

# 分子シミュレーションによる「なぜ？」を紐解く マテリアルサイエンス

## ■研究者のプロフィール

富山大学 学術研究部 工学系教授

いしやま たつや  
石山 達也

TEL : 076-445-6850

E-mail : ishiyama@eng.u-toyama.ac.jp

URL : http://www3.u-toyama.ac.jp/comp/



## 研究シーズの概要

### はじめに

私たちが目にしていて物質世界は、すべて原子核と電子から成り立っています。原子核を構成する陽子や中性子は、電子に比べて約1800倍も重く、その運動は多くの場合、古典力学のニュートンの運動方程式で十分に近似できます。一方、電子は非常に軽いため、粒子としての性質よりも波としての性質が顕著に現れ、量子力学に基づく取り扱いが必要となります。原子核と電子が相互作用することで多様な化学結合が生まれ、そこから私たちの物質社会の豊かな多様性が形成されています。私たちはすでに、原子や分子の世界を支配する基本方程式、例えば「シュレーディンガー方程式」<sup>※1</sup>を知っています。しかし問題は、その方程式を現実的な系（通常分子および原子）に対して解くことが非常に困難である点にあります。もしこの方程式を実用的に解くことができれば、実験を行わなくても、原子・分子がどのように振る舞い、どのような官能基<sup>※2</sup>を持つ分子をどのように配置すれば、どのような機能を持つ材料が得られるのかを、原理的に予測することが可能になります。

### 分子シミュレーションによるアプローチ

上述の問題に対し、私たちはコンピューターを用いてこの方程式を近似的に解き、原子間・分子間に働く力を計算し、その力に従って原子核がどのように動くかを追跡します。この考え方に基づく手法が「分子シミュレーション」です。分子シミュレーションは、原子や分子の運動をコンピューター上で直接再現・解析することで、物質中で起こる現象について「なぜそうなるのか」「どのように起こるのか」を理解するための強力なツールです（図1）。本記事をご覧の方の

中には、「ある特定の機能を持つ材料を開発したいが、分子レベルでの挙動が分からず、開発指針を立てるのが難しい」と感じている方もいらっしゃるかもしれません。そのような場合、分子シミュレーションは有力な解決手段となり得ます。私たちが提供する計算化学的手法を用いれば、実験と相補的に、機能性材料開発に役立つ理論的な指針を与えることができます。特に私たちが注目しているのは「界面」です[1]。界面はバルク<sup>※3</sup>とは異なる特有の性質を示しますが、その厚みは分子数層程度と非常に薄く、分子が界面でどのような構造や状態をとっているのかは、いまだ十分に解明されていません。以下では、私たちの分子シミュレーションにより新たに明らかになった「高分子ブラシ」<sup>※4</sup>の界面構造に関する最近の研究例[2]をご紹介します。

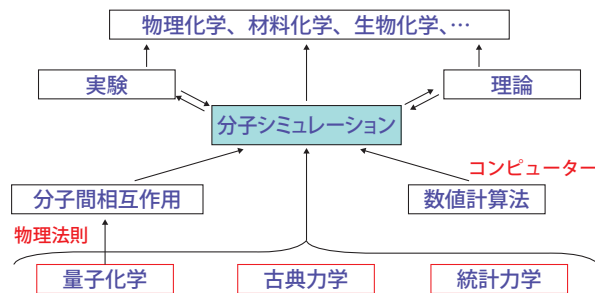


図1 分子シミュレーションの位置づけ

### 分子シミュレーションによる高分子ブラシの研究例

高分子鎖の一端が基板や界面に固定された構造は高分子ブラシと呼ばれ、界面機能の理解に重要です。代表例であるポリエチレングリコール（PEG）ブラシは高い生体適合性とタンパク質吸着抑制能を持ち、医療材料などに広く利用されています。本研究では、金

※1 ある状況下で量子系が取り得る状態を決定し、時間の経過によりどう変化していくかを記述する、量子力学の基礎方程式。

※2 分子の中で特定の化学的性質や反応性を決定づける原子団。

※3 物体や流体のうち、界面に触れていない部分。

※4 材料の表面にひも状の高分子を、歯ブラシのように一端固定して生やした構造体。

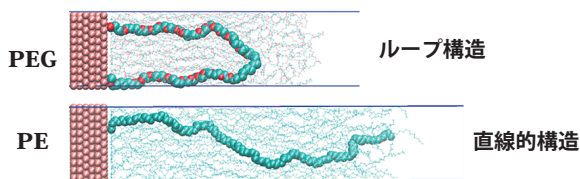


図2 PEGとPEに特有のループ構造と伸長構造

(Au)の(111)面という基板にグラフト<sup>※5</sup>したPEGブラシについて、乾燥状態および水和状態における構造とダイナミクスを分子動力学(MD)シミュレーションにより解析しました[2]。その結果、従来の伸長ブラシ構造やマッシュルーム構造とは異なり、実用的なグラフト密度および重合度の広い範囲で、PEG鎖がU字型ループ構造をとることが最も安定であることを明らかにしました(図2)。比較対象としてポリエチレン(PE)ブラシも解析しました。密度分布には大きな差は見られませんが、PEは伸長構造を維持する一方、PEGではO-C-C-Oねじれ<sup>※6</sup>がゴーシュ配置<sup>※7</sup>をとりやすく(ゴーシュ効果[3])、末端が折り返してループ構造を形成します(図2)。この傾向は力場に依存せず普遍的に観察されました。グラフト密度( $\sigma$ )の影響として、実用領域( $\sigma \approx 0.2\text{-}2.5\text{nm}^{-2}$ )ではループ構造が支配的であり、低密度ではマッシュルーム構造、高密度では伸長や結晶化が現れます。重合度(DP)は主に層厚に影響しますが、構造の質的差は主に $\sigma$ で決まります。水はPEGの良溶媒であり、水和状態では水がブラシ内部に浸潤します。PEG末端はループを保ったまま水側へ広がり、拡散係数( $D$ )は水側で大きく、 $\sigma$ の増加に伴い低下します。一方、DPの増加により水側の $D$ は増大し、基板側では減少します。これらの結果は、PEGのループ構造形成がタンパク質非吸着性と整合することを示します(図3)。また、二点固定PEG(SH-PEG-SH)の高い抗付着性[4]と同様に、通常の片末端グラフトでも実用的 $\sigma$ 領域でループ構造が自発形成されることを示しています。したがって、 $\sigma$ とDPを適切に制御することで、基板側の密なループ層と界面側の可動末端層からなる二層構造を設計可能であり、

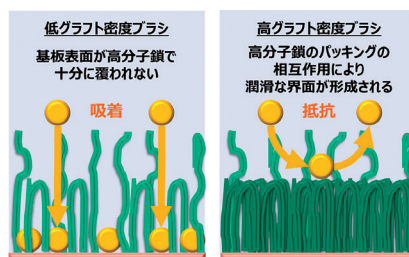


図3 タンパク吸着に対するPEG特有のループ構造とグラフト密度依存性

これが抗付着性の本質であると考えられます。

### おわりに

本稿で紹介した例は高分子科学に関する研究でしたが、分子シミュレーションは特定分野に限られた手法ではありません。もともとは溶液化学を中心に発展してきましたが、現在では溶液中の化学反応解析をはじめ、幅広い対象へ応用されています。界面に関する問題においても、固液界面での結晶成長や分子吸着、電気化学反応、気液界面での蒸発・凝縮現象、さらには固気界面での吸着や表面反応など、多様な現象の理解に分子シミュレーションが活用されています。さらに、タンパク質の折り畳みといった生命科学分野、液晶、金属、半導体材料など、ほぼすべての工学分野において応用可能であり、分子シミュレーションはまさに「万能ナイフ」とも言える高い汎用性を備えた解析手法です。今後は、実験研究との密接な連携を通じて、さまざまな界面構造の問題を分子レベルから解き明かし、材料設計やプロセス開発に直接役立つ知見を提供していきたいと考えています。

#### 参考文献

- [1] T. Ishiyama, T. Imamura, and A. Morita, Chem. Rev., 114, 8447-8470 (2014)
- [2] N. Yamamoto, T. Ishiyama, Macromolecules, 58, 5904 (2025)
- [3] A. Z. Samuel, S. Umapathy, Polymer. J., 46, 330 (2014)
- [4] Y. Han, J. Ma, Y. Hu, J. Jin, W. Jiang, Langmuir, 34, 2073 (2018)

※5 高分子の末端を固体表面や他の高分子鎖に化学的に結合させて固定すること。

※6 炭素鎖が隣接する酸素原子を持つ場合の結合回転、または特定の分子構造におけるねじれ(二面角)。

※7 隣接する4つの原子A-B-C-Dの結合において、B-C結合を軸としてA-BとC-Dが約60度の二面角(ねじれ角)を持つ立体配座。

#### 研究キーワード

- ◎ 分子動力学シミュレーション
- ◎ マテリアルサイエンス
- ◎ 界面
- ◎ 高分子
- ◎ 和周波発生分光

#### 利用が見込まれる分野

- ◎ 分子シミュレーションが応用できる分野であればどこでも

#### 産業界へのメッセージ

分子シミュレーションは、「何でも屋」と言ってよいほど、極めて幅広い課題に適用可能な解析手法です。本分野にご関心をお持ちの企業の皆様がいらっしゃいましたら、シミュレーション研究の可能性や具体的な活用方法について、ぜひお気軽にご相談いただければ幸いです。

産学連携をお考えの方は、冒頭の連絡先または次の担当部署までお問い合わせください。

◎北陸経済研究所 地域開発調査部

◎北陸銀行 法人ソリューション部 地域創生室

小沢 TEL: 076-433-1134

水上 TEL: 076-423-7180