

## しなやかなナノカーの操作手法開発

～これまで難しかった「柔らかい車体分子」の構造と動きの精密制御に成功～

配布日時：平成29年10月13日14時

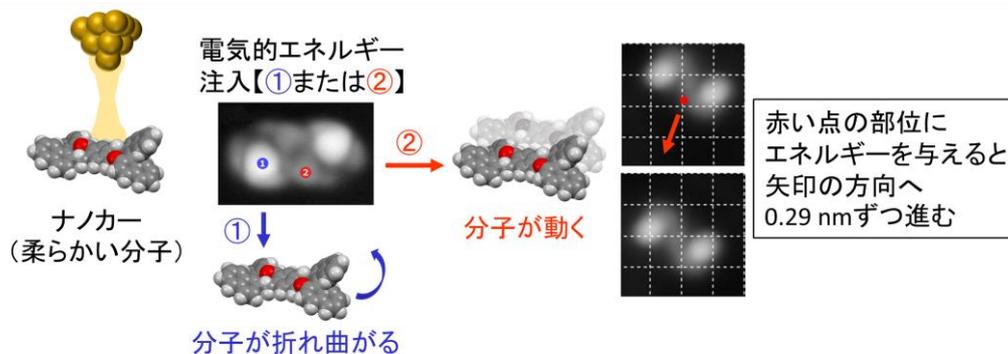
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

### 概要

1. 分子の車による国際レース「ナノカーレース」に日本代表として参加したNIMSチーム（チームリーダー 中西和嘉主任研究員）らは、レースへの参加を通じて、これまで難しかった形の変わりやすい「柔らかい分子」の変形や動きを精密に制御することに成功しました。柔らかい分子を分子マシンとして活用できる技術として期待されます。

2. 2016年ノーベル化学賞の受賞テーマとなった「分子マシン」は、外部からエネルギーを与えて、ナノスケールで動きを制御できる分子として、材料や医療への応用が期待されています。分子マシンとなる分子の候補には、エネルギーを与えても形が変わらない分子と、形が変わる「柔らかい分子」があります。極小の分子の世界で形と動きを同時に制御することは困難なため、これまでは形が変わらない分子を使って動きを制御する研究が行われてきました。しかし、もし形の変わりやすい柔らかい分子の構造と動きを正確に制御することであれば、分子マシンの設計の幅を広げることができます。そこで研究チームは、分子マシンの制御技術向上を目指して今年4月に開催された「ナノカーレース」に出場するにあたり、出場チームで唯一、柔らかい分子をナノカーとして使用することに挑戦しました。

3. 日本チームがナノカーとして用いたのは、溶液中では折りたたまれた状態と開いた状態が常に変化する柔らかい分子です。金属表面に置かれたナノカーに電気的なエネルギーを与える際に、下図の①の位置に正確にエネルギーを与えると、ナノカーを折り曲げるように変形でき、②の位置にエネルギーを与えると、一定方向に0.29 nm（ナノメートル）ずつ分子を進めることに成功しました。この成果は、柔らかい分子でも適切な位置にエネルギーを与えることで、構造と運動を精密に制御できる可能性を示しています。



4. 今後、この技術を発展させ、柔らかい分子も分子マシンの設計に使用することで、様々な機能を持つ分子マシンを実現できると期待されます。現在、分子マシンの制御技術のさらなる発展を目指し、第2回ナノカーレースの開催について、研究者の議論が始まっています。

5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点の中西和嘉主任研究員、ナノ材料科学環境拠点の白井康裕主任研究員、国際ナノアーキテクニクス研究拠点の有賀 克彦 グループリーダーおよびフランス国立科学研究センターのウィヒョ・ソウ主任研究員、クリスチャン・ヨアヒム グループリーダーらとの共同研究です。本研究成果は、国際学術雑誌「ACS Nano」のオンライン電子版にて平成29年10月9日（現地時間）に正式掲載されました。

## 研究の背景

「分子機械の設計と合成」、は2016年のノーベル化学賞の受賞テーマです。分子機械とは、外的なエネルギーの注入により機械的な動きをする分子であり、分子という極小の部品をつかって機械的な動きをするものが作れることに対して賞が与えられました。しかし、分子機械は、機械としては未発達であり、「発展の段階としては、分子モーターは1830年代の電気モーターと同じで、科学者たちが様々なホイール部品を発表した段階であり、これらが洗濯機、扇風機、フードプロセッサにつながるとは分からなかった。」とノーベル財団公式HPに示されたとおり、まだ世の中に役立つ段階には無く、さらなる発展が待ち望まれています。

1つの分子を見て操作するためには、原子レベルに細い探針<sup>1)</sup>を使い、微少な電圧下で流れる微少な電子(トンネル電流)<sup>2)</sup>を利用して原子レベルの凹凸をなぞって“見る”必要があります。この原子レベルを見られる顕微鏡は、走査型トンネル顕微鏡<sup>3)</sup>と呼ばれ、ノーベル物理学賞を受賞したゲルト・ビーニツヒ博士とハインリッヒ・ローラー博士によって作り出されました。分子の車は、非常に小さく、実際の車の20億分の1であり、この関係は野球ボールと地球の関係(20億倍の大きさの差)に等しいです。このように分子は非常に小さいので、1つの分子を観測して操作することは簡単ではありませんが、走査型トンネル顕微鏡<sup>3)</sup>らの発展により可能となってきました。これまで、より扱いやすい安定で剛直な分子を対象とした研究が行われてきましたが、本研究では、様々なコンフォメーション<sup>4)</sup>を取るしなやかな分子の、形と動きを単分子レベルで制御する手法を見いだしました。

## 研究内容と成果

生体内では、巨大な有機分子であるタンパク質がコンフォメーション<sup>4)</sup>を変化させて変形することで、様々な機能を出しています。一方、小分子のコンフォメーション<sup>4)</sup>を自在に変化させることは、利用するエネルギーが小さいことや、変形前後の構造を保てないことからむずかしく、これまで小分子の構造変形は大きな光や化学エネルギーを利用して、化学結合を切ったりつなげたりし直すことで行ってきました。NIMSの中西・有賀らは、一般に用いられる3次元溶液という環境ではなく、2次元気水界面(水の上)という場を用いて、気水界面に並んだ分子に小さい力学的エネルギーを与えることで分子のコンフォメーション<sup>4)</sup>変化を可能としてきました。これは単分子膜レベルでの柔らかい分子のコンフォメーション<sup>4)</sup>変化を可能とするものですが、単分子レベルでの分子の挙動は未知でした。今回、ナノカーレースへの参戦を機に、単分子観測・制御の専門家であるフランス国立科学研究センターのソウ、ヨアヒムらと協同することで、柔らかい分子の1分子としての挙動を理解し、構造・運動の制御を可能としました。

日本チームのナノカーは、2つのビナフチルというヒンジ型の可動部位(パドル)をベンゼンでつないだダブルパドル型分子です(図1)。本分子はエネルギーを与える前の基底状態と、エネルギーを与えた後の励起状態で安定構造(ヒンジの開き具合等)が異なるため、エネルギーを与えるとパタパタ動くことを理論計算で確認しました。このナノカーはしなやかに様々な形をとることができ、両端のビナフチルの相対的位置に応じて小さく折りたたまれた形、平たい形など主に3種の構造を取り得ます。室温溶液中ではエネルギー的に不利な平たい形は観測できず、折りたたまれた形を含む2つの形の平衡状態にありました。単分子観測・操作は、超高真空極低温走査型トンネル顕微鏡<sup>5)</sup>を用いて金(111)表面上で行われました。金表面ではコンパクトに折りたたまれた形のみが存在し、主に2量体の集合体として得られました。

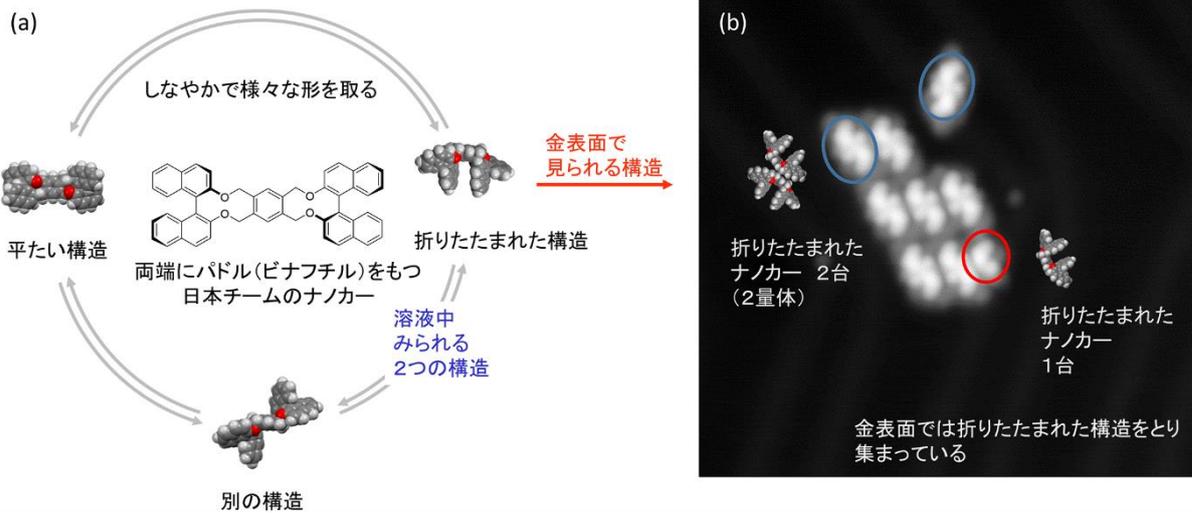


図1 日本チームのナノカー、ダブルパドル型分子の構造。(a) しなやかで様々な形をとります。溶液中では折りたたまれた構造を含む2つの平衡状態にあります。(b) 金表面でのナノカー。主に折りたたまれた形がペアになって(二量体、青丸)それがさらに集まった状態で金表面に付きます。赤丸はペアになっていない1台のナノカー(単量体)。

分子を動かすためには探針<sup>1)</sup>で物理的に押ししたり引っ張ったりする方法と、触らずに電流を流し電気的なエネルギーを与えて分子を励起させて動かす方法があります。前者は比較的検討されており、汎用性になりつつあるのに対し、後者は発展途上です。本研究では後者の手法で分子を動かすことを検討しました。この手法では、探針<sup>1)</sup>から分子にトンネル電流<sup>2)</sup>を流す必要があり、分子にアクセスしやすいよう表面に広がった平たい形が適します。そのため、小さく折りたたまれた形から平たい形を作成する必要があります。しかし、通常の探針<sup>1)</sup>のみを利用した分子操作法では、小さく折りたたまれた構造が比較的強く閉じており、探針<sup>1)</sup>で押ししたり引いたりしてもうまく広げられず構造変形をせずに金表面上で移動するのみでした。ここで、隣接するクラスターをアンカー(碇)として利用し、探針<sup>1)</sup>からの物理的な力を、分子が広がる方向にうまく与えることで、小さく折りたたまれた形から平たい形を作成することに成功しました(図2)。これまで小さいエネルギー(溶液中の単分子として数 kcal/mol 以下)で可能なコンフォメーション<sup>4)</sup>変化は探針<sup>1)</sup>のみの利用で可能でありましたが、小さく折りたたまれた形から平たい形への変形のように、比較的大きなエネルギー(溶液中の単分子として10~20 kcal/mol 程度)が必要である場合には、アンカーを利用した本手法が有効で有り、さらに複雑な分子の操作も可能となります。

### 折りたたまれたナノカーから平たいナノカーへ引き延ばして変形 押し動かす



図2 小さく折りたたまれたナノカーから平たいナノカーを作成。隣接する分子群をアンカーにして探針<sup>1)</sup>を使って、折りたたまれた分子を引き延ばします。探針<sup>1)</sup>の方向は矢印のとおり。

平たい分子に対して、微分トンネルコンダクタンス ( $dI/dV$ ) を測定し、この分子を動かすために必要な、分子の励起状態の電子状態密度分布図を得ました (図3)。同じ平たい形の分子でも、電気エネルギー (トンネル電流<sup>2)</sup>) を与える部位によっては、折れ曲がったり、動いて進んだりと様々な挙動をすることがわかりました。適切な位置に適切な強さでエネルギーを与えると、分子が移動していくことが分かり、一回に 0.29 nm ずつ移動することがわかりました。

### 平たいナノカーを押さずに動かす

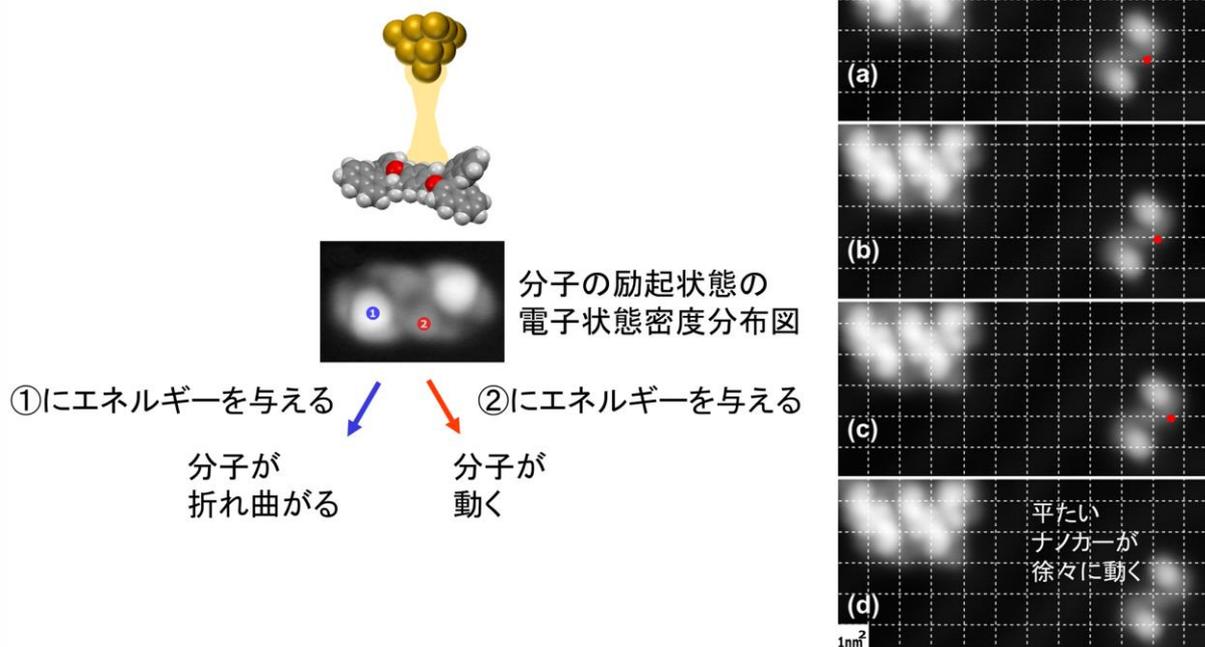


図3 平たい分子への電気エネルギー (トンネル電流<sup>2)</sup>) による活性化と分子の移動 (a→d)。

### 今後の展開

ノーベル財団 HP により記されているとおり、分子機械の技術は、発展すれば将来的には新素材やセンサー、エネルギー貯蔵システムの発展に間違いなく貢献する技術であり、さらなる発展が望まれています。しかし、分子1つ1つの挙動の解明や表面での自在制御は発展途上です。これまで分子機械は溶液中で大量の分子を調べ、その平均的な形や動きをもって理解されてきました。分子機械を真に極小の機械として利用するためには、1つ1つの分子を表面で制御できる技術が必須です。本研究では、しなやかに構造を変える柔軟い分子の単分子構造・運動制御法を見いだしました。この技術を発展させていけば、未発達な極小機械としての分子機械の自在制御が可能となり、材料や生体の中で働く極小の機械への発展が期待されます。本研究は第一回国際ナノカーレースへの参加をきっかけに進められましたが、さらなる単分子操作技術の発展のために現在次のナノカーレース開催の検討がされています。本年11月にその検討結果が発表される見込みであり、今後も発展的な技術の開発が期待出来ます。

### 掲載論文

題目 : Conformation Manipulation and Motion of a Double Paddle Molecule on an Au(111) Surface

著者 : We-Hyo Soe,\* Yasuhiro Shirai, Corentin Durand, Yusuke Yonamine, Kosuke Minami, Xavier Bouju, Marek Kolmer, Katsuhiko Ariga, Christian Joachim, and Waka Nakanishi\*

雑誌 : ACS Nano

掲載日時 : 平成 29 年 10 月 9 日 (現地時間)

## 用語解説

### (1) 探針

試料の物理的、電氣的、機械的特性を測定する針。分子構造（原子のつながり）を調べるために原子レベルで尖っている。

### (2) トンネル電流

探針、試料の距離が数 nm 以下になると、量子力学のトンネル効果によりエネルギー障壁を超えて流れる電流。

### (3) 走査型トンネル顕微鏡

原子レベルに尖った金属針を探針に使い、試料との間に流れるトンネル電流を検出することで動作する顕微鏡の一種。原子分解能を有し、ナノテクノロジー研究において用いられる。

### (4) コンフォメーション

配座

単結合のまわりの回転によって異なる、分子の中の原子の特定の配置。

### (5) 超高真空極低温走査型トンネル顕微鏡

超高真空、極低温（4 K、 $-269^{\circ}\text{C}$ ）条件で測定できる走査型トンネル顕微鏡

単分子は室温では熱運動により活発に動き、観測できないため、液体ヘリウムにより極低温（4 K、 $-269^{\circ}\text{C}$ ）に分子を冷やして熱運動を抑えて観測する必要がある。

## 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 超分子グループ  
主任研究員 中西 和嘉（なかにし わか）

E-mail: NAKANISHI.Waka@nims.go.jp

TEL: 029-860-4892

URL: <http://www.nims.go.jp/super/HP/home.htm>

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 超分子グループ  
グループリーダー 有賀 克彦（ありが かつひこ）

E-mail: ARIGA.Katsuhiko@nims.go.jp

TEL: 029-860-4597

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)