

液晶の散逸構造を利用した分子モーターの基礎と応用に関する研究

Condensed molecular motor based on the LC dissipative structures

代表研究者 早稲田大学 多辺由佳

Waseda University Yuka Tabe

Aiming at the realization of an artificial nano-motor, we made a pseudo-biomembrane composed of phospholipids and chiral liquid crystal (LC) molecules and confirmed its performance as a motor. The obtained film not only possessed the similar structure to biomembranes but also exhibited the rotational function in the same way as ATPase in biomembranes; when the protons are transferred across the film, the embedded chiral molecules showed the collective unidirectional precession. This is the first observation that such simple molecules (M.W.~400) yet with chiral groups show the unidirectional rotation driven by transmembrane proton transfer, the direction of which is well determined by the molecular chirality and the transfer direction of protons. Assuming that the collective precession should result from each constituent molecule's unidirectional rotation, we did the Molecular Dynamics (MD) calculation and the fluorescent depolarization measurement to detect the single molecular dynamics. The results indicated that the chiral molecules should rotate along the molecular long axis not equally in CW and CCW direction when there was the transmembrane mass transfer. Although the probability difference in the rotational direction doesn't surpass a few percents, the small difference in each molecule can be transformed into the coherent unidirectional precession via the liquid crystalline molecular interaction.

<研究目的>

生体内で生命活動を司るモーター蛋白が発見されて以来、近年に至るまで盛んに研究が続けられている。モーター蛋白の不思議さは、反転対称な外力が与えられても、運動に方向性が生じることであり、さらにナノスケールという小ささにも関わらず、その運動の方向性が熱揺らぎに打ち消されないことであろう。化学反応やポテンシャル勾配による物質流を、モーター蛋白が一方向の線形運動や回転運動に変換することにより、生命体は活動エネルギーを生み出していると言える。

モーター蛋白の高い機能が明らかになるにつれ、人工的にこのようなナノマシーンを創ろうとする試みが始められてきた。しかし現状ではまだ、生体膜と同様の環境で仕事をする人工分子マシーンはできていない。問題点は、蛋白質のような複雑で巨大な分子と同様の機能を持つ超分子を合成することが困難であることにある。これに対して我々は、化学合成とは異なるやり方、すなわちキラルな液晶の分子協調を利用することで、モーター機能を持つ液晶ドメインを埋め込んだ擬似生体膜を実現しようと考えた。1分子モーターの代わりに、小さく単純な構造の低分子が集合してナノドメインを形成し、複雑な分子間相互作用を通して、モーター蛋白と類似の役割を果たせば、今後様々な用途への利用が期待できる。

我々はまた、キラル液晶の集団歳差運動のメカニズムをミクروسケールで解明することにも目標を置いた。先行研究では、キラル液晶単分子膜が水分子透過によって一方向集団回転を示すことが確認されていたが、マクロな現象としての明快さに反して、ミクロなメカニズムは全くわかっていなかった。我々は、生体環境で働くキラル液晶モーターの実現を目指すと同時に、その根底にあるミクروسケールでの分子回転機構を、偏光解消実験と分子動力学計算によって明らかにすることを、もうひとつの研究目的とした。

<研究経過>

1. モーターとして働く液晶ナノ集合体の作製

従来研究では液晶のナノメートルオーダーの薄膜を水中に製作した例がなかったため、試行錯誤で膜の作製に取り組むことから始めた。サンプルには、キラル液晶化合物 **FELIX013** (クラリアントジャパン株式会社) を用いた。**FELIX013** は、室温でスメクティック相と呼ばれる層状構造を形成し、空気中では厚さ十ナノメートル程度でも安定した膜になるが、これを単純に水中に沈めると水圧で破れてしまう。そこで我々は、凍結法を用いることで、液晶薄膜を水中に安定に作ることに成功した。製作可能な膜の厚さは数十ナノメートル、長さ 3 ナノメートルのキラル分子が 10~20 層程度積層した状態である。

次に、膜にプロトン透過させ、同時に分子の集団回転の様子を観察するために、専用のセルと光学系を設計し、自身で製作した。図 1 にその概略を示す。セルはテフロン製で 2 つのスペースに別れており、その真ん中にテフロン板を差し込む構成である。テフロン板の中心には直径 1 ミリの穴を開け、ここに液晶薄膜を張った。液晶膜を除いて 2 つのスペースは完全に分離されており、両方に水を入れた状態で、プロトンやその他のイオンがその間を行き来するとしたら、必ず液晶膜を透過しなければならないことになる。一方、液晶のマクロな構造は、自作の偏光顕微鏡で観察した。図 1 のように、直線偏向したレーザー光を入射して、透過光の直交成分をイメージングすることで、液晶分子の配向状態がわかる。まずは、セルの一方のスペースに **PH2** の酸性水、もう片方に純水を入れて、濃度勾配によるプロトン移動を試みた。しかし、**FELIX013** という液晶化合物は疎水性の絶縁体であり、プロトンの通過を妨げる性質を持っている。そこで我々は、酸性水に正電極、純水側に負電極としてそれぞれ炭素棒を入れ、電圧を印加して、プロトン移動を加速させた。すると、印加電場が 10V/cm を超えたあたりで電流が流れ始め、イオンが透過し始めることが確認された。それと同時に、液晶膜中の分子の歳差運動が始まった。

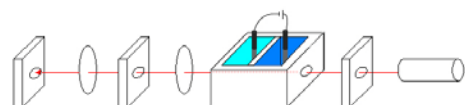


Fig.1 Experimental set-up for chiral LC motor

図2に、観察された4秒ごとのイメージの変化を示す。透過型の偏光顕微鏡では、得られる光の強度は

$$I = h \sin^2 \phi \cos^2 \phi \quad (\phi \text{ は分子の面内の平均方向})$$

で与えられるので、図2に見られる明暗の変化から、液晶の面内回転ダイナミクスが解析できる。今回の実験では初期状態の配向が不均一であったため、図2のように、分子が歳差運動を始める中心点が欠陥を伴っている。

閾値以上の電圧を増加させると、プロトン移動による電流が増加し、同時にキラル液晶の集団歳差運動も速度を増す。電流と、顕微鏡像から解析された歳差回転速度の関係を、図3に示す。膜の構造が不均一であることからエラーバーが大きくなっているが、おおまかには、流れ場と回転の一次結合を示す線形関係が得られた。プロトン透過に際しての電界閾値は、膜厚に対して単調増加の傾向を示した。電流と回転の関係にはヒステリシスがあるが、高速回転させると膜が破壊するため、詳細なヒステリシスの解析には至らなかった。しかしながらこの結果から、キラル液晶分子が膜を透過するプロトン移動によって、一方向に回転することを確かめることができた。

次に、キラル液晶がプロトン移動で回転することを利用して、リン脂質2分子膜にキラル液晶を混合させ、液晶ナノドメインモーターを埋め込んだ擬似生体膜の製作に取り組んだ。しかしながらリン脂質の界面活性が強いため、リン脂質が水と液晶を隔てるシールド膜を作ってしまう、プロトン透過が邪魔されるという結果になった。膜の製法を工夫して、最初から液晶ドメインの分散状態を安定化する必要があり、これについては今後の課題である。

2. キラル液晶分子モーターの1分子運動と集団回転運動の関係の解明

キラル液晶の流れ場による集団歳差運動のオリジンは、古典力学的な描像と対称性から、各分子の長軸周り回転の偏りにあると予想される。それを確かめるべく、キラル液晶単分子膜に蛍光コレステロールを5wt%混ぜて、蛍光偏光解消実験を行った。蛍光基であるNBDはコレステロール長軸に垂直な方向に遷移双極子を持つので、直線偏光した励起光を膜に垂直に照射し、出てくる蛍光の、励起光偏光方向から±45度に偏光した成分を検出した。コレステロール分子が、キラル液晶分子と同じようにふるまうことを前提にすると、分子長軸周りの回転に偏りがあれば、励起光の偏光からみて+45度に偏光した蛍光と-45度に偏光した蛍光には、強度及び時間変化に違いが現れるはずである。結果を図4に示す。わずかながら、-45度の蛍光成分の方が初期の蛍光強度が強いことがわかる。わず

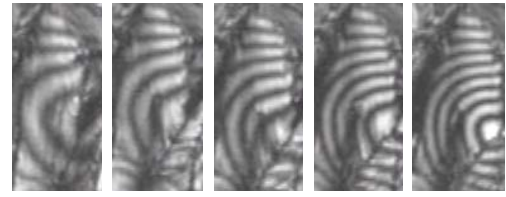


Fig.2 Target pattern formed by coherent molecular precession. The line shows 100 μ m.

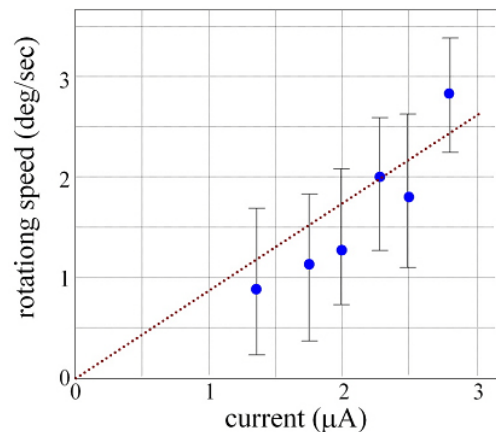


Fig. 3. Relation between proton transfer rate and rotational speed of chiral LC molecules.

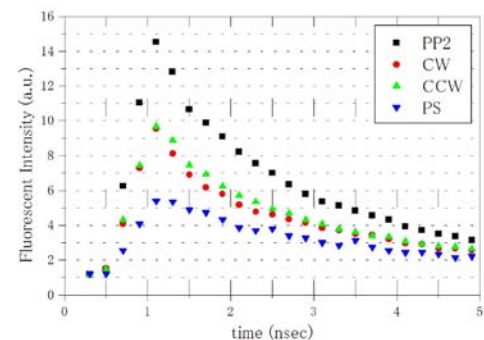


Fig.4. Fluorescence intensity from NBD-cholesterol doped in chiral LC monolayer under water transfer

かとはいえ、この差は、膜に流れ場を与えていない時には観測されない。このことから、棒状の液晶分子の長軸周り回転に、流れ場による偏りが生じていることが、定性的に確かめられた。また、キラル液晶単分子膜の分子の回転緩和時間は数ナノ秒で、通常バルクの液晶中に比べておよそ半分くらいになっていることも確かめられた。

実験と平行し、富士通の **Materials Explorer** を使って分子運動の計算をおこなった。まず、キラル液晶分子を1つだけ端をバネでつないだ状態で固定し、そこに分子長軸と平行にアルゴン流を与えた時の、長軸周り回転を追った。この計算の目的は、キラリティというプロペラを持った分子に流れ場を与えられると、マクロな風車のように、単独でも一方向回転をするかどうかを確かめることにある。計算上の問題点は、分子の1端をゆるく固定するという設定をどうするかで、今回は、(R)-OPOB分子(クラリアントジャパン株式会社から提供)の先端のカーボンの重さを仮想的に100倍にすることで解決した。計算時間を10ナノ秒までとって平均を繰り返した結果、1分子が単独で存在した時の長軸周り回転には、有意な回転方向の偏りは見られなかった。このことは、室温での熱揺らぎに打ち消されずに回転偏りを発現するには、多数の液晶分子の協調的相互作用が必要であることを示唆している。

そこで次に、液晶分子の数を64個に増やし、1分子の時と同様に片端の炭素を平面にゆるく固定した状態の単分子膜を作り、アルゴン流れ場を与えた時の、分子の長軸周り回転を計算した。今度は(R)-OPOB分子とキラリティが逆の(S)-OPOB分子の両方を対象とし、1nsまで計算して平衡状態に達した後の、分子の回転角速度の統計平均を求めた。結果を図5に示す。平均して、(R)-OPOB分子は-0.3 deg/ps、(S)-OPOB分子は+3.1 deg/psの速度で長軸周り回転を行っていることがわかる。統計数が十分ではないが、現段階で定性的に、アルゴン流がない時には回転方向に差がないこと、同じ条件でも分子数が32個以下では回転偏りが見られないこと、またOPOBと似た構造を持つアキラルな分子では回転に偏りが出ないこと、などが明らかになった。この結果から、ミクロな分子長軸周り回転の偏りが、実験で観察されるマクロな集団歳差運動のオリジンになっている可能性が、MD計算からも示唆された。

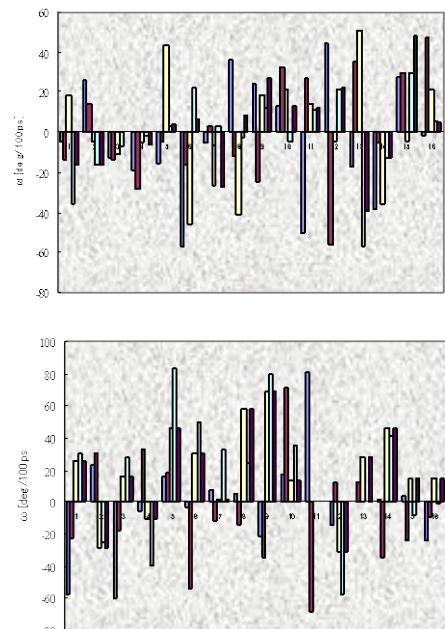


Fig.5. Averaged rotational speed of (R)-OPOB and (S)-OPOB molecules under Ar glow. The graph shows the probability averaged over 1ns.

<考察>

モーターとして働く液晶ナノ集合体の作製については、膜を透過するプロトン移動によってキラル液晶分子を一方向に集団回転させることに成功したが、液晶のナノドメインをリン脂質膜に分散させることにはまだ課題が多い。リン脂質は、液晶ドメインを水に接触させないようにシールドした構造を自発的に作るため、例え初期には分散構造が実現されていても、水中に入れた段階で再配列が起きる可能性が高い。実際、液晶膜がリン脂質膜にサンドイッチされた状態はきわめて安定で、液晶だけの場合と違って容易には破壊されない。液晶ドメインの分散は、気液界面では自発的に実現されるため、現在の凍結法に代わってLB法などの製膜法を試みる必要がある

と思われる。

膜を透過するプロトンとキラル分子の回転速度は、ほぼ線形であることが確かめられたが、印加電圧と電流（回転速度）との関係には非線形性が見られた。まだ定性的な結果の段階だが、同じ外力の元でプロトンが液晶中を透過する時、速く移動するほど抵抗が小さい傾向が見られた。一般に物質が流体中を運動する時に受ける抵抗は、遅い運動に対しては近似的に速度に比例し、移動運動が速くなると高次項が無視できなくなる。今回観測された、液晶中を移動するプロトンのふるまいは、この一般的な描像と逆のものであった。これは液晶の協調的な分子間相互作用が働いた結果であることは間違いなく、応用的な発展についてもメカニズムの解明についても、今後の重要な課題と考えている。

キラル液晶分子モーターの1分子運動と集団回転運動の関係の解明については、当初の目的であった、分子の長軸周り回転の偏りを検出することができ、またMD計算でもそれを支持する結果が得られた。キラル液晶薄膜の流れ場による集団歳差運動が、個々の分子の長軸周り偏差にオリジンを持つということは、回転がマクロな性質ではなくミクロな運動によるものであることを意味しており、分子モーターとしての発展を考える上でも重要な知見である。一方、予測された通りではあったが、個々の分子の回転偏差は非常に小さく、定量的な差を出すには、より高い実験精度が求められることがわかった。個々の分子運動の偏りが、マクロな一方向回転に変換される過程を解明するためには定量的な偏差の検出が必要で、今後より実験の精度を上げるための工夫をしていきたい。

<研究発表>

口頭発表

1. Yuka Tabe, Tatsuya Tezuka, Yu-ichi Okumura, Hiroshi Yokoyama; “Chiral LC nanomotor in pseudo-biomembranes driven by proton transfer”, 21st International Liquid Crystal Conference (Keystone, 2006)
2. 多辺由佳 ; 「液晶が作る分子機械」, 第26回表面科学講演大会 (吹田, 2006)
3. 多辺由佳 ; 「ソフトマターに見られる散逸構造」, 第55回高分子討論会 (富山, 2006)
4. 多辺由佳 ; 「二次元液晶の非平衡ダイナミクス」, 日本物理学会第61回年次大会 (松山, 2006)
5. 多辺由佳 ; 「二次元液晶の散逸構造—光で走る・水で回る—」, 日本液晶学会講演会 (大津, 2005)
6. Yuka Tabe; “Dissipative structures in condensed molecular films”, Kyoto Workshop on Development of Non-equilibrium Physics in Material and Biological Science (Kyoto, 2005)
7. Yuka Tabe; “LC molecular motor”, Gordon Research Conferences on Liquid Crystals (New London, 2005)

誌上発表

1. 多辺由佳 ; 「キラル液晶分子モーター」 液晶 10 巻 3 号, p277-283 (2006)