

令和元年6月11日現在

機関番号：32607

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21353

研究課題名(和文) 分子動力学を基盤とした剛直キラルドーパントが有するらせん誘起力の理論的予測

研究課題名(英文) A theoretical prediction of helical twisting powers of rigid chiral molecules based on molecular dynamics simulation

研究代表者

渡辺 豪 (WATANABE, Go)

北里大学・理学部・助教

研究者番号：80547076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：液体の流動性と結晶の異方性を併せ持つネマチック液晶に光学活性な分子(キラルドーパント)を添加すると、らせん周期構造を有するキラルネマチック液晶が発現することが知られている。我々は、このキラルドーパントがネマチック液晶へのらせん誘起力を計算によって予測する方法の提案に取り組んだ。そして、コンピュータ・シミュレーションの一つである分子動力学計算を用いて、剛直なキラル骨格を持つ分子のらせん誘起力を算出可能な理論的手法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

身近にある様々なデバイスへの応用可能なナノマテリアルの一つであるキラルネマチック液晶について、その物性を予測する理論的手法の確立は新規材料設計の指針を与える有用なツールとなり、最終的には新奇デバイスの創製へ繋がっていくと期待できる。また本研究によって、キラルネマチック液晶発現の起源、つまり微量に添加した分子のミクロな性質がマクロな三次元構造へと発展していくメカニズムを解明する上でも重要な知見が得られたことは、基礎・応用の両面においてその意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Nematic liquid crystals (LCs) are known to transform into chiral nematic LCs with nanoscale helical structures upon doping with enantiomeric compounds (called chiral dopants). While a number of chiral compounds that are both organic and inorganic have been synthesized, it is still difficult to design the chiral dopant molecules exhibiting the chiral nematics having desired physical properties. In this study, we developed a theoretical approach with molecular dynamics simulation to calculate the values of helical twisting powers and confirm its validity for chiral metal complexes that have rigid chiral linkage.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：分子動力学 液晶 らせん誘起力 キラリティ

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液晶は液体と結晶の中間相にあたり、配向秩序を持つ流体とも言い換えられ、優れた外場応答性を有する代表的なソフトマターである。特に電場に対する応答性が非常に高く、その特性を活かしてディスプレイに応用され、液晶分野の隆盛期には多くの研究開発が行われてきた。主にディスプレイの材料として用いられている液晶はネマチック液晶であるが、構成分子によっては位置秩序や配向秩序の異なる多種多様な液晶相が発現する。ネマチック液晶は位置秩序が完全に液体的であるが、そこに光学活性な物質(キラルドーパント)を添加すると、ドーパント分子のキラリティが系全体に伝搬し、らせん構造が誘起されキラルネマチック液晶が発現する。キラルネマチック液晶は、らせん構造の周期に対応した波長の光だけを反射する性質(選択反射)を持つため、レーザー発振・電子ペーパー・円偏光素子への応用が期待されるナノマテリアルである。

キラルネマチック液晶のらせん構造の巻き方向や周期(ピッチ長)は、キラルドーパントの物性に依存して変化する。キラルドーパント分子が持つ、ホスト液晶へのらせん誘起力 β_M は、ピッチ長 p とドーパント濃度 x を用いて、 $\beta_M = 1/(p \cdot x)$ と表される。 β_M 値の符号と大小は、それぞれらせんの巻き方向と強さに対応している。これまでに膨大な数のキラルドーパントが合成されてきたが、分子構造のみかららせん誘起力の符号や大きさを正確に予測する統一的なモデルは提案されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、分子レベルでの静的・動的構造を捉える上で有用なツールの一つである分子動力学(MD)シミュレーションを基盤として、キラルドーパントがネマチック液晶へのらせん誘起力を定量的に算出可能な理論的手法の確立を目指した。キラルドーパントには、配位子の種類や数によって分子構造とらせん誘起力が系統的に変えられることが実験的に確かめられている剛直な骨格を持つ八面体型金属錯体分子を選択した。

3. 研究の方法

キラルドーパントの分子構造とそのらせん誘起力を関連づけた基礎的な理論として知られている surface chirality model に、MDシミュレーションで得られたパラメータを組み込むことで精度の高い理論モデルが構築できると考えた。前述の surface chirality model では、キラルドーパント分子のらせん誘起力 β_M が以下のように、振れテンソル \mathbf{Q} と配向秩序テンソル \mathbf{S} の積で表されている。

$$\beta_M = -\kappa(Q_{xx}S_{xx} + Q_{yy}S_{yy} + Q_{zz}S_{zz})$$

ここで、 κ はホストネマチック液晶の物性値によって決まる定数である。本研究の重要な着想の一つは、配向秩序テンソル \mathbf{S} をMDシミュレーションで求めることにあり、そのモデル構築を以下のようにして取り組んだ。MDシミュレーションにはGROMACS 2016.3を用いた。

(1) 力場パラメータの妥当性の検証

本研究で対象とした液晶分子は、ネマチック液晶を室温付近で発現する *N*-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA) である。まずはモデルや力場パラメータの妥当性を検証するため、MBBAのみで構成された系についてMDシミュレーションを行い、ネマチック-等方相転移挙動の再現に取り組んだ。MBBA分子をランダムに配置した初期構造に対してエネルギー極小化計算と適切な初期構造緩和計算を行った後、種々の温度を設定して平衡化計算を実行した。そして、十分平衡化した構造についてオーダーパラメータを解析した。

また、キラルドーパントとしては図1に示したような八面体型金属錯体分子を用いた。キラル金属錯体分子に適用した力場パラメータの妥当性を確認するため、Ru-para について結晶構造を再現するシミュレーションを行った。

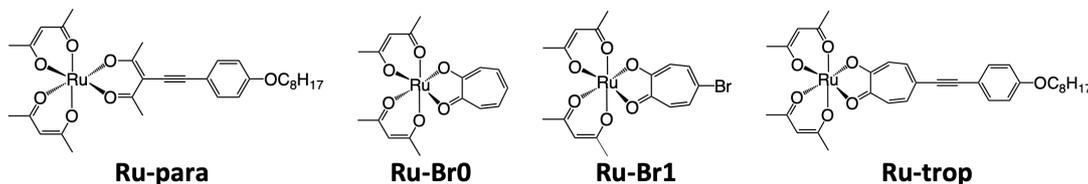


図1 対象とした八面体型金属錯体分子

(2) キラル金属錯体分子のらせん誘起力の算出

ネマチック液晶中にキラル金属錯体分子の光学異性体である Λ 体と Δ 体を同数ずつ入れたラセミな系についてMDシミュレーションを実行し、配向秩序テンソル \mathbf{S} を求めることで、錯体分子のらせん誘起力を算出した。具体的には、Ru-Br0 と Ru-Br1 のらせん誘起力を求めて、光学実験での測定値と比較した。Ru-Br0 では、ホストのネマチック液晶を MBBA だけでなく 5CB とした場合についてもらせん誘起力を求めた。

4. 研究成果

(1) 力場パラメータの妥当性の検証

それぞれの設定温度において、平衡状態における MBBA のオーダーパラメータをプロットした結果は図2のようになった。まず、ネマチック液晶相発現温度領域である 300 K でのオーダーパラメータは実験値とほぼ同じ値であることを確かめた。また、ネマチック等方相転移温度は、実験値が 318 K であるのに対して、シミュレーションで得られた値は 313 K であり十分な精度で再現できた。

キラル金属錯体分子の結晶構造を再現するためのシミュレーションについては、**Ru-para** の中心金属であるルテニウムと隣接する酸素原子との結合に関わる力場（結合長，結合角）に適用した **Universal Force Field** パラメータを適切に修正したところ，実験とシミュレーションとで得られている結晶構造に大きな違いが見られなかった。

(2) キラル金属錯体分子のらせん誘起力の算出

配向秩序テンソル S は，MD シミュレーションで得られたキラル金属錯体分子周囲の液晶分子の局所的な配向構造から計算できる。また，捩れテンソル Q は，錯体分子の中心骨格が剛直であるため，単純な形状に近似することで簡便に計算する方法が既に提案されているので，それを用いた。定数 k は先行研究で用いられている物性値を適用して，**Ru-Br0**，**Ru-Br1** のらせん誘起力を算出した（表 1）。このように，実験で求められている値と符号は一致し，値も実験値と同程度であった。

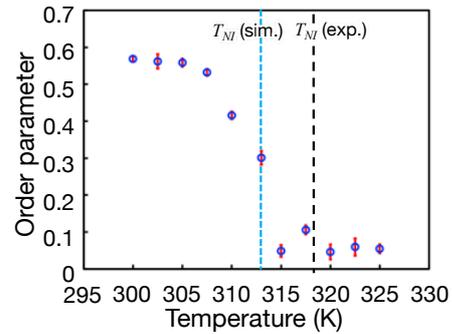


図2 オーダーパラメータの温度依存性

表1 らせん誘起力の計算値と実験値

	Ru-Br0		Ru-Br1	
	Δ 体	Λ 体	Δ 体	Λ 体
β_M (calc.)	-50	29	35	-30
β_M (expt.)	-17	22	25	-22

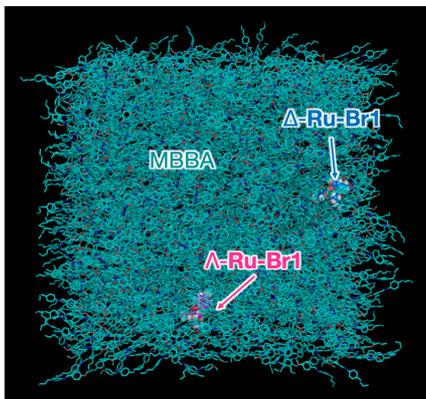


図3 MD シミュレーションのスナップショット

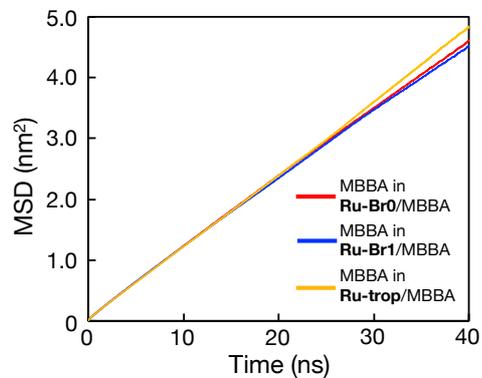


図4 シミュレートした系の平均二乗変位

ところで，キラルネマチック液晶のらせん構造に起因するキラルドーパントの重要な物性として，液晶との相溶性も挙げられる。図1に示した **Ru-trop** は実験においてネマチック液晶との相溶性が **Ru-Br0** と **Ru-Br1** と比較して10倍以上も高くなる（MBBA では ≤ 4 mol%）ことが分かっている。そこで，MD シミュレーションを行った相溶性が低い **Ru-Br0** と **Ru-Br1** だけでなく，相溶性が高い **Ru-trop** についても MBBA 液晶と混合したラセミ系の MD シミュレーションを行い，添加したキラル金属錯体分子の相溶性の違いと関連のある物理量がないかを検証した。その結果，相溶性の高いドーパントが添加された系の液晶分子の拡散は，ドーパントの相溶性が低いときと比較するとわずかに大きくなることが分かった（図4）。キラル金属錯体ドーパントの相溶性とホスト液晶の流動性との相関を見出したことは，系統的に異なる分子構造のドーパント分子の相溶性を比較する際に有用であると考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Jun Yoshida, Syuhei Tamura, Keisuke Hoshino, Hidetaka Yuge, Hisako Sato, Akane Yamazaki, Shigetaka Yoneda, and Go Watanabe, Comprehensive Understanding of Host- and Guest-Dependent Helix Inversion in Chiral Nematic Liquid Crystals: Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, vol.122, 2018, 10615-10626.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07653
- ② Jun Yoshida, Shuhei Tamura, Hidetaka Yuge, and Go Watanabe, Left- and right-circularly polarized light-sensing based on colored and mechano-responsive chiral nematic liquid crystals, *Soft Matter*, 査読有, vol.14, 2018, 27-30.
DOI: 10.1039/c7sm01975k
- ③ 渡辺 豪, 分子動力学シミュレーションによる液晶の構造と物性の解明, *液晶*, 査読有, vol.22, 2018, 43-53.
- ④ Jun Yoshida, Shuhei Tamura, Go Watanabe, Yasutoshi Kasahara, and Hidetaka Yuge, “Colored” inorganic dopants for inducing liquid crystal chiral nematic and blue phases: monitoring of dopant-host interaction by Raman spectroscopy, *Chemical Communications*, 査読有, vol.53, 2017, 5103-5106.
DOI: 10.1039/c7cc01920c
- ⑤ 渡辺 豪, 計算科学が切り拓く液晶の新たな可能性, *液晶*, 査読有, vol.21, 2017, 374-377.
- ⑥ 吉田 純, 渡辺 豪, 佐藤 久子, 嵩高い金属錯体を用いたキラル液晶の構造研究, *液晶*, 査読有, vol.21, 2017, 105-112.
- ⑦ Go Watanabe, Akane Yamazaki, and Jun Yoshida, Improvement of molecular dynamics simulation method applied to nematics doped with racemic metal complexes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 査読有, vol.647, 2017, 235-243.
DOI: 10.1080/15421406.2017.1289602
- ⑧ Jun Yoshida, Kyohei Kuwahara, Shuhei Tamura, Hidetaka Yuge, and Go Watanabe, Enhancement of the helical twisting power of a ruthenium complex by the introduction of an achiral bulky unit, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 査読有, vol.647, 2017, 179-185.
DOI: 10.1080/15421406.2017.1289586
- ⑨ Keiki Kishikawa, Yusuke Yamamoto, Go Watanabe, Ayaka Kawamura, Michinari Kohri, Tatsuo Taniguchi, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, vol.56, 2017, 4598-4602.
DOI: 10.1002/anie.201700809
- ⑩ Go Watanabe and Jun Yoshida, Molecular Dynamics Approach for Predicting Helical Twisting Powers of Metal Complex Dopants in Nematic Solvents, *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, vol.27, 2016, 6858-6864.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04669
- ⑪ Go Watanabe, Shunsuke Sato, Mituso Iwade, Hideaki Umeyama, Michiyo Hayakawa, Yoshiki Murakami, and Shigetaka Yoneda, Molecular dynamics simulations to determine the structure and dynamics of hepatitis B virus capsid bound to a novel anti-viral drug, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 査読有, vol.64, 2016, 1393-1396.
DOI: 10.1248/cpb.c16-00132

[学会発表] (計 24 件)

- ① Go Watanabe, Akane Yamazaki, Shigetaka Yoneda, and Jun Yoshida, Molecular dynamics study of understanding of host- and guest-dependent helix inversion in chiral nematic liquid crystals, *The 4th International Conference on Liquid Crystals*, 2019.
- ② 渡辺 豪, 計算科学が解き明かすソフトマターの“分子描像”, 第 9 回 神戸シミュレーション学セミナー, 2018.
- ③ Go Watanabe, Estimating the number of molecules needed to realize nematic-isotropic phase transition by molecular dynamics simulation, *XXII Conference on Liquid Crystals*, 2018.
- ④ Jun Yoshida and Go Watanabe, The effect of core chirality in the octahedral metallomesogens on the columnar liquid crystal phases, *XXII Conference on Liquid Crystals*, 2018.
- ⑤ 渡辺 豪, 山崎 茜, 山本 賢太郎, 米田 茂隆, 分子動力学シミュレーションにおいてネマチック-等方相転移を高精度に再現可能な分子数の見積もり, 2018 年 日本液晶学会討論会, 2018.
- ⑥ 山崎 茜, 吉田 純, 渡辺 豪, 米田 茂隆, 分子動力学計算を用いたキラルドーパントの液晶相溶性の機構解明, 2018 年 日本液晶学会討論会, 2018.
- ⑦ 吉田 晋太郎, 一川 尚広, 渡辺 豪, 米田 茂隆, タンパク質を導入したモノオレイン二分子膜の分子動力学シミュレーション, 2018 年 日本液晶学会討論会, 2018.
- ⑧ Go Watanabe, Akane Yamazaki, Shigetaka Yoneda, and Jun Yoshida, A theoretical study of helical twisting power and miscibility of chiral metal complex dopants in nematics, *27th International Liquid Crystal Conference*, 2018.
- ⑨ Akane Yamazaki, Jun Yoshida, Go Watanabe, and Shigetaka Yoneda, Control factors of helical structure induced by chiral metal complexes elucidated with molecular dynamics simulation, *27th International Liquid Crystal Conference*, 2018.

- ⑩ Jun Yoshida, Hideyo Watanabe, Kota Suzuki, Hidetaka Yuge, and Go Watanabe, The effect of molecular chirality of octahedral metallomesogens on the columnar liquid crystal phases, 27th International Liquid Crystal Conference, 2018.
- ⑪ Go Watanabe and Jun Yoshida, Understanding the Origins of the Helix Handedness in Metal Complex Doped Chiral Nematic Liquid Crystals, Chirality2018, 2018.
- ⑫ Jun Yoshida and Go Watanabe, Columnar liquid crystals formed by tris(chelate) metallomesogens with Δ , Λ chirality, Chirality2018, 2018.
- ⑬ 渡辺 豪, 分子動力学シミュレーションによる液晶の構造と物性の解明, 2017 年に骨起床学会討論会, 2017.
- ⑭ 山崎 茜, 渡辺 豪, 吉田 純, 米田 茂隆, 分子動力学計算によるキラル金属錯体が誘起するらせん構造の制御因子解明, 2017 年 日本液晶学会討論会, 2017.
- ⑮ Go Watanabe, Akane Yamazaki, and Jun Yoshida, A molecular dynamics study of physical properties of chiral metal complex dopants in nematic liquid crystals, 10th Liquid Matter Conference, 2017.
- ⑯ Jun Yoshida and Go Watanabe, Helical induction in nematic liquid crystals by using chiral metal complexes, 10th Liquid Matter Conference, 2017.
- ⑰ Go Watanabe, Akane Yamazaki, and Jun Yoshida, Estimating Helical Twisting Powers of Chiral Metal Complexes Doped in Nematics by Using Molecular Dynamics Simulation, 14th European Conference on Liquid Crystals, 2017.
- ⑱ Go Watanabe, Hiroki Eimura, Nicholas L. Abbott, and Takashi Kato, Molecular Dynamics Simulation of Biomolecular Adsorption on Liquid Crystalline Monolayer, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016.
- ⑲ 渡辺 豪, 吉田 純, 分子動力学を基盤とした錯体キラルドーパントが有するらせん誘起力の理論的予測, 第 30 回 分子シミュレーション討論会, 2016.
- ⑳ 渡辺 豪, 斎藤 崇己, 中嶋 大祐, 広島 明宣, 鈴木 春男, 米田 茂隆, 分子動力学シミュレーションを用いた四量体型サルコシン酸化酵素における生成物の選択的移動の解明, 第 54 回 日本生物物理学会年会, 2016.
- ㉑ 渡辺 豪, 柴村 弘希, アボット ニコラス, 加藤 隆史, 分子動力学シミュレーションによるバイオ共役系液晶単分子膜の生体分子吸着の機構解明, 2016 年 高分子討論会, 2016.
- ㉒ Go Watanabe and Jun Yoshida, A Molecular Dynamics Approach for Predicting Helical Twisting Powers of Chiral Metal Complexes, 26th International Liquid Crystal Conference, 2016.
- ㉓ Jun Yoshida and Go Watanabe, Mechanistic investigation of chiral nematic liquid crystals by using metal complex dopants, 26th International Liquid Crystal Conference, 2016.
- ㉔ 渡辺 豪, 分子シミュレーションで解き明かすソフトマターの構造と物性, 第 20 回 液晶化学研究会シンポジウム, 2016.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：金属錯体, キラルネマチック組成物及び液晶素子

発明者：吉田 純, 渡辺 豪, 田村 秀平

権利者：学校法人北里研究所

種類：特許

番号：特開 2018-203684

出願年：2017

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：吉田 純

ローマ字氏名：(YOSHIDA, Jun)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。