

지능형 분자 기계

한정인 · 한철중

1. 서론

분자 기계(Molecular Machine)는 외부의 자극에 의하여 일반적인 기계 장치가 보여줄 수 있는 기계적 움직임을 구현할 수 있는 개별 분자 혹은 분자 집합체로 정의된다. 이와 같은 분자 기계는 단순히 일상 생활에서의 기계 동작을 분자 수준에서 재현했다는 흥미 위주의 의미 뿐만 아니라 개별 분자를 제어하여 더 복잡한 분자 어셈블리를 제작하는 나노기술의 핵심적 요소이기도 하다.

분자 기계의 기원은 아인슈타인에 의하여 설명된 브라우니안 움직임(Brownian Motion)에서 찾을 수 있다. 브라우니안 움직임이라는 것은 작은 입자가 액체 혹은 기체에서 부유되었을 때 그 해당 입자의 불규칙적인 무작위의 움직임을 설명하는 이론으로, 향후 '이너스페이스(Innerspace, 1987년)'란 영화에서 배우들이 적혈구 크기만한 잠수함을 타고 암세포를 발견하고 치료하는 장면에서 이와 같은 마이크로 잠수함의 구동이 브라우니안 움직임 때문에 불가능하다는 과학자들의 회의적인 시각과 그 극복이 언젠가는 가능할 것이라는 영화팬들 사이의 설전으로 분자 기계는 다시 한번 세상의 주목을 받게 된다.

30년 전 영화에 등장한 나노 잠수함은 최근 암세포를 발견/치료하는 약물전달 분야에서의 나노 입자로서 다시 등장하여 암을 극복하고자 하는 인류의 염원에 거의 도달한 상태이다. 이와 더불어 이와 같은 분자 기계에 대한 폭발적 관심은 분자 기계에 대한 연구를 분자 모터, 분자 프로펠러, 분자 스위치, 분자 셔틀, 분자 트위저, 분자 센서, 분자 로직 게이트 등의 첨단 나노 기계 연구 분야로 이어져 현재와 향후 첨단 나노기술 영역에서 최전선으로 자리 잡은 상황이다.

사실 분자 기계의 연구에서 그 정의는 모호하여 최근의 나노 입자 기술과 명확히 구분되지 않고 있는 실정이다. 그 이유는 예를 들어 무기나노입자, 단분자 마이셀, 자기조립 그 자체를 분자 기계로서 지칭

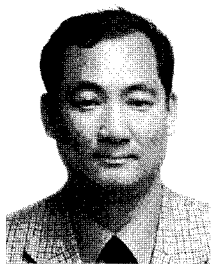
하고 있는 경우가 많은데서 비롯된 것인데 본 총설에서는 위와 같은 나노 구성 요소 제작기술을 바탕으로 거시적 기계 장치와 유사한 물리적/기계적 움직임을 보여주는 단일 분자 혹은 분자 집합체를 바탕으로 분자 기계의 제작과 특성에 관하여 설명할 것이다. 분자 기계를 위한 구성 분자/입자의 합성에 관하여서는 고분자과학과 기술지의 다른 총설을 살펴보기를 권한다.

분자 기계의 분류는 다양한 방법으로 이루어진다. 먼저 구동의 측면에서 분자 스위치(혹은 분자 셔틀)와 분자 모터로 나눌 수 있다. 분자 스위치는 외부의 자극으로 인한 스위치 과정이 분자의 화학적 상태(전기적, 광학적)를 변화시키는 것에 반하여 분자 모터는 외부의 자극이 분자 자체의 움직임을 유발한다. 다른 분류 방법으로는 분자 기계의 재료적 측면에서 생체 화합물을 생화학적 방법과 인공 합성 분자를 이용한 인공 합성 방법, 두 가지로 구분할 수 있다. 특히 생체화합물 중 단백질은 주로 생화학적 방법으로 분류되며 DNA는 제작의 용이성으로 인하여 주로 인공 합성 방법에 분류된다.

본 연구에서는 단분자, 고분자 및 이들의 자기 조립 구조들을 이용하는 인공 합성법에 국한하여 다양한 구동방법으로 구현되는 인공 분자 기계의 제작과 그 구동 특성에 관하여 소개하고자 한다. DNA 및 생화학적 방법으로 제작 또는 구현되는 분자 기계 장치에 관하여서는 다른 총설 및 논문을 참조하기를 바란다.

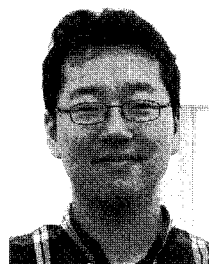
2. 한 개의 동력을 이용하는 분자 기계

분자 기계의 구동시 가장 핵심요소는 어떻게 분자 기계 구동에 필요한 에너지를 전달하는가 하는 문제이다. 이것은 분자 기계가 우리 일상생활에서 볼 수 있는 기계 장치가 간단한 전선 연결로써 전기 에너



한정인

1983 연세대 금속공학과(학사)
1985 한국과학기술원 재료공학과(석사)
1989 한국과학기술원 재료공학과(박사)
1989~1992 삼성전자 반도체 연구소 선임연구원
1992~현재 전자부품연구원 디스플레이 연구센터 센터장



한철중

1995 한국과학기술원 화학과(학사)
1997 한국과학기술원 화학과(석사)
2002 한국과학기술원 화학과(박사)
2002~2006 LG전선 선임연구원
2006~현재 전자부품연구원 디스플레이 연구센터 선임연구원

Intelligent Molecular Machine

전자부품연구원 (Jeong In Han and Chul Jong Han, Korea Electronics Technology Institute, #68 Yatap-dong, Bundang-gu, Seongnam 463-816, Korea) e-mail : cjhan@keti.re.kr

지를 공급하여 구동되는 것에 반하여 분자 수준의 분자 기계에 개별적인 전선 연결이 불가능하다는 점에서 기인한다. 따라서 분자 기계를 힘들게 제작하였다 하더라도 그 구동을 위해서는 다른 방법이 필요하다는 것을 누구나 인식할 수 있고 다양한 형태의 에너지가 분자 기계의 구동을 위하여 사용되었다. 먼저 빛에너지는 손쉽게 에너지를 전달할 수 있고 특히 파장의 변화로 가역적인 분자 기계 구동이 가능하다는 장점이 있다. 물론 분자 기계의 구동을 위하여 다양한 광원이 항상 동반되어야 한다는 점은 많은 제약을 가져다 줄 수 있지만 간편한 실험방법과 분자 기계의 구동 환경에 큰 제약을 주지 않는다는 장점에 힘입어 초기에 많은 연구가 수행되었다.

빛 에너지(UV 및 가시광선)를 이용하는 분자들을 이용하여 어떻게 분자 기계를 제작하는가 하는 질문에 대한 답은 아조벤젠(azo-benzene)과 유사한 광응답형 분자 구조에서 그 답을 얻을 수 있다. 광응답형 분자 구조에서 가장 많이 이용되고 있는 두 가지 구조는 아조벤젠과 스피로피란(spiropyran)과 같이 빛을 받아서 그 분자 구조가 변하는 유기 분자 구조이다. 먼저 아조벤젠은 통상적으로 trans 형태의 분자구조를 가지는 데에 반하여 자외선(ultraviolet, UV)을 받아서 cis 형태의 분자 구조로 변화한다. 이와 같은 분자 구조의 변화는 분자 모양의 변화와 더불어 극성의 변화를 유발한다. Trans 구조에서 cis 구조로 변화하면서 약 3 D(Debye) 정도의 분자 다이폴(dipole) 변화를 동반하는데 Wisconsin 대학의 Ericksson 교수 연구팀은 **그림 1**에 나타낸 것처럼 이와 같은 아조벤젠의 극성변화를 이용하여 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT, single-walled carbon nanotube) 반도체 소자를 제작하고 SWNT 표면에 붙은 아조벤젠의 trans-

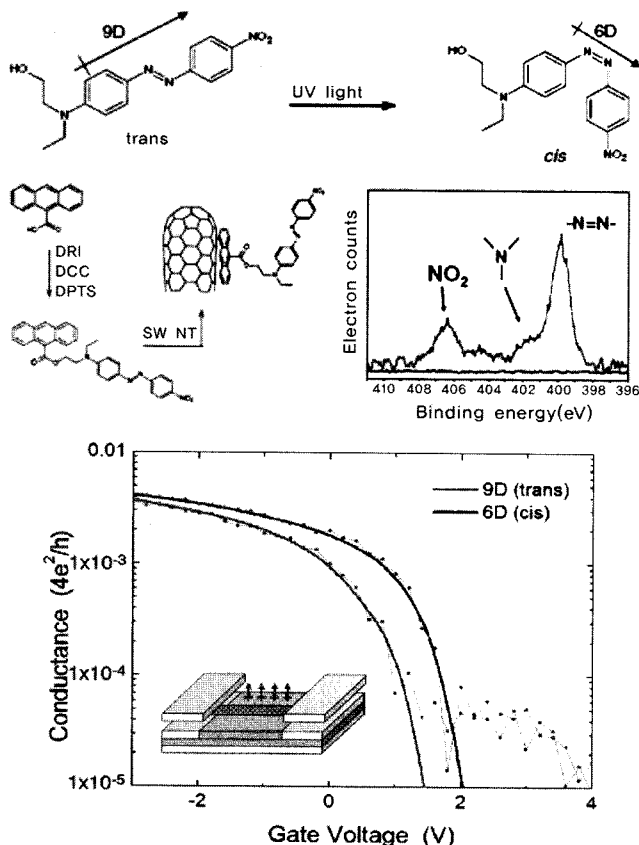


그림 1. 아조벤젠의 이성질체 변환을 이용한 SWNT 반도체 소자 광스위치.

cis 변화를 이용하여 약 1.2 V 정도의 전압에서 구동하는 광스위치를 제작하였다.¹ 스피로피란의 경우 아조벤젠과 유사하게 UV 조사 시 그 구조가 변화하는데 아조벤젠과 차이점은 그 구조적 차이는 크지 않으나 그 극성의 변화가 현저하게 크다는 점이다. UV 조사시 공유결합이 재배열되고 이온화 함으로써 결과적으로 물질의 특성을 현저하게 변화시킬 수 있다. 한 예로서 Rensselaer Polytech Institute의 Belfor 교수팀은 **그림 2**에 나타낸 것처럼 다공성 멤브레인 표면에 스피로피란을 배치하여 UV 조사시 멤브레인 내부 기공의 특성이 비극성에서 극성으로 변화하는 멤브레인을 제작할 수 있다는 것을 발표하였다.²

빛 에너지를 이용한 인공 분자 기계의 제작으로 대부분 사용된 것은 아조벤젠인데 이것은 분자 기계의 구동시 필요한 현저한 모양의 변화가 아조벤젠의 경우 충분하였으나 스피로피란의 경우 불충분하였기 때문이다. 아조벤젠을 이용한 분자 기계의 제작 가능성을 처음으로 연구한 것은 일본의 Shinkai 교수진이었다.³ 이 연구진은 **그림 3**에서 나타낸 것처럼 아조벤젠이 함유된 crown-ether를 제작하였는데 crown ether는 링 형태의 poly(ethylene oxide)로서 그 크기

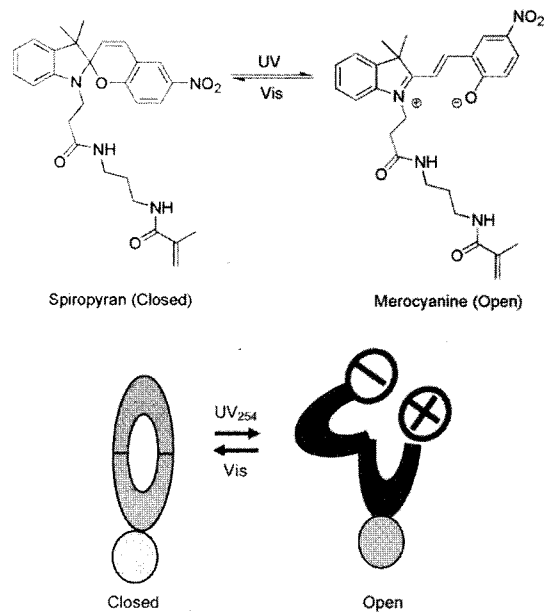


그림 2. Spiropyran의 이성질체를 이용한 표면 성질 스위칭이 가능한 멤브레인.

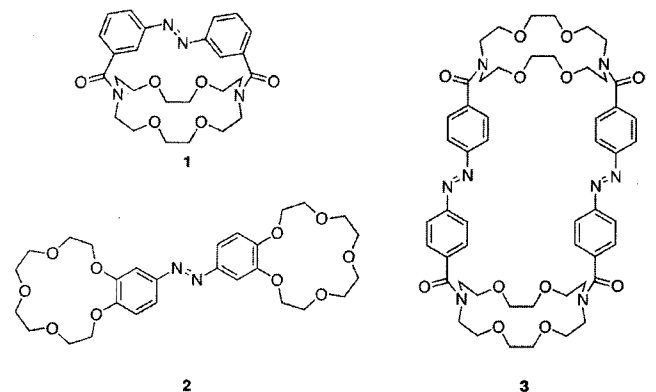


그림 3. 빛에너지에 의하여 구동되는 아조벤젠과 crown-ether 화합물들 기반의 분자 기계.

별로 다양한 알칼리 원소들과 강한 결합력을 나타낸다. 이와 같은 단일 혹은 멀티 링 구조에 아조벤젠이 끼여있을 때 이와 같은 화합물들은 UV와 가시광선의 조사에 따라 그 구조가 현저히 변화하고 결과적으로 알칼리금속에 대한 친화력이 변화된다. 예를 들어 **그림 3**의 **2**와 같은 화합물은 두 개의 crown-ether가 아조벤젠으로 결합되어 있는 상태인데 가시광선 조사시에는 중간의 아조벤젠이 trans 형태를 취하고 따라서 두 개의 crown-ether가 하나의 알칼리 금속을 둘러쌀 수 없어서 펼쳐진 형태를 취하게 된다. 반면에 UV 조사시에는 아조벤젠이 cis 형태를 취함으로써 두 개의 crown ether가 가까운 위치에서 모여지게 되고 이 때 한개의 알칼리 금속에 동시에 결합이 가능하다. 결과적으로 이 일련의 과정은 UV에서 가시광선으로 빛의 파장을 변화시킴에 따라 나비의 날개 짓(butterfly-like motion)과 같은 분자 기계의 구동을 보여주게 된다. **그림 3**의 **3**과 같은 화합물의 경우 두 개의 아조벤젠의 양쪽 옆에 두 개의 crown-ether가 동시에 연결되어 있다. 이 화합물의 경우 두 개의 아조벤젠의 conformation이 동시에 trans/trans 혹은 cis/cis 형태로만 변환되고 trans/cis 혹은 cis/trans는 검출되지 않는다 즉, 분자 기계 구동시 두 개의 아조벤젠이 동중으로만 이성질체화가 국한된다는 특이한 결과를 보여주었다. 이와 같은 빛에 의한 이성질체를 이용한 연구들은 다시 catenane과 rotaxane과 같은 '분자 끈' 형태의 분자 기계 장치 연구로 발전하였다.

3. 두 개의 동력을 이용하는 분자 모터

분자 기계 중에 가장 중요한 요소로는 분자 모터를 예로 들 수 있겠다. 모터는 기어나 축과 같은 다른 기계적 요소에 동력을 전달하는 것으로서 통상의 모터가 전원의 극성에 따라서 특정한 방향으로만 구동되고 극성을 반대로 변환하면 다른 방향으로만 구동하는 특성을 가지고 있는 것과 같이 분자 모터에서도 우선 특정 방향으로만 구동하는 방법을 찾는 연구가 진행되었다. 거시적 모터가 특정 방향으로 움직이는 것과 같이 분자 수준의 분자 모터에서도 특정 방향으로의 회전이 필요하다. 여기서 중요한 것은 대칭적인 분자가 스스로 움직이는 것이 아니라 비대칭적인 분자 혹은 분자단이 회전하여야 그 동력을 향후 다른 분자 기계로 전달할 수 있다는 것이다. 먼저 구현된 것은 **그림 4**와 같이 Feringa 그룹에 의하여 발표된 카이랄 알켄 유도체 시스템으로 이 연구에서는 간단한 알켄에 두 개의 카이랄 알킬 그룹과 두 개의 카이랄 벤젠 유도체가 결합되어 있는 시스템으로 빛

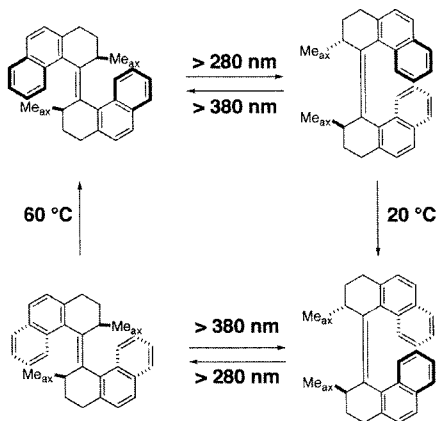


그림 4. 빛과 열 자극에 의하여 구동되는 카이랄 분자 모터의 제작.

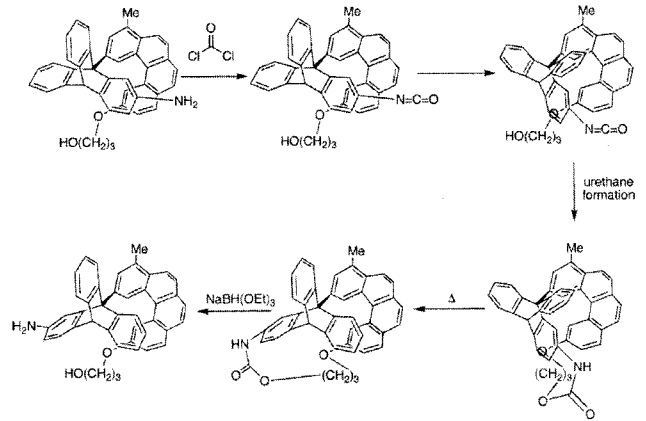


그림 5. 연료(phosgene)와 열에너지로 구동되는 helicene/triptycene 유도체 기반의 분자 모터.

과 열에 의하여 순차적으로 구조가 변화하여 한 방향으로만 구동하는 분자 모터로서 구동된다.⁴ 이 분자는 중심 알켄의 이중결합을 따라서 두 개의 bulky 벤젠 유도체의 steric 반발력으로 인해 나선형의 카이랄성이 도입된 형태로서 고온에서 가시광선을 조사할 경우 알켄이 trans-cis 이성질체화를 통하여 steric이 커진 cis 유도체를 형성한다. 이 상태에서 온도를 20 °C로 가열하여 두 개의 벤젠 유도체가 뒤집어져서 반대 방향의 나선형 유도체가 형성되고 다시 UV를 조사할 경우 다시 안정한 trans 형태로 전체 분자가 이성질체화한다. 다시 온도를 60 °C로 가열하여 주변 다시 두 개의 벤젠 유도체들이 뒤집어져서 다시 초기 상태의 나선형 카이랄성을 지닌 형태로 복원된다. 이와 같은 분자 모터들은 그 구동을 위하여 단계적으로 열처리와 빛처리를 해야하는 문제점에도 불구하고 이론적으로는 한 방향으로 전체적인 회전이 무한히 반복될 수 있는 진정한 '분자 모터'라고 볼 수 있다. 향후 Feringa 그룹에서는 원래의 모델을 개선한 새로운 분자 모터를 콜레스테릭 액정체에 주입함으로써 분자 모터의 구동에 따라서 액정체의 helical pitch가 변화되고 결과적으로 빛의 굴절 파장을 변화시키는 연구를 발표하였다.⁵

Kelly 그룹에서는 열에너지와 화학에너지를 순차적으로 사용하는 분자 모터를 구현하였다.⁶ 이 연구진은 amitotriptycene을 히드록시 그룹을 가지는 helicene 구조에 결합하여 분자 모터를 구동하였는데 특이한 점은 이 분자 모터가 **그림 5**와 같이 phosgene을 연료로 사용하는 방식으로 구동된다는 점이다. 이 분자 모터에서 phosgene을 아미노 그룹에 첨가하여 isocyanate를 형성함에 따라 triptycene-helicene의 결합이 회전하게 되고 결과적으로 helicene 그룹의 히드록시 그룹이 회전하여 isocyanate 그룹과 반응하여 우레탄 그룹을 형성하게 된다. 이와 같이 형성된 우레탄 그룹은 열에너지에 의하여 부분적으로 triptycene 그룹을 회전시키게 되어 열적으로 안정한 이성질체를 형성하며 우레탄 연결을 화학적으로 환원시킬 경우 이 결합이 끊어지고 초기 분자 모터의 회전 이성질체로 변화하게 된다. 비록 완전한 초기 상태로는 복원이 되지 않았어도 한 쪽 방향으로만 분자 모터를 회전 구동시켰다는 점에서 그 의미가 있겠다.

4. 세 개 이상의 동력을 이용하는 분자 모터

분자 기계에서 사용하는 동력의 종류와 개수는 분자 기계 장치의

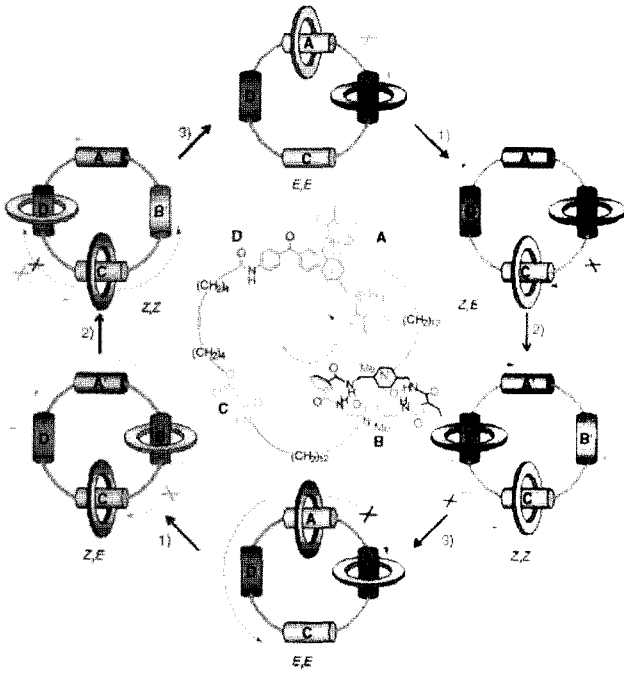


그림 6. 세 종류의 자극을 이용한 4-station 분자 모터의 제작.

구동 중에 얼마나 자연스러운 기계 동작을 하는가에 직접적으로 연관이 되어있다. 완전히 초기 상태로 복원될 때까지의 단계의 수가 곧 자연스럽고 정밀한 기계 동작의 핵심 요소이고 따라서 몇몇 연구진들이 세 개 이상의 동력을 이용하는 분자 기계를 제작하게 되었다.

처음 시도된 연구로서는 Leigh 교수진이 catenane 구조에 바탕을 둔 초분자체 기반의 분자 모터 제작이다.⁷ 그림 6과 같이 catenane의 단일 링 구조로 연결된 네 개의 station이 위치하게 되고 두 개의 동일한 작은 링이 각각의 station에 위치하게 된다. 큰 링 구조를 따라서 작은 링들이 분자 모터로서 회전하는 기작은 순차적으로 네 개의 station과 각각의 작은 링 구조 화합물이 complexation/decomplexation을 빛과 열, 그리고 화학적 자극에 의해서 순차적으로 유발하기 때문이다. 여러 개의 중간 단계를 도입하여 정밀한 분자 모터를 제작하는 것은 중요한 문제점을 가지고 있다. 그것은 여러 단계의 중간 station을 도입함에 따라 여러 종류의 다양한 외부 자극이 필요하고 이와 같이 다양한 종류의 외부자극을 도입하게 되면 원하는 방향으로의 회전이 아닌 반대 방향으로의 분자 모터 구동이 가능하기 때문이다. 따라서 비가역적으로 분자 모터가 구동하게 되기 위하여 위의 연구진은 두 개의 작은 링을 사용하였는데 이것은 하나의 링이 정방향으로 한 칸의 station을 이동하고 역방향으로 돌아오지 못하도록 뒷 station을 blocking을 하는 역할로서 사용되었다.

5. 분자 셔틀

실제적인 분자 기계 장치의 구동을 위해서는 회전 운동 기반의 분자 모터 이외에도 다양하면서도 더 복잡한 분자 장치들이 필요하다. 최근 실제 기계 장치에서 사용되는 기어와 같이 복잡한 분자 셔틀에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데 우선 하나의 커다랗고 기다란 분

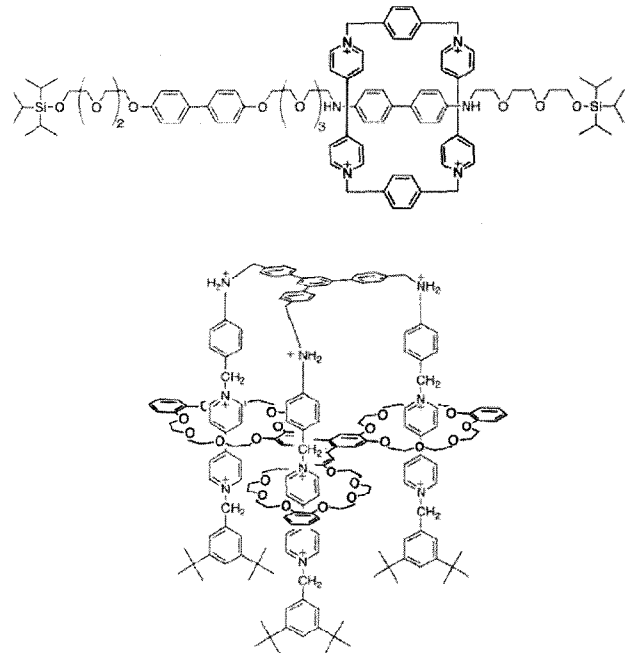


그림 7. Rotaxane 기반의 분자체에 기반한 분자 셔틀과 엘리베이터.

자 구조에서 작은 분자 구조가 그 위치를 앞/뒤 혹은 아래/위로 전환하는 분자 기어와 유사한 분자 기계 구조가 초기에 발표되었다. 이 때는 분자 기계의 움직임이 기어의 특성과 같이 앞/뒤 혹은 아래/위로 가역적인 슬라이딩 구동이 요구되고 가역적 슬라이딩 구동을 통하여 초기 상태로 완벽히 복원하는 것이 핵심 제어 요소가 된다.

Stoddart 연구진은 정밀 rotaxane 합성 기술을 바탕으로 이와 같은 분자 기어 혹은 분자 셔틀 장치의 제작을 위한 혁신적인 기술을 발표하였다.⁸ 여기에서 연구진들이 사용한 핵심 기술은 그림 7과 같이 bipyridinium 구조의 링 구조와 4,4'-diaminobiphenyl과 4,4'-dialkoxybiphenyl 구조에 기반한 station을 바탕으로 응답형 rotaxane 시스템을 제작한 것이다. 링 구조는 두 개의 station 사이를 산화/환원 반응에 따라 셔틀처럼 움직이는데 이는 산화/환원 반응에 따라 diaminobiphenyl 그룹이 protonation/deprotonation이 되기 때문이다. 최근에는 세 개의 rotaxane 요소가 triphenylene 기반의 플랫폼과 세 개의 crown ether 유도체를 이용한 분자 셔틀이 제작되었다. 특히 이 시스템은 '분자 엘리베이터'로 명명되었는데 triphenylene 기반의 플랫폼이 산화/환원에 의한 자극에 의하여 위/아래로 순차적으로 이동하기 때문이다.

Sauvage 연구진은 두 개의 pseudorotaxane 시스템을 초분자체 작용을 이용하여 하나로 결합하여 팽창과 수축을 할 수 있는 인공 근육 재료로서 테스트하였다.⁹ 그림 8에서와 같이 초분자체는 chelating ring을 가지는 phenanthroline 분자의 dimer와 dimer 구조의 phenanthroline shaft로 이루어져 있는데 금속 이온이 존재할 경우 각각의 링이 다른 분자에 의하여 pseudo-rotaxane을 이루기 위하여 서로 엮이게 된다. Cu⁺ 이온을 이 시스템에 가할 경우, 복합체는 'extended form'을 형성하게 되고 반면에 Cu⁺ 이온이 제거되고 Zn²⁺ 이온이 가해질 경우 terpyridine 유닛이 동시에 Zn²⁺ 이온에 코디네이션되고 따라서 'contracted form'을 형성하게 된다. 이 일련의 과정을 반복하면서 전체 분자는 팽창과 수축을 반복하게 되고 실제로 이와 같은 과정은 근육 운동이 가능한 myosin의 동작 과정을 흉내낸

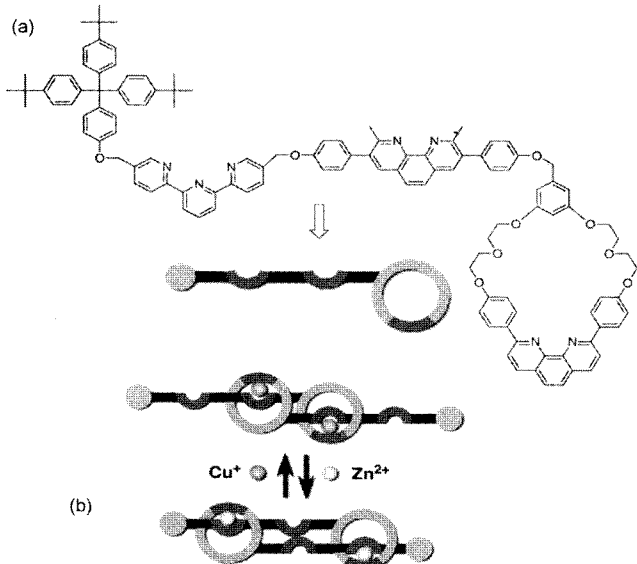


그림 8. Rotaxane 기반의 분자체에 기반한 인공 근육.

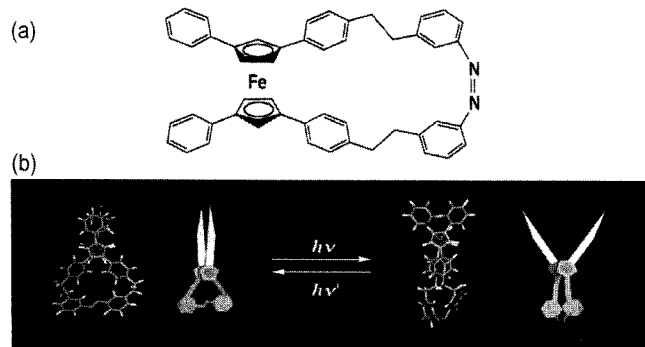


그림 9. 빛에 의하여 구동되는 분자 가위의 (a) 분자 구조와 (b) 구동 과정의 모식도.

것이다. Bis-rotaxane 복합체는 완전 팽창에서 수축 상태로 돌아오면서 전체 길이의 27%가 수축되는 것으로 보고되고 있어 실제 근육의 움직임과 매우 유사한 것으로 알려져 있다.

6. 분자 가위

최근에는 우리가 일상생활에서 만나볼 수 있는 기계 공구를 분자 기계로 제작하는 연구가 발표되고 있다. 이는 단순한 흥미위주 뿐만 아니라 분자 기계 장치가 완벽히 구동하기 필요한 다양한 분자 공구 라이브러리가 생성될 수 있다는 점에서 그 의미가 있겠다. 분자 가위는 실제 가위와 같이 정해진 영역에서만 구동된다는 점에서 그 의미가 있다. 앞서 분자 모터와의 차이점은 우선 그 회전이 가역적이고 완전한 회전이 아닌 분자 구조에 따른 부분적인 회전만이 가능하여 일상생활의 가위를 많이 닮았다. Aida 그룹은 빛에 의하여 구동이 가능한 분자 가위의 개념을 처음으로 도입하였다.¹⁰ 이는 그림 9와 같이 빛에 의하여 아조벤젠이 trans-cis 이성질체화를 진행하고 여기에 연결된 ferrocene 구조가 맞물려서 움직여서 열렸다 닫혔다 하는 기계적 구동을 실행하는 것이다. 분자 가위가 중요성을 가지는 이유는 실제 기계 장치에서 엔진과 같은 곳의 피스톤 운동이 회전 운동으로

바뀌어야 하고 반대로 회전 운동이 피스톤 운동으로 변환되어야 하는 것처럼 분자 기계의 구동에서도 한 가지 운동이 다른 운동으로 손쉽게 전환되어야 하고 분자 가위와 같은 기어 박스 구조의 분자 화합물이 이 역할을 수행할 수 있다는 것이다.

7. 결론

MEMS 기술을 이용한 마이크로미터 수준의 기계 장치는 이미 실용화 단계에 들어서 있다. 하지만 이와 같은 minimalism의 최종적 단계인 분자 수준의 기계 장치에 대한 연구는 이제 막 시작되었고 현재 그 근간을 이루는 다양한 분자 소자의 제작이 다양한 방법으로 대학을 중심으로 실험되고 있는 상태이다. 분자 모터, 분자 셔틀, 분자 가위 등 다양한 형태의 분자 기계들과 그리고 이를 구동하기 위한 다양한 에너지 원과 그 구동 방식에 대하여 살펴보았다. 총설에서 살펴보는 바와 같이 분자 기계 기술은 합성 화학을 기반으로 진행되고 있는 아직은 초기 단계의 나노 기술이고 그 응용이나 실용화를 위해서는 더 많은 시간과 노력이 필요할 것으로 보인다. 하지만 많은 다른 나노 기술의 연구가 그랬던 것처럼 우리가 십여년전에 불가능할 것이라고 믿어 의심치 않았던 나노 기술은 현재 이미 개발이 완료되어 가고 있고 마찬가지로 본 총설의 분자 기계 기술에 대한 연구는 언젠가는 그 꽃을 피우 우리가 현재 전혀 예상치 못하는 새로운 나노, 바이오, 전자 분야에서 그 위력을 발휘할 지도 모른다. 특히, 고분자화학이 분자 기계 연구 분야에서 가지는 분야는 복잡한 유기 합성이 아닌 고분자 소재로서 분자 기계 장치의 제작이 가능해질 때 그 영향력이 지대할 것으로 기대하기 때문이다. 역시 분자 디자인을 기반으로 하는 고분자 신소재 분야의 연구에서 분자 기계에 관한 연구가 지속적으로 펼쳐지기를 기대해본다.

참고문헌

1. J. M. Simmons, I. In, V. E. Campbell, T. J. Mark, F. Leonard, P. Gopalan, and M. A. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 086802 (2007).
2. A. Nayak, H. Liu, and G. Belfort, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4094 (2006).
3. S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, and O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111 (1981).
4. N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, and B. L. Feringa, *Nature*, **401**, 152 (1999).
5. R. A. van Delden, N. Koumura, N. Harada, and B. L. Feringa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99**, 4945 (2002).
6. T. R. Kelly, H. De Silva, and R. A. Silva, *Nature*, **401**, 150 (1999).
7. D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, and F. Zerbetto, *Nature*, **424**, 174 (2003).
8. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, and J. F. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994).
9. M. C. Jimenez, C. Dietrich-Buchecker, and J. -P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3284 (2000).
10. T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5612 (2003).