモ・ミメティックなヘリカル/らせん構造材料としては、その特徴的な新規構造と種々の電磁波や波動との高度の相互作用を可能とするため、ミクロンからナノオーダーの大きさである必要がある。1953年のNature¹⁰⁾に世界で始めてロープ状に巻いた異常形態の気相成長炭素繊維（VGCF）の成長が紹介され、その成長メカニズムに大きな関心が持たれた。その後多くの研究者に

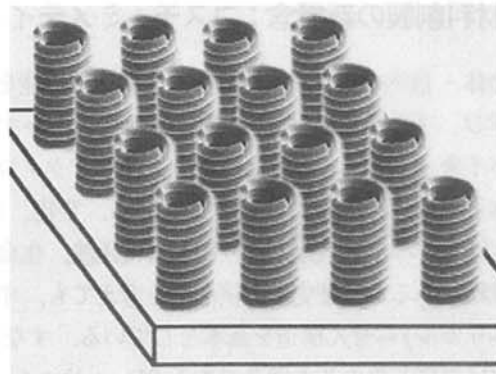


図11 キラル・制御配向されたコイルの模式図

よりヘリカル/らせん状のVGCFの合成が試みられたが、その再現性はほとんどなく、また電磁波との相互作用、材料としての潜在価値や工業的応用への関心も全く払われなかった。筆者らは、すでに述べたように1989年世界ではじめてマイクロコイル状窒化ケイ素（Si₃N₄）ファイバーの大量合成に成功し²⁾、1990年にはカーボンマイクロコイル（CMC）を気相合成することにも成功した³⁾。CMCを鋳型にすると、多種多様なセラミックマイクロコイル/マイクロチューブが得られる。また、コレステロールやヘリカル高分子凝集体を鋳型に用いたセラミックコイルの合成例も報告されている。これらに共通しているのは、3次元のヘリカル/らせん構造そのもの、あるいはそのキラリティのもたらす新規機能性の発見、それを用いた新規機能性材料への応用に大きな期待が持たれている点である。

最近、携帯電話や各種電子機器から発生する電磁波による航空機や鉄道の運行障害、医療機器の誤動作、健康障害に対する危惧などが大きな社会問題となっており、その解決のため、多くの電磁波遮蔽・吸収材が提案・実用化されている。しかし、現在使用されている電磁波遮蔽材は、ほとんどが電磁波の反射を主とするシールド材であるため、電磁波問題の根本的な解決にはならず、反射型でなく吸収型の高性能電磁波吸収材の開発が強く求められている。特に最近、電磁波の使用周波数領域はMHz領域からGHz領域に移行しており、このような高周波領域では、低周波領域で使用されるフェライト系材料ではもはや対応できず、新しい概念に基づく電磁波吸収材の開発が必要である。1990年、バラダン教授により高分子のキララル構造は電磁波吸収をもたらすことが示唆され、導電性ヘリカル/キララル構造ポリマーをベースとした電磁波吸収材が提案された^{11),12)}。しか

し、キラルポリマーの大きさ（コイル径）は nm オーダーであるため、これよりはるかに波長の長い MHz あるいは GHz 領域の電磁波に対しては対応できず、吸収特性も著しく低いという問題点がある。CMC は、ヘリカル/キラル構造ポリマーよりはるかに大きなコイル径やコイル長さを持ち、しかも典型的なキラル構造をしているので、従来のアキラル構造の材料とは全く異なる新規のメカニズムに基づく電磁波吸収が可能であり、新規電磁波吸収材への応用が検討されている。又、吸収された電磁波による発熱作用を応用することも可能である。この場合、通電する必要はなく電磁波を照射すればよいので、遠隔からの均一加熱が可能である。これらの特性は工業用ばかりでなく、がんの温熱治療にも適用可能である。

マイクロオーダーの 3 次元らせん構造を持つ導電性物質に電磁波が照射されると、ファラデーの電磁誘導の法則により、誘導起電力したがって誘導電流が発生し、それに伴いマイクロ磁場が発生する。このマイクロ磁場は生体細胞・代謝の活性化、微生物・菌類・ウイルスなどの増殖・抑制など種々の新規効果の発現が期待できる。そのような例として、ごく微量の CMC を表皮細胞やコラーゲン 繊維束に添加するとそれらの著しい活性化・増殖効果があり、皮膚の若返り効果があるため、化粧品添加剤としてすでに実用化されている。

ナノチューブは直線状中空チューブであるが、炭素原子の配列方法により、ジグザグ型、アームチェア型及びヘリカル型の 3 種類がある。全体の形状は直線状でも炭素原子の配列がヘリカル状になったヘリカル型ナノチューブは半導体的特性があり、また全体の形状が直線状ではなくヘリカル状となったナノチューブ（図 12）では、金属でも半導体的でもない半金属的特性を示すことが予想されている。その理由として理論的・実験的見地からの考察がなされている。ヘリカルナノチューブ/ファイバーは、電子線エミッターとしてナノチューブより優れているといわれているが、これは発生した電子線がヘリカル的な動きをするためと考えられる。

らせん状有機高分子は比較的柔軟で、容易にらせん-らせん転移が起こる。例えばらせん状ポリシリコン（有機ポリシラン）では、温度により左巻きと右巻きの変化（らせん-らせん転移）が起こり、その際らせん巻きの方向によって生ずる光の偏向方向の違いを利用して、光スイッチとして応用できる。

このように、3 次元ヘリカル/らせん構造材料は、他

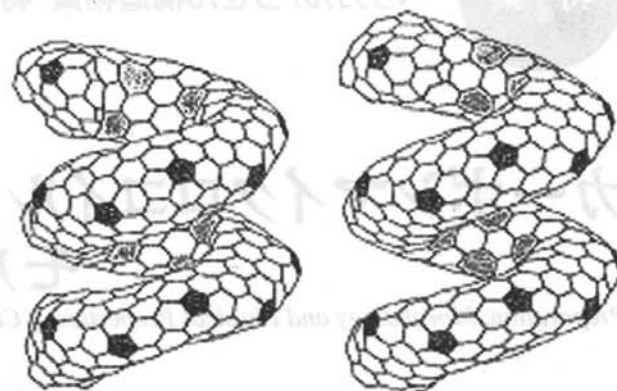


図 12 ヘリカルナノチューブの模式図

のアキラル材料では得られない多くの新規機能が見出されており、21 世紀の新しい機能性素材群として大いなる発展が期待されている。

[参考文献]

- 1) S. Motojima and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3919-3921 (1999).
- 2) S. Motojima, *Nature*, **339**, 179 (1989).
- 3) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 321-323 (1990).
- 4) S. Motojima and X. Chen, in *Encyclopedia for Nanosci. Nanotech.*, (in press).
- 5) 八島栄次, 現代化学, **357**, 52-59 (2000).
- 6) 赤木和夫, 現在化学, **345**, 49-57 (1999).
- 7) K. Robbier, and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 1460 (1976).
- 8) 英 謙二, 白井王芳, 表面, **13**, 569-579 (2000).
- 9) 小野善之, 鄭鐘和, 新海征治, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **43**, 1079-1087 (2000).
- 10) K. V. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Nature*, **171**, 756 (1953).
- 11) V. K. Varadan, V. V. Varadan, USP. 4948922 (1990).
- 12) V. K. Varadan, 第 1 回 CMC 研究会予稿集, (1997/10, 名古屋) .