

課題名 (タイトル) :

基板表面上の脂質分子膜構造の分子軌道計算

利用者氏名 :

山田太郎

理研での所属研究室名 :

KIM 表面界面科学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

利用者は本年度よりKIM表面界面科学研究室に所属し、表面界面科学のうち、固体と液体の界面、すなわち固液界面の微視的観測の研究を担当している。具体的には一昨年度まで所属していた旧小林脂質生物学研究室のテーマであった、固体表面展開生体分子の走査プローブ手法による研究があげられる。また平成25年度後期からは理研が参画するJSTの「COIアクアインベーション拠点」(信州大学)の研究に関与して、海水の淡水化に用いられるろ過膜の微視的構造及びろ過のメカニズムについて研究を行っている。

走査プローブ観測が始まった頃は、規定された固体表面に吸着した分子を各種の実験的手法で観測し、数々の吸着系につきその構造を明らかにすることが研究の主流であった。しかし最近では走査トンネル顕微鏡が生体分子にも幅広く利用可能であることが多彩な実例によって示されてきて、単純な金属表面に吸着した単一孤立分子の電子構造、振動構造のようなレベルから、モデル細胞膜に組み込まれたタンパク分子の可視化に話題が広がってきている。したがって、個々の実験結果についても、生体分子を対象とする理論計算と具体的に対比することが必要な課題となってきた。

固体表面吸着系は元来必然的に対称性の低い系であり、精密な理論計算には卓越したプログラミングと多量の計算資源を費やさざるを得ない。かてて加えて、一般に巨大分子である生体系分子を計算に取り込むのは一段と複雑である。しかしプログラミングについては、既に多くの研究成果が世に現れており、それらに基づいたプログラミング業者製造の高性能のソフトウェアも各種販売されているので、そのようなものを購入して使用することで解決する。計算機資源については、パソコンやサーバーレベルの計算速度、計算量の

常識的限界を大幅に越えるものを要するので、Linuxクラスタレベル以上のリソースが必要である。

そこで我々は平成16年度に旧表面化学研究室の研究成果全般に対し、理論計算の裏付けを可能な限り施す為のインフラ整備として、米国アクセルリス社の分子軌道計算ソフトウェア"Dmol3"を購入し、これをスーパーコンピュータ上で動作させ、算出された計算結果が実際我々の実験結果とどのような関係にあるか、また未だ結果のない企画中の実験系に対し、分子軌道計算による予測がどの程度妥当であるかも検討した。その結果、原子数が数十の分子が固体表面上に吸着した形のモデルクラスターにおいて、密度汎関数理論に基づく分子軌道計算構造最適化により、実測の結果と比べて妥当な構造、電子エネルギー、分子内及び格子振動数が算出され、少なくとも大まかな予測には有用であると認められた。

本年度はリン脂質分子の水溶液中疎水性基板上の単分子膜の走査トンネル顕微鏡及び赤外吸収分光法による動的観測を行った。またろ過膜の微視的構造及びろ過のメカニズムについての研究としては水和高分子中の水分子の振動スペクトル解析を行った。いずれも実験研究中心であり、本年度は特に本申請者が計算を行うチャンスがないままに推移した。そこで本報告書ではリン脂質分子の走査トンネル顕微鏡及び赤外吸収分光法による動的観測と水和高分子中の水分子の振動スペクトルについては現段階の進捗を簡単に述べる。

2. 具体的な利用内容、計算方法

平成16年度にライセンス取得した米国アクセルリス社の分子軌道計算ソフトウェア"Dmol3 Ver.4.0"をHokusaiのRICCディスクに常駐させ、理研和光本所内ネットワークからバッチジョブ投入して計算操作を行う。現在、最高64コアでの運用が可能である。入

出力はネットワークパソコン上の DMol³ 対応 GUI 「MS Visualizer」を利用して入力ファイルを作成し、計算終了後はやはり「MS Visualizer」を用いて結果の表示、画像表示、評価を行う。

3. 結果

(1) リン脂質分子の水溶液中疎水性基板上的単分子膜の走査トンネル顕微鏡及び赤外吸収分光法による動的観測

モデル細胞膜の成分としてリン脂質分子 dihexanoyl-phosphatidyl acetylcholine (DHPC) を n-オクタンチオールで修飾した金(111)単結晶表面に過塩素酸アンモニウム 0.05M 水溶液中で展開し、形成される DHPC 単分子層を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観測した。水素発生電位ではこのリン脂質膜は流動的だが電位走査により卑な電位ではリン脂質分子が結晶的となり「ヘミミセラー」というかまぼこ型の縞目構造 (縞の間隔は 4.3 nm) ができる。また貴な電位に大幅に掃引すると DHPC 分子が不可逆的に分解して流動的となり、再度の卑電位掃引で微粒状の構造が観測される。

これら各々の構造について赤外吸収分光法により吸着分子の同定が行われた。その際、DHPC 分子のヘキシル鎖及びコリン基を別々に重水素置換した標識分子が使用された。その結果貴な電位において DHPC 分子がコリンとフォスファチジン酸基に分裂することが見いだされた。この際前年度以前に行われたスペクトル振動数の計算結果がスペクトル解釈に利用された。幾何学的構造と分子の化学変化に整合的な関係が確認された、モデル細胞膜の微視的観測としては稀な例であり、本年度 8 月に論文出版された。

(2) 逆浸透ろ過膜水和高分子中の水分子の振動スペクトル解析

すでに実用となっている逆浸透ろ過膜 (RO 膜) はポリイミド系の合成高分子薄膜 (厚さ 50-100nm) であり、海水の淡水化等の大規模プロセスのろ過膜として使用されている。そのミクロスコピックな注目点はこの高分子膜の水和状態にある。ろ過プロセスでは当然膜が水溶液に浸された状態であり、膜の動作状態は常に水分子を含んだ状況である。

そこで実用化されているろ過膜カートリッジから取り出したポリイミド薄膜を赤外透過性ケイ素基板上に展開して試料とし、水蒸気で加湿した窒素ガス中で吸着平衡を実現させ、0-100%の相対湿度範囲、室温で赤外吸収スペクトルを測定して、特に吸収されている水分子の状態に注目して観測した。

その結果、まず相対湿度 100%における RO 膜は、それ自身が吸収しうる最大量の水分子を含み、これは RO 膜を液体の水に浸して得られる状態と同一であることが見いだされた。吸収水の量は多く、重量にして 30%程度となるのは驚異的である。この性質が逆浸透膜として優れた性能の根本と思われる。また相対湿度に応じて、吸収水の量は概ね比例的に増加する。使用する場合の水として H₂O と D₂O (重水) を用いスペクトルの帰属と水分子の吸収脱着速度も測定された。

この一連の赤外吸収スペクトルは、分子動力学法による高分子内の各官能基の分布量計算と、各々の官能基の振動スペクトルの分子軌道法計算でシミュレーションされた。この一連のシミュレーション作業は共同研究者の Donatas Surblys 博士、八木清研究員及び杉田有治主任研究員がスーパーコンピュータを用いた高度な計算プログラムで行われ、完成に導かれた。したがって報告者自身は Dmol³ を使用した計算は行わなかった。この研究は近々論文投稿の予定である。

4. まとめ

本年度展開した実験研究 (1) リン脂質分子の水溶液中疎水性基板上的単分子膜の走査トンネル顕微鏡及び赤外吸収分光法による動的観測、及び (2) 逆浸透ろ過膜水和高分子中の水分子の振動スペクトル解析については、前者では若干の、後者では大きな部分で量子力学計算が取り入れられ、いずれも結果解釈に大きな威力を発揮している。

5. 今後の計画・展望

次年度では、アルミニウム金属表面を超薄膜で不導体化する単分子膜を振動スペクトルのみならず、軌道放射光を用いた X 線吸収スペクトルや蛍光スペクトル測定によって得られた各種電子遷移スペクトルの解釈のため量子力学計算を行いたい。

また一段と広く、現在本務大学のほうで展開している、水の光分解触媒の電子構造及び電子遷移確率の計算なども行っていきたい。そのため、計算プログラムの更新または新設を来年度は行うことになりそうである。

6. 利用がなかった場合の理由

本年度は、報告者自身がスーパーコンピューターを動かして計算を行い、上記テーマに関連した計算結果を得るチャンスがなかった。

これは以下のような理由による。

(1) 実験研究センターの取り組みであり、報告者自身は本年度は実験観測しかできないようなスケジュール的めぐりあわせであった。

(2) 特にリン脂質のスペクトル解釈については、すでに理研スーパーコンピューターで前年度以前に得られていた計算結果を用いた。

(3) 逆浸透ろ過膜の研究については、スペクトルシミュレーションは理研内の専門家の協力が得られ、やはり理研スーパーコンピューターによって計算が行われて、大変行き届いた結果となったため、報告者自身は計算機を動かすチャンスがなかった。

(4) RICC 部分の廃止があり、そのための手当てには後れを取った。

平成 29 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1. S. Matsunaga, H. Shimizu, T. Yamada, T. Kobayashi, M. Kawai,
“In Situ STM and Vibrational Study of Nanometer-Scale Reorganization of a Phospholipid Monolayer
Accompanied by Potential-Driven Headgroup Digestion”
Langmuir **33** (2017) 13157-13167.

【国際会議などの予稿集、proceeding】

なし

【国際会議、学会などでの口頭発表】

なし

【その他（プレスリリース、学術会議以外の一般向けの講演など）】

なし