

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

理研における所属研究室名:

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きた。

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基板上の単分子膜のモデルケースとして、アルミニウム基板上のチオール類の走査トンネル顕微鏡その他による動的観測を行った。実験研究中心ではあるが、本年度は積極的に分子軌道計算を行おうとして、アプリケーションソフトのHOKUSAIへのインストールに各種の努力を行ったが、中々年度内にDMol3を動作させることができなかった。したがって本日までに本申請者が本格的な計算を行うチャンスがないままに推移した。年度内にはほかのソフトウェアを用いた計算を行おうとしているところである。そこで本報告書では走査トンネル顕微鏡等と部吸着分子の構造最適化計算について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) アルミニウム基板上的チオール類分子の吸着構造

金属アルミニウムは表面におけるプラズモンエネルギーが 3eV 以上と、Ag や Au よりも高く、したがって吸着分子の電子励起もより高いエネルギーの範囲で行うことができると期待される。しかし金属アルミニウムは極めて酸化し易く、空気中のアルミニウムの表面は厚さ 10 nm 前後の自然酸化物で覆われているのが常である。この程度の厚さの酸化物でも、ナノメートルスケールの加工となると大きな障害になってくる。実に 100 nm 以下のデザインルールを集積回路において、現在では電気化学的プロセスを使った金属銅配線がアルミニウムにとって代わって用いられるようになったのは、アルミニウムの酸化による精度の低下が一因である。

そこで我々は厚さが 1 nm に満たない有機分子の単分子層を金属アルミニウム表面に作製して、大気圧下で酸化を止めることができなかと考え、各種の有機単分子層を探索した。実際、純粋な炭化水素吸着層などをアルミニウム表面に作製する事自体、殆ど研究例がなく、ある種、勘をたよって探索を試みた。あまたの実験の末、ついに大気圧下で酸化膜厚さを 0.2 nm 程度に抑えることのできる単分子層を開発することができた。

この種の分子で酸化が抑制できたのはチオール類分子(-SH 基を含む分子)であり、かつこれらが表面で架橋した構造を形成するため、電子ビーム照射を行ったケースであった。この電子ビーム照射後のチオール類分子の構造を走査トンネル顕微鏡で観測したところ、平面図は直径約数ナノメートルの粒子状であり、厚さは 1nm 前後という極端に薄い構造であると示唆された。その詳細は赤外吸収スペクトルや高分解能電子エネルギー損失分光法等で振動解析を行うことにより明らかとなる。その際、複雑な吸着分子の振動のアサインメントを行うため、理論計算により振動モードと対応す

る振動数を計算することが必要となる。そのため本年度は HOKUSAI において分子軌道計算を行おうとしたが、6 に述べる原因で本日現在まだできていない。そこで Gaussian など他のアプリケーションで代用して、粗い計算から着手することとしている。

4. まとめ

本年度展開した実験研究チオール類の走査トンネル顕微鏡その他による動的観測のデータ、特に振動分光データのシミュレーションを分子軌道計算で行おうとしているが、本日現在まだ続行中である。

5. 今後の計画・展望

次年度では、すでに得られている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の、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、上記テーマに関連した計算結果を得ることができなかった。

これは以下のような理由による。

平成 16 年度に取得した DMol³ アプリケーションの永久ライセンス版であるが、RICC が存在した期間は問題なく動作していたのだが、今の HOKUSAI の現在のランタイムライブラリとの互換性が全く失われている。そこでいろいろな無償ソフトのコピー等を入手して動作環境を整えようとし、またシステムエンジニアの皆さんにお手数をお掛けしたが、成功しなかった。

現在の HOKUSAI システムで DMol³ を運用するためには、新しいバージョンのものを入手する必要がある、その価格は安価なものではない。しかしとにかくその予算を用意する努力も並行して行ってきた。結局本年度は今までソフトのセットアップと新しいソフト購入のための資金調達にはまだ成功していない。

平成 30 年度 利用報告書

そこで研究を少しでも前に進めるため、現有のほかのソフトを HOKUSAI で運用して、比較的大規模な表面モデルクラスターの計算を荒っぽくでも行って、見通しをつけたい。その作業を、本年度残りの 2 か月で何とか完了させたい。