



音で流れるナノファイバー（<特集>音と纖維ー聞きたい音・消したい音ー）

津田, 明彦

(Citation)

纖維学会誌, 74(7):292-297

(Issue Date)

2018-07-10

(Resource Type)

journal article

(Version)

Accepted Manuscript

(Rights)

© 2018 The Society of Fiber Science and Technology, Japan

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90007293>

音で流れるナノファイバー

Acoustic Flow of a Nanofiber

津 田 明 彦

1. はじめに

音楽は音による芸術であり、時間を軸として様々な音が融合して、音と静寂、音の高低、音の強弱などが変化する。それらを組合せることによって、音楽のリズムやメロディーそしてハーモニーが生まれる。人は音楽を作曲したり、演奏したり、鑑賞することによって、それを楽しみ、それに癒され、それに高揚する。また反対に、悲しんだり、驚いたり、恐怖する。音楽には感情を増幅させる働きがある。音楽は、人の気持ちと密接に関わっていて、その心理的効果が古くから知られている。著者は、新しくてユニークな分子を創り、新たな機能を開発することを専門とする有機化学者の一人であり、音楽とは無縁の職業と思われるかもしれない。しかし科学研究の世界は、多くの失敗とわずかな成功の積み重ねから成り立っていて、実験がうまくいかない時や、新しい発見に心躍る時など、自身の心理状態をコントロールするために音楽の果たす役割はとても大きい。

音楽を聴いている時に、私はふと、音楽と分子の関わりが気にかかった。「人は音楽を聞くことができるが、分子は音楽を聞くことができるのだろうか?」しかしすぐに、このような発想は分子が生き物ではないため、少々ばかげていると思った。音楽の心理的な効果によって、人が時々そのように、身近な「物」を擬人化してしまい、あたかもそれらが音楽を聴いていると想像したとしても、決して不思議なことではないだろうと考えたからである。しかし、著者が専門とする物質科学的な視点から、それをよく考えてみると、音は多数の分子が集まって形成する物質の振動であり、音の振動と分子に何らかの物理的な関わりがあつても不思議ではないことに気がついた。

音楽と人の心の関係は音楽心理学として研究が進んでいる。しかし、音と物質の分子レベルでの関わりはほとんど研究されていない。そのような背景において著者らは、それに強い興味を持ち、大学において科学的研究を行ってきた。そして最近、音で整列するナノスケールの繊維状分子集合体(ナノファイバー)の開発に成功した。本稿では、音で整列するナノファイバーに関する著者らのこれまでの研究を紹介する。

2. 音響熟成による効果

音楽を聴かせると、食べ物の味がおいしくなる、植物の収穫量が増える、木材などの強度が増大する、などの広告や報告を目にすることがある。ワイン、焼酎、味噌、醤油などの醸造過程において、樽などの容器に直接トランシスデューサなどを接触させて音楽振動を与えると、それらの味が変化することが経験的に知られており、音響熟成法として実際にいくつかの食品産業で利用されている。例えば、ワインの場合、音波照射によって水分子が形成するクラスターが小さくなることにより、その熟成過程に変化が生じ、味が変化すると考えられている¹⁾。一方、東北地方の有名な酒造会社でもこの方法が用いられており、モーツアルトなどのクラシック音楽を聴かせることによって酵母の密度が増加して味が変化することが確認されている。さらに最近、材木の乾燥過程において、常温熟成庫の中でクラシック音楽を聴かせ、熟成乾燥させるという方法が注目されている。この方法を用いると、木の細胞が破壊されることなく、木材の持つ油分やエキスがそのまま残り、保湿作用・保水作用・防菌作用を持ち合わせ、時間とともに美しいツヤも出てくると言われている。また、音楽を流しながらカイワレダイコンなどの植物を栽培すると、成長に変化が現れるなどの報告もある。どうして、それらのような現象が起こるのだろうか? それらの効果は、心理的効果なのではないだろうか? 「音楽の音」と「物質」の直接的な物理的関わりが、科学的に明らかになっていないため、多くの人がそのように疑問を投げかけることであろう。

3. 音と分子

先にも述べたように、物質科学的な視点から見てみると、そもそも音は、空気や液体など物質の振動(波)である。音の波は空気のうすい層(疎)と濃い層(密)が交互に伝わる疎密波であり、真空中で音は伝わらない。気体・液体・固体を形成する最も小さな単位は、分子である。極めて複数の分子が集まってそれらを形成し、音の波を伝播させることができるようになる。音は物体を通して伝わる力学的エネルギーの変動であることから、物体を構成する分子と音に、何らかのエネルギー的なやり取りがあつても不思議ではない。実際に、

人の耳では聴くことのできない 20 kHz 以上の高い周波数を持つ超音波によって、溶液中の高分子化合物を整列させる研究や、発生したキャビテーションを利用した化学反応の促進効果などが報告されている(図1)²⁻⁵。しかし、人間の耳に聞こえる音は、20~20,000 Hz の周波数を持つ可聴音であり、その波の大きさ(波長)は数センチメートル(cm: 10⁻¹m)から数メートルにまで及ぶ。したがって、それをオングストローム(Å: 10⁻¹⁰m)からナノメートル(nm: 10⁻⁹m)サイズの分子と比較すると、地球と野球ボールほどのスケールの差が存在することから、音と分子が直接同調して、分子レベルで何らかの物理現象を生じる可能性は低いと考えられる。音と物質の分子レベルでの関わりはほとんど未知であり、科学的にとても興味深い。このような背景において、著者らの研究グループでは最近、音で整列するナノファイバーの開発に成功した。この研究成果は、前述の音響熟成食品や材料などの効果を直接裏付けるものではない。しかし、音と物質のナノレベルでの関わりを明らかにした初めての例であり、それらの効果を科学的に解明する上で、とても重要な発見として注目されている。

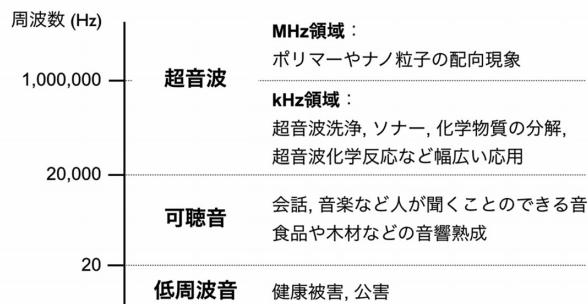


図1 周波数による音の分類

4. 音で配向する超分子ナノファイバー

分子スケールの世界では、熱運動する媒質の分子の不規則な衝突によって引き起こされるブラウン運動が支配的になるため、小さな分子が、それに打ち勝って溶媒分子の巨視的な流れに沿って整列することは難しいと考えられる。しかし、分子や分子集合体が溶媒分子のブラウン運動を平均化できるほどに大きければ、溶液の流れを感じ取ることができるようになる。音波振動が引き起こす液体分子の流れを感じ取ることができるように分子や分子集合体の開発を目指して、著者らは、化学的なアプローチによって、金属ポルフィリン(ZP)の自発的な自己集合化を利用することによる超分子ナノファイバーの開発を行った⁶⁾。

ポルフィリンは、ディスク構造を持つ色素化合物であり、合成化学的なアプローチによって様々な置換基(分子ユニット)を取り付けることができる。それら置

換基の働きによってポルフィリン分子を集めて、様々な形状のナノスケール集合体を人工的に創り出すことができる。著者らが合成した亜鉛ポルフィリン ZP は、二つのカルボキシフェニル基と 4-ピリジル基を持ち、水素結合や配位結合などの複数の分子間力によって集合化して、ナノスケールのファイバー(ZP_p)を形成する(図2)。このようなナノオブジェクトを直接目で見たり、一般の光学顕微鏡で観察したりすることはできない。しかし、最近のめまぐるしいナノテクノロジーの発展によって大きく進化を遂げた電子顕微鏡などを用いると、それが可能になる。ここでは、ナノサイズの太さを持つ、針状のナノファイバーを確認することができる。

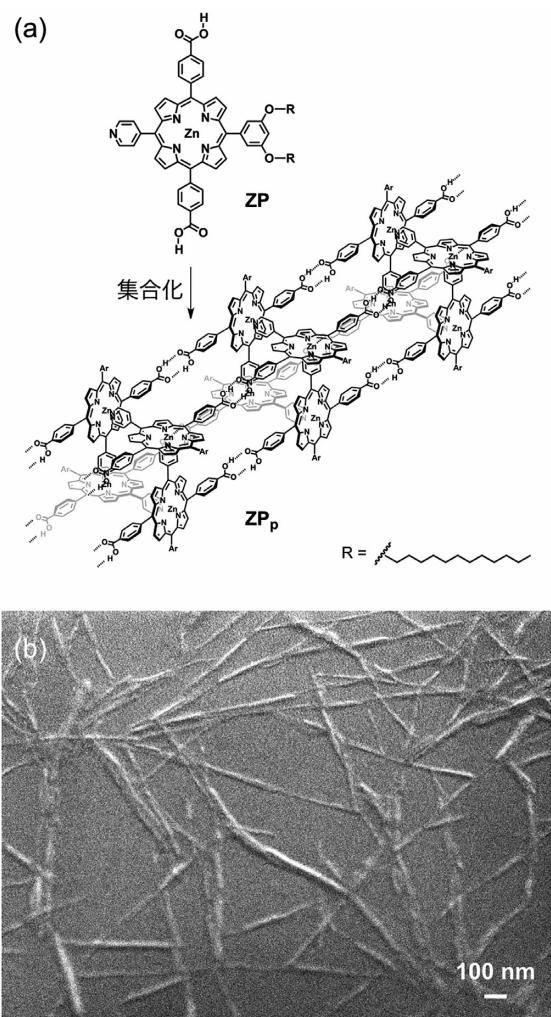


図2 (a)ポルフィリン誘導体の自己集合化によるナノファイバー形成と、(b)走査型電子顕微鏡(SEM)による観察写真

溶液中におけるナノファイバーの整列状態は、直線二色性(LD)スペクトルで知ることができる。LDスペクトルは、水平方向の直線偏光と垂直方向の直線偏光をサンプル溶液に照射し、その光吸収の差から得られるスペクトルである。ポルフィリンなどの色素分子は、可視光領域に特徴的な光の吸収帯を持ち、ナノファイバーが縦もしくは横に整列すると、その吸収帶に

おいて、水平および垂直方向の直線偏光の吸収に差が生じる。著者らは、この ZP_p の溶液に正弦波の可聴音を照射すると、強いLDシグナルが現れ、音の照射を止めるとすぐにそれが消えるという、とても興味深い現象を発見した(図3)。ここで得られたシグナルは、溶液中のナノファイバーが音に応答して整列していることを示している。またこの現象は音の周波数と音圧に大きく依存し、300 Hz以下の低い音にのみLDシグナルの出現を確認することができた。低い音は、高い音と比べて、より大きな溶液振動を引き起こすことができるため、ナノファイバーをより効果的に整列させることができたと考えられる。音を認識してナノファイバーが配向するこのような現象は、音による溶液振動や音響流によって、容器のガラス表面付近や、下降流と上昇流の間に生じる溶液の速度勾配によって起こる「せん断誘起配向」と考えられる。また本現象は、分子の自己集合化によって形成されるナノファイバーにのみ見られる現象と考えられ、市販されているポリマーなどでは、現在のところ確認できていない。本研究成果は、可聴音とナノスケール分子の物理的相互作用を突き止めた世界で初めての例である。

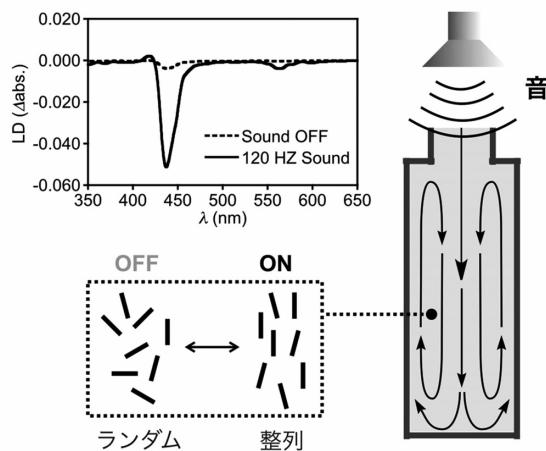


図3 ポルフィリンナノファイバーのクロロホルム溶液に120 Hz音を照射して、ファイバーが整列した際に得られるLDスペクトルと予想される配向メカニズム

5. 音楽の音にあわせて動的に配向する超分子ナノファイバー

超分子ナノファイバーの音響配向現象の応用として、動的な音変化、例えば音楽の音に対するふるまいに対して、筆者を含めて社会からの関心が集まっている。音楽は音による芸術であり、音楽と人の心の関係は音楽心理学として研究が進んでいる。一方、音楽と物質の分子レベルでの関わりはほとんど研究されていない。音楽と化学を組み合わせることに対して筆者の周囲からは肯定的・否定的、様々な意見があったが、我々はそ

れを実行することのできる唯一の研究グループとして、音楽の音と超分子ナノファイバーの物理的相互作用を明らかにし、研究結果を社会に報告する責務があると考えた。

本研究を行うにあたって、動的な音の変化および高周波の音によって生じる溶液の流れに応答する超分子ナノファイバー(AN_p)を新たに開発した(図4)^{7,8)}。前述のポルフィリンナノファイバー(ZP_p)の応答周波数領域は300 Hz以下であり、人が日常で使用している音の周波数のごく一部しかカバーできていない。音楽や歌などの音を認識するためには、ナノファイバーの応答周波数をより高い周波数領域にまで引き上げなければならない。より高い音で整列することができるナノファイバーの開発に向けて、新たな分子をデザインした。平面構造を持つアントラセンに、かさ高い側鎖ユニットを取り付けることによって(AN)、ねじれ構造を持つ柔軟性の高いナノファイバーを合成した。この AN_p の溶液に可聴音を照射しながらLDスペクトルを測定すると、ポルフィリンナノファイバーと同様

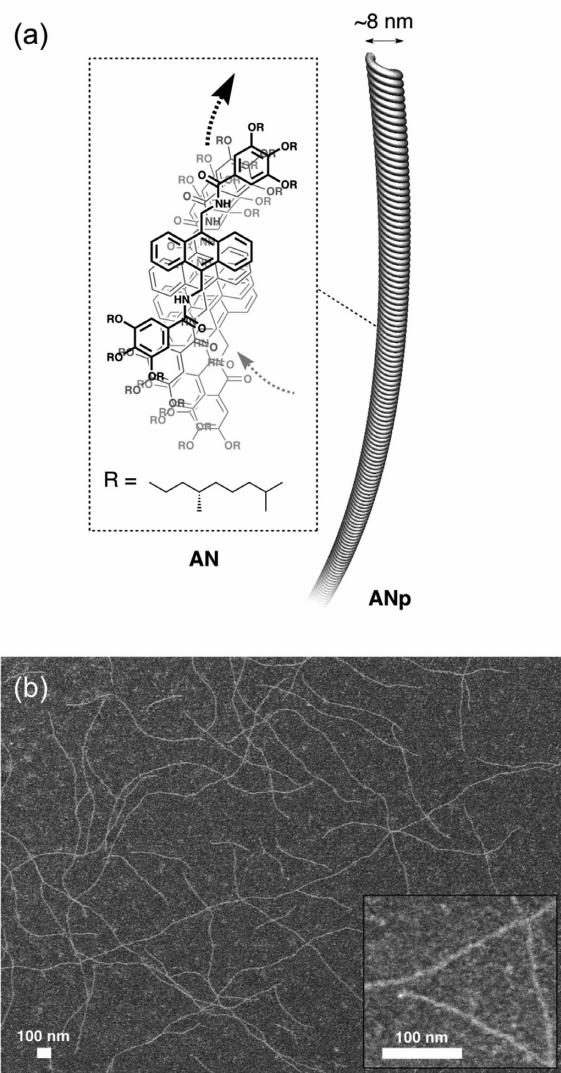


図4 (a)アントラセン誘導体の自己集合化によるナノファイバー形成と、(b)走査型電子顕微鏡(SEM)による観察写真

に、強い誘起 LD シグナルを確認することができた。そして、およそ 1,000 Hz の音にまで応答することができ、溶液中で整列する事が明らかになった。

AN_P の正弦波の音に対する結果を踏まえて、クラシック音楽を演奏した際のナノファイバーの整列挙動を LD スペクトルでモニターした。音楽は時々刻々と変化する音と静寂の組み合わせであり、そのリズム、ハーモニー、メロディーによって特徴付けられる。 AN_P は、秒単位における音の変化に素早く対応して整列状態を変化させることができ、音楽の音の変化に対して適度な応答速度を持つ。このようなナノファイバーが音楽の音変化にどのように応答するのかとても興味深い。まず始めに、ベートーベンの「交響曲第5番ハ短調作品67 運命第1楽章 Allegro con brio」を用いて測定を行った(図 5a)⁸⁾。サンプル溶液に音楽を流し、LD

強度を演奏時間に対してモニターすると、 AN_P が音楽の音に応答して配向し、そのメロディーに特徴的な LD プロファイルを高い再現性で与えることがわかった。得られた LD プロファイルは、楽曲に含まれる 100~1,000 Hz の範囲の周波数の音のエネルギープロファイルによく一致していたことから、 AN_P は、音楽の音によって生じる溶液の流れを感じ取って、動的な整列現象を引き起こしているものと結論づけることができた。その他のクラシック音楽、ロック、歌などに対しても、それぞれに固有のプロファイルを与えることがわかった。

次にモーツアルトの最後の交響曲「交響曲第41番ハ長調 K.551」(ジュピター)に対するナノファイバーの整列挙動を調査した⁹⁾。この曲は基調がハ長調ということもあり、最も明快さと壮麗さを持つ作品である。

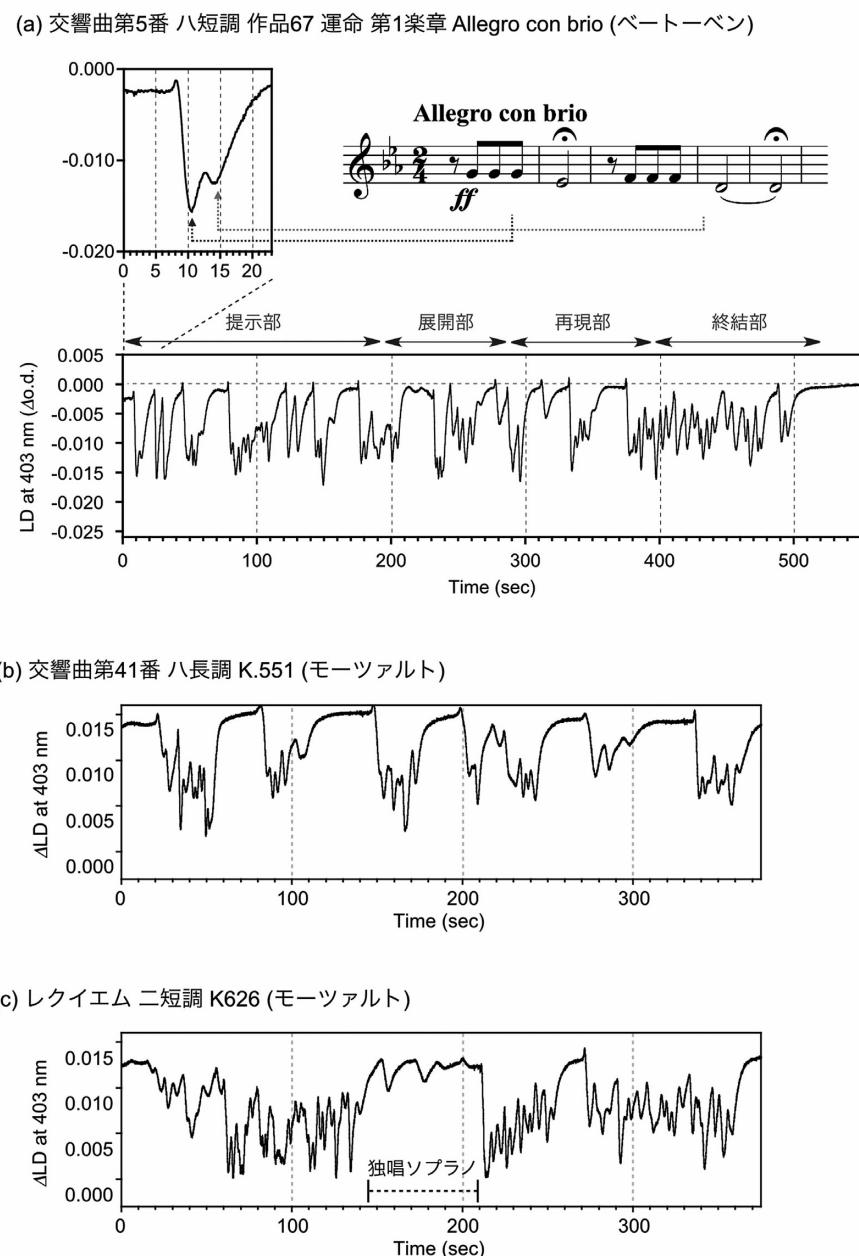


図5 クラシック音楽の演奏下、アントラセンナノファイバーのヘキサン溶液から得られた LD プロファイル

序奏なしで、力強いハ音の連打と優しい旋律が組み合わされた第1主題で始まり、剛と柔の対比が耳を引く付ける。続く第2主題は、弦が美しい柔らかいメロディーを奏でる。展開部は軽やかなメロディーが展開し、主部の再現となっている。この楽章は、各主題、各部分ごとに休止が入るのが特徴となっている。横軸を演奏時間とし、縦軸にファイバーの整列度合を示すLD強度をプロットしたところ、音の強弱と高低に応答して、演奏した音楽に固有の特徴的なプロファイルが高い再現性で得られた(図5b)。力強い演奏で始まる第1主題には、強く低い音が含まれており、ナノファイバーの整列現象が見られた。一方、柔らかい演奏の第2主題は、弱く高い音が主となっており、整列現象がほとんど見られなかった。ナノファイバーは、音楽の音によって生じる溶液の音波振動もしくは音響流を感じ取って、動的な整列現象を引き起こしているものと考えられる。観察された現象のメカニズムを明らかにするために、楽曲に含まれる100–1,000 Hzの範囲の周波数の音を1.0秒の移動平均で二乗平均平方根値(RMS)に変換し、演奏時間に対してプロットした。この値は実質的に、スピーカーから発する音の音圧を反映している。とても興味深いことにこのRMSプロファイルは、得られたLDプロファイルと良い一致を示し、溶液中のANナノファイバーが音楽の音に応答して動的な整列や緩和現象を与えていたことがわかった。

このようなLDプロファイルは、音楽それぞれに固有の形で得られ、曲によって大きく異なる。すなわち、用いた音楽それぞれに対して、ナノファイバーは異なる整列挙動を示す。例えば、「レクイエム二短調K626」に対しては、演奏全般において、ナノファイバーの激しい動的な整列変化を確認することができた(図5c)。曲はファゴットによって静かにはじまり木管楽器が悲しみにあふれる旋律を歌い、強奏で叫び声のようにバイオリンが弾ききったあとバス、テノール、アルト、ソプラノの順で合唱がはじまる。全般的に悲痛さを表現しているこの曲は、音の変化が激しく、それに同調してナノファイバーの整列も変化した。例えば、低音の鼓動に支えられている序奏では激しい変化が生じ、一方、続く独唱ソプラノ部位では穏やかな変化が観察される。ジュピターと比較して、レクイエムは休止部が少なく、絶え間ない音の変化に同調したナノファイバーの整列挙動が特徴的である。

以上のように、我々が開発したナノファイバーは音楽の音に応答して、あたかも踊っているかのようなユニークな現象を示すことが明らかになった。ここで開発したナノファイバーは音楽の音による溶液振動および流動による流体力学的な相互作用によって整列現象を引き起こしていると考えられる。本研究は、音楽とナノスケール分子の直接的な物理的相互作用を科学的

に明らかにした世界で初めての例である。繰り返しどなるが、それらの現象は物質と音の物理的な相互作用であり、ナノファイバーが人間のように音を聴いて、自らの意志で行動している現象ではないことを確認しておきたい。これら音による整列現象は、音響ナノテクノロジーとしてナノマシン、医療、食品化学、材料化学など様々な分野への応用に期待されている。

6. 光と音に応答する多刺激応答性 超分子ナノファイバー

筆者は2008年から神戸大学に所属しており、その間、美しい光と音に彩られた神戸の港町を象徴するような分子を創ることを夢見てきた。我々は、音に応答する超分子ナノファイバーに、光で構造や色を変化させる分子ユニットを組み込むことによって、光と音、複数の物理刺激に対する反応性を付与できると考えた。光と音は互いに波としての性質を持つが、光は電磁力の波であり、音とは異なる。光は分子レベルでの化学反応を引き起こすことができ、音は超分子ナノファイバーにナノレベルでの状態変化を引き起こすことができる。我々は最近、光応答性ユニットをコアに組み込むことによって、紫外光と可視光により音響配向のON-OFFや、誘起LDの波長切り替えができる超分子ナノファイバーを創ることに成功した。まず、光応答性ユニットとして、アズベンゼンをコアに有するAZを設計・合成した(図6a)¹⁰⁾。trans-AZはシクロヘキサン中で自己集合し、ファイバー状の集合体を形成することがわかった。trans-AZに紫外光を照射すると、AZはcis体へと異性化し、集合体はアモルファス状の凝集物に形態が変化した。これら両異性体の音響配向挙動を直線二色性(LD)スペクトルによって評価したところ、ファイバー構造を持つtrans-AZ集合体は可聴音照射によってLDを誘起して音響配向を示すが、cis-AZ集合体はそれを示さないことがわかった。さらなる研究の発展として、次に光応答性ユニットとしてジアリールエテンを組み込んだDEUを新たに設計・合成した(図6b)¹¹⁾。合成したDEU_{open}はn-ヘキサン中でファイバー状構造を形成し、紫外光照射によってファイバー構造を維持したままclosed体へと異性化した。異性化の前後で吸収スペクトルが大きく変化して、両方の状態で音響誘起LDが観測された。本研究では、光によって音響誘起LDの波長変換に成功した。我々は、アズベンゼンやジアリールエテンをコアに組み込むことによって、紫外光と可視光により音響配向のON-OFFや、誘起LDの波長切り替えができる多刺激応答性超分子ナノファイバーを創ることに成功した。

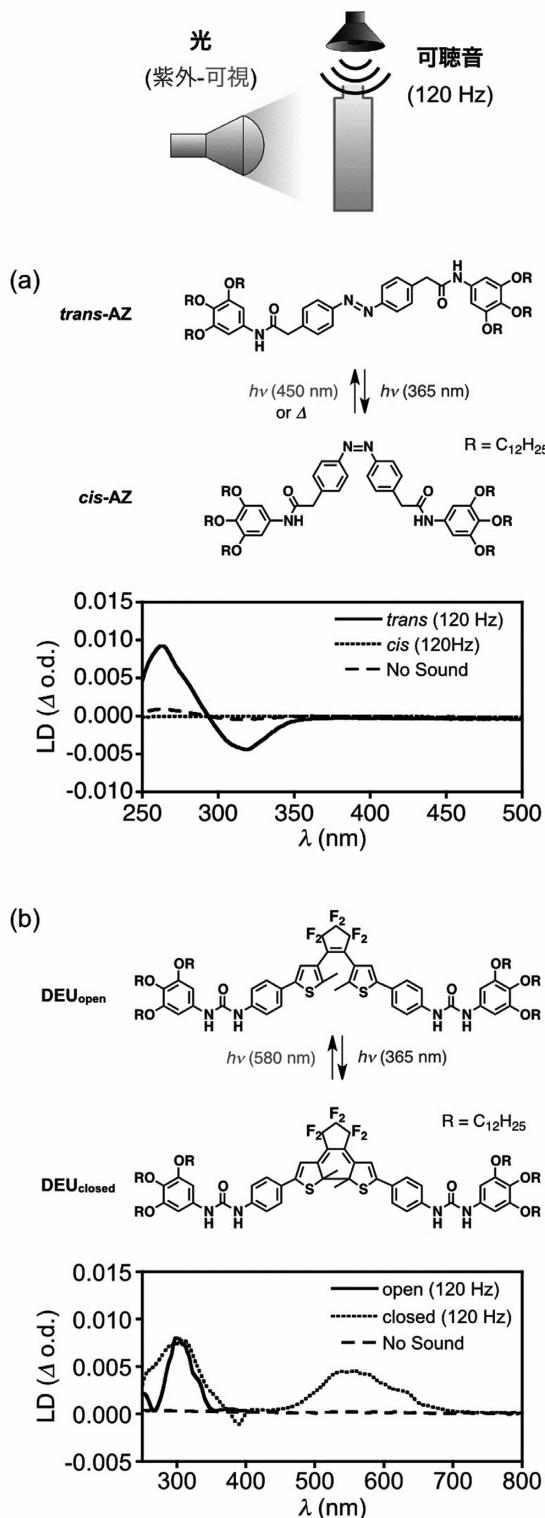


図6 音と光、複数の物理刺激に反応する超分子ナノファイバー：(a)アゾベンゼンを組み込んだ超分子ナノファイバーによる音誘起LDの光制御、(b)ジアリールエテンを組み込んだ超分子ナノファイバーによる音誘起LDの光制御

おわりに

我々は、超分子ナノファイバーが溶液の流れに沿って配向するという現象に着目し、これまでに全く前例のない音で整列するナノファイバーの開発に成功した。有機合成化学的な手法によって、音響配向ナノファイバーに光や電気など様々な物理刺激応答性ユニットを組み込むことによって、さらに進化した多刺激応答性スマートナノファイバーの創製が期待される。

文 献

- 1) 小松 明, 食の科学, 日本評論社 **203**, 52(1995).
- 2) K. S. Suslick, *Science*, **247**, 1439(1990).
- 3) R. Lipeles, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6199(1980).
- 4) K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2901(1994).
- 5) K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *J. Phys. Chem.*, **101**, 1138(1997).
- 6) A. Tsuda, Y. Nagamine, R. Watanabe, Y. Nagatani, N. Ishii, T. Aida, *Nat. Chem.*, **2**, 977(2010).
- 7) Y. Ando, T. Sugihara, K. Kimura, A. Tsuda, *Chem. Commun.*, **47**, 11748(2011).
- 8) R. Miura, Y. Ando, Y. Hotta, Y. Nagatani, A. Tsuda, *Chem Plus Chem*, **79**, 516(2014).
- 9) 津田明彦, KAWADE 夢ムック/文藝別冊「モーツアルト」,河出書房新社, 138(2013).
- 10) Y. Hotta, S. Suiko, J. Motoyanagi, H. Onishi, T. Ihozaki, R. Arakawa, A. Tsuda, *Chem. Commun.*, **50**, 5615(2014).
- 11) Y. Hotta, S. Fukushima, J. Motoyanagi, A. Tsuda, *Chem. Commun.*, **51**, 2790(2015).



AKIHIKO TSUDA
神戸大学大学院理学研究科、滋賀医科大学医学部 准教授、客員准教授
〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1
Tel: 078-803-5671 Fax: 078-803-5671
E-mail: tsuda@harbor.kobe-u.ac.jp
〈専門〉有機化学、光化学、高分子化学、超分子化学
〈趣味〉飲み会、旅行