

課題名 (タイトル) :

DMol3 を使った金属表面における分子の吸着構造の計算

利用者氏名 : ○佐藤 遼太郎

所属 : 小林脂質生物学研究室

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

昨年度より継続して、ケイ素や金属基板上の表面科学的研究を、走査トンネル顕微鏡及びX線光電子分光法、高分解能エネルギー電子エネルギー損失分光法など表面分光法で観測する研究を継続している。

本年度実行した研究は金属アルミニウム表面の有機単分子層による酸化防止薄膜の構成と観測である。

2. 具体的な利用内容、計算方法

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 RICC 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。これを用いて、入力したモデル構造をトータルエネルギーミニマムで構造最適化し、分子振動・格子振動の振動数を求め、また波動関数をプロットして諸々の量子力学的パラメーターの計算につなげる。

3. 結果

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。しかし、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。

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、その結果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。

理研での実験により、「チオール類」と呼ばれる多様な有機分子を利用できることがわかった。「チオール」化合物を清浄アルミニウム表面に蒸着すると単分子層が形成されるが、そのままでは大気圧下での酸化を止めることはできなかった。そこでこのチオール単分子層に低速電子線を照射した後に酸化耐性試験を行ったところ、酸化耐性が質的に向上した。

昨年度までにすでに吸着種の電子線照射による化学変化を、振動スペクトル (高分解能電子エネルギー損失分光法、HREELS) 及び軌道放射光 X 線分光 (XPS、NEXAFS) で追跡し、あわせて電子状態、振動構造を分子軌道計算でシミュレーションしてこの高耐久性単分子層の構造を調べた。

本年度は走査トンネル顕微鏡を用いて、単分子層の微視的な構造変化を追跡した。電子線照射前の単分子膜は平坦であるが、電子線照射後には直径 3 nm 近辺のナノ粒子がアルミニウム表面全面を覆っていることを見出され、上記の「化学結合により構成された 2 次元炭素系高分子膜」は、sp<sup>2</sup> や sp<sup>3</sup> の炭素結合からなる炭素クラスターがアルミニウム表面に固定されている状況であることが見出された。

4. まとめ

本年度の実験研究では、金属アルミニウム表面の酸化防止有機単分子膜の構造が判明し、酸化防止の原動力は直径約 3 nm の炭素クラスター吸着によることが判明した。振動スペクトル、NEXAFS スペクトルの解釈のため、分子軌道計算により、振動構造、電子構造をシミュレーションした。

5. 今後の計画・展望

この成果は、研究担当の山田太郎客員主管研究

## 平成 25 年度 RICC 利用報告書

員が引き継いで、投稿論文に論文化する予定である。

私は本年度で修士課程を修了し、理化学研究所を退所します。今まで RICC スーパーコンピューターを利用して頂きまして、研究の幅を広げることができましたことを、深く感謝致します。