

## 超分子集合体の形成過程に関する理論・計算化学的研究

### Theoretical study on the self-assembly process of supramolecular polymers

岡澤 一樹  
筑波大学数理物質系

#### 1. 研究目的

近年、超分子の自己組織化によって形成される階層的なナノ構造体が注目を集めている。特に、分子集合体が分子スケールからナノ・メゾスケールへと階層的に秩序化する現象は「メゾヒエラルキー」と呼ばれ、材料科学やナノサイエンスの分野において重要な研究対象となっている。これらのメゾヒエラルキー物質は、分子間の異方的な非共有結合性相互作用によって形成されるため、通常の結晶性バルク材料とは異なる柔軟で複雑な構造を有している。そのため、分子レベルでどのような構造が形成され、それがどのように高次構造へと発展していくのかを実験的に直接観測することは容易ではない。

本研究では、自己組織化によりナノチューブやトロイド（トーラス）構造を形成することが AFM や TEM 観察により報告されている  $\pi$  拡張バルビツール酸誘導体を対象として、量子化学計算および分子動力学シミュレーションを用いた理論・計算化学的解析を行った。特に、分子間相互作用に基づく集合構造形成機構をボトムアップ的に理解することを目的とし、ロゼット形成や  $\pi$ - $\pi$  スタッキング様式と高次構造形成との対応関係を明らかにすることを目指した。

#### 2. 研究成果の内容

本研究では、 $\pi$  拡張バルビツール酸誘導体について、量子化学計算に基づく構造探索を行い、超分子集合体形成における分子間相互作用と積層構造の関係を解析した。構造探索には automated computational intermolecular site screening (aISS)法を用い、多数の初期構造に対して最適化計算を行うことで、集合体形成における安定構造や準安定構造を網羅的に調査した。その結果、バルビツール酸部位間の水素結合によって環状のロゼット構造が形成され、それらのロゼットがさらに  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって一次的に積層することが明らかとなった。また、ロゼット間の積層様式として、主にスリップスタック構造とツイストスタック構造が存在することを見出した。さらに、これらの積層様式が高次の超分子ポリマー構造と強く対応していることが示唆された。具体的には、ツイストスタック構造を有する集合体では比較的剛直なナノロッド状構造が形成される一方で、スリップスタック構造を有する集合体では、トロイド構造やランダムコイル状構造の形成が起こりやすいことが明らかとなった。このこと

は、分子スケールでのわずかな積層構造の違いが、メゾスケールにおける超分子構造形成に大きな影響を与えることを示している。また、本研究では集合体構造の特徴を定量的に解析するために、Persistent Homology (PH) を用いたトポロジカル解析も実施した。PH 解析により、従来の構造パラメータでは記述が難しい複雑な集合体構造の特徴を、トポロジカルな観点から記述できる可能性が示された。これにより、超分子集合体の構造多様性や柔軟性を数理的に特徴づけるための新たな指標として PH が有効であることが示唆された。

### 3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

本研究では、多数の超分子集合構造に対して量子化学計算による構造最適化および構造探索を行ったため、大規模な計算資源が必要となった。特に、超分子集合体は自由度が極めて高く、多数の準安定構造が存在することから、単一構造の解析だけでは不十分であり、多数の初期構造から網羅的なサンプリングを実施する必要があった。筑波大学計算科学研究センターの学際共同利用プログラムを利用することで、大量の並列計算を実行することが可能となり、多数の構造最適化および構造探索計算を効率的に遂行することができた。これにより、ロゼット形成や積層構造の多様性を統計的に解析することが可能となり、超分子集合体形成機構に関する理解を深めることができた。

### 4. 今後の展望

本研究では主に静的な構造解析を中心に行ったが、今後は分子動力学シミュレーションを用いて、超分子集合体形成におけるダイナミクスの影響を解析したいと考えている。特に、トロイド構造とランダムコイル構造の分子スケールでの違いや、ナノロッド構造とトロイド構造における柔軟性や揺らぎの差異を明らかにすることを目指している。これらの解析では、長時間かつ大規模な分子動力学計算が必要となるため、GPU により高速化可能な Gromacs プログラムを用いる予定である。超分子集合体の形成過程や構造変換を十分にサンプリングするためには大量の GPU 計算資源が必要であり、今後も大規模計算環境を活用しながら研究を発展させていく予定である。

### 5. 成果発表

#### (1) 学術論文

- [1] K. Okazawa, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, “Understanding the transition from reversed to conventional conductance decay in single-molecule wires from the effective Hamiltonian and frontier orbital perspective”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 98 (5), uoaf040 (2025).
- [2] Y. Amamoto, C. Koganemaru, K. Kojio, A. Takahara, S. Yamamoto, K. Okazawa, Y. Tsuji, T. Aritake, K. Terayama, “A machine learning approach to designing and understanding

tough, degradable polyamides” *npj Comput. Mater.* 11 (1), 198 (2025).

- [3] N. Watanabe, Y. Hori, K. Okazawa, Y. Shigeta, M. Shoji, “Nature of Adsorption of Amino Acids and Precursors on Interstellar Amorphous Solid Water” *MNRAS*, 544 (4), 3173-3179 (2025).

(2) 学会発表

- [1] 岡澤 一樹, 重田 育照, “バルビツール酸誘導体のメゾヒエラルキー構造に関する理論的研究”, 第 27 回理論化学討論会, 2025 年 7 月, 福岡.
- [2] 岡澤 一樹, 重田 育照, “バルビツール酸誘導体の自己集合構造に関する理論的研究”, 第 19 回分子科学討論会, 2025 年 9 月, 広島.
- [3] K. Okazawa, Y. Shigeta, “Theoretical study on self-assembly of barbituric acid derivatives” *Pacificchem 2025*, 2025 年 12 月, Hawaii.

(3) その他

使用計算機	使用計算機に○	配分リソース※		
		当初配分	移行*	一般利用による追加
Pegasus	○	4000		
Miyabi-G	○	13500		
Miyabi-C	○	1800		
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。 *バジェット移行を行った場合、「+2000」「-1000」のように記入				