

課題名 (タイトル) :

Dmol3 及び VASP による固体表面吸着分子構造の計算

利用者氏名 : ○山田 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

平成 23 年度まで存続した旧 (川合) 表面化学研究室では、従来よく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してきた。ことに最近では走査トンネル顕微鏡により、金属表面に吸着した単一孤立分子の電子構造、振動構造まで詳細に観測することができるようになり、個々の実験結果について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。

昨年度より報告者は小林脂質生物学研究室に所属し、リン脂質分子やタンパク分子を始めとする生体系分子を固体表面に展開して、走査トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡及び表面分光法で観測する方向に転換した。本年度は東京大学に本属を移し、理研では客員主管研究員として同様の研究を継続している。

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。

我々は平成 16 年度に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 RICC 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。

本年から開始した生体分子系の研究については (1) 高速 AFM によるトキシン類タンパクの膜結合の動的観測、及び、(2) チップ増強ラマン分光法による吸着分子の配向の測定、の 2 つを実行し、また非生物系の研究としては (3) 水素終端ケイ素表面上のフォノン分散の研究、(4) アルミニウム金属表面の有機単分子層の構成と観測、を行った。いずれも計算研究が陰に陽に利用され、欠くべからざる要素であった。以下ではこれらの成果について述べる。

なお、固体表面の微視的な構造を計算科学的に研究しているグループは理研内では K I M 表面界面科学研究室があるが、同研究室では計算科学の専門家が独自のプログラムを開発して、孤立単一分子吸着系の近藤効果の発現や、触媒活性の中心金属電子状態による変化など極めて基礎的な計算結果を実験成果とすり合わせる研究を展開しており、当方にも参考になる部分も多いが、目指すところは全く異なる。

報告者は客員主管研究員として本年度は小林脂質生物学研究室において修士課程研修生 1 名、ポスドク 1 名を監督して研究を展開してきた。

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 RICC の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) 高速AFMによるトキシン類タンパクの膜結合の動的観測

生体細胞膜や細胞内の核を始めとするオルガネラの表面は殆どがリン脂質分子で構成されており、脂質分子間の配列構造こそは生体膜構造の基本である。そこで今回は固体基板上に展開した脂質分子を高速原子間力顕微鏡 (AFM) で拡大し、またリアルタイム映像化し、各々の分子が膜内でどのような形をとり、またどのように配列しうるか、極限の実験を開始した。

装置は平成 24 年度にナノサイエンス実験棟に設置した (株) 生体分子計測研究所製の「ナノエクスプローラー」である。この装置は試料面上最大 $1 \mu\text{m}$ 角のエリアを毎秒最大 20 回全面走査することができ、いわゆるビデオレートに迫る時間分解能を持つ。ことに生体分子観測に特化した、水溶液環境専門の AFM 装置である。

この装置に観測基板としてマイカ (合成雲母) 板を使用し、その上に各種リン脂質分子をリン酸バッファー水溶液中で展開してモデル細胞膜とし、ここに「ライセニン」という溶血毒素タンパクを溶液に添加して、細胞膜に対する結合の状況を連続観測した。

ライセニンは、スフィンゴミエリンというリン脂質に特異的に結合するため、事前に作製するモデル膜もスフィンゴミエリンから作製した。その結果、平坦なモデル膜上にライセニンが最初はモノマー (平均直径 3nm 程度) で、時間が経つにつれて 6 量体オリゴマー (直径 10nm 前後) で、面内を走行しながら集積する様子が見えた後、次第に固定した六方格子に収斂していくプロセスが活写された。

撮影された一連の動画上から、多数の 6 量体オリゴマーの位置を画像処理によって読み出し、6 量体オリゴマー間の距離によって六方格子の完全性、即ち結晶化の度合いをパラメーター化した。この際に画像処理プログラムや統計処理プログラムを多用した。

また、ライセニンと結合するスフィンゴミエリンの構造は Dmol3 でシミュレーションし、おおよそのサイズと膜構造をモデル化することに用いた。

このような動画データは、毒素タンパクが細胞膜

に配位し孔をあける「ポアフォーミングトキシン」の作用機序を初めてあきらかにできたことで意義深い。その際の構造データの処理や分子構造のシミュレーションに RICC による作業は欠かせなかった。

(2) チップ増強ラマン分光法による吸着分子の配向の測定

チップ増強ラマン分光法 (TERS) とは、STM のトンネルギャップにレーザー光を当て、トンネルギャップにおける極めて非対称な場を利用して、試料表面に吸着させた分子のラマン感受性を増大させて、高感度で吸着分子の振動スペクトルを得る手法である。既に幾つかの研究例が報告されているが、我々は生体分子系の観測に向けて、大気中金属基板上に吸着させた分子の振動解析を目指した。

昨年度にこの実験を行い、生体分子のモデルとして 4,4'-ビピリジル及び 4,4'-酸化ビピリジルを金基板上に展開して測定した TERS で特異な強度の振動スペクトルを得ることに成功した。TERS は基板表面と STM チップが正対することから空間座標系が固定され、そこに入射させるレーザー光は光線の向き、及び偏光の向きまで完全に微視的に規定される。すなわち、配向した吸着分子と励起光の相対関係が規定できるため、入射光の各座標成分と散乱光の各座標成分をつなぐラマンテンソルを完全に規定することが出来る。すなわち、ラマンテンソル成分を一定に計算することも出来る。ラマンテンソルの計算には、分子の振動モード、周波数及びそれに対応する波動関数とそれを総合した電氣的分極率を求めればよく、その第一歩が分子の分子軌道計算による最適化構造の決定である。この計算を RICC 上の Dmol3 で実行し、まず 4,4'-ビピリジル及び 4,4'-酸化ビピリジルの各々孤立分子の構造を得た。これらをもとにラマンテンソルの成分を計算し、実際の入射光の偏光方向 (金表面に垂直にセットした) から、分子の向き (表面に対し、立っている、寝ている、表面に平行) に応じたラマンピークの強度をシミュレーションすることができた。このシミュレーションを実際の TERS スペクトルと比較して、分子の向きを明確に決定することができた。即ち 4,4'-ビピリジルは低表面被覆率の場合は分子は表面に寝ており、高被覆率では表面から立ち上がって、N-Au 結合で固定されていた。4,4'-酸化ビピリジルは一様に寝た構造であ

った。

従来のラマン分光では、試料分子や励起光の偏光が必ずしも規定されず(表面増強ラマン(SERS)など)、固体表面と分子の相対関係を知ることは困難であったが、TERSは、良く規定された表面基板に対して、入射光の偏光とチップの位置関係によって、ラマンテンソルの座標軸を設定することができるため、今後表面の吸着構造観測の強力な手段として期待できることがこの研究で示された。

(3) 高分解能電子エネルギー損失分光によるケイ素及び金属表面上の有機分子の振動解析

ケイ素ウエハ表面の振動については長年東北大学との研究を継続している。昨年度から継続しているSi(110)単結晶表面を水素終端化したH:Si(110)(1x1)表面の表面フォノン分散を高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)のスペクトルにより観測した結果は、その後解析の精緻化が進み、DMol3によるケイ素基板水素終端構造の分子構造計算は死活的な役割を果たしてきた。そして昨年来この結果を幾つかの高級学会誌に再三投稿してきたが門前払いにあってきた。

その原因は、フォノン分散、すなわち表面の振動が進行波として表面を伝播する際に、隣接する振動子(この場合はH-Si結合)同士がどのような相互作用により振動エネルギーを伝え合い、総体として進行波が実現するのかを語っていなかったことであると思われる。

この解釈は在来の物理学教科書的なストーリーには全くなく、実験と計算と理論を統合して考察しなければならぬかなり高度なものとなってきた。

H:Si(110)(1x1)表面には二つの幾何学的主軸があるが、一方にはフォノンが進行するのに対し、他方には全く進行しないという現象が見られた。勿論、振動子H-Siは下地のケイ素結晶と共有結合しており、その下地に含まれる-Si-Si-共有結合を通して振動が伝播するというメカニズムが常識的であるが、そのメカニズムから導き出される分散関係は実験結果を説明するには弱すぎ、また上述のような異方性とも一致せず、これが全体の解釈を困難化する要因であった。

ところが、このH:Si(110)(1x1)表面のモデルクラ

スター計算を実行することにより、Si基板を経由した相互作用より、隣接するH-Si振動子の間の空間を通じた電子的相互作用でフォノンが伝播することがあきらかとなった。この際振動構造を計算するため、通常の水素(原子量1)に対し、ケイ素原子と同じ質量の水素原子(原子量28)という仮想的な原子を用いてモデルを構成するというトリックを利用して、微視的な表面単位格子内でどの部分が振動を伝えるかがあざやかに示された。

この研究は漸く近頃になってJ. Chem. Phys.誌で出版受理となった。

(4) アルミニウム金属表面の有機単分子層の構成と観測

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10nm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。実に100nm以下のデザインルールが集積回路において、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1nm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いかと考え、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0.2nm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。

在来の研究では、そもそもアルミニウム表面に簡単に吸着する分子の研究例は殆どなく、結局我々の実験により、「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、上記のような酸化耐性を得ることができた。これはア

平成 22 年度 RICC 利用報告書

ルミニウム表面においては大進歩であり、この吸着層がブレークスルーとなって、新しい種類の単分子層開発への道がひらけた。

具体的に言うと、電子線照射により個々の吸着分子は部分的に破壊され、それが原因で隣の吸着分子と新しい化学結合を作る。これが繰返されて、表面に化学結合により構成されたネットワーク、即ち 2 次元炭素系高分子膜とも言うべき構造が形成されたということになる。

昨年度までにすでに実験で実際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 など）で追跡し、この高耐久性単分子層の構造を調べた。この際、軌道放射光 X 線分光は、米国スタンフォード大学軌道放射光施設“SSRL”の公募ビームタイムを都合 2 週間に亘って取得して出張して実験し、満足な実験を行うことができた。その際、これら吸着種の振動スペクトルや電子軌道スペクトルは全く前例がないので、やはり 3 次元周期的境界条件の下に、アルミニウム(111)面のモデルクラスター上に吸着した孤立スルフィド基につき分子軌道計算で構造最適化を行って、振動レベル、電子軌道レベルをシミュレーションした。

実験に使用した分子は芳香族系の 4-ビフェニルチオールと、直鎖飽和炭化水素系の 1-ドデカンチオール及び 1-オクタデカンチオールであった。いずれも電子線照射以前の振動スペクトルはシミュレーションによく一致した。芳香族系 4-ビフェニルチオール吸着種では、シミュレーションで予測された $\pi-\pi^*$ の LUMO 軌道が明瞭に観測され、ベンゼン環が維持されていることが確認された。一方飽和系分子には、もちろん $\pi-\pi^*$ 軌道は観測されなかった。

HREELS 振動スペクトルにより、電子線照射によって、吸着分子中に含まれる水素原子の数が極端に減少することがいずれの分子でも明らかとなった。即ち、炭化水素分子からの電子衝撃水素引き抜き反応が進行し、引き抜かれた後の炭素ダングリングボンドは、近隣の吸着分子とラジカル的に結合して、表面に二次元の炭素ネットワークができると結論された。

さらに NEXAFS では、電子照射の後、芳香族系では $\pi-\pi^*$ の LUMO 軌道のピーク強度が減少するのに対し、飽和系チオールでは、新たに $\pi-\pi^*$ 軌道が形成されるこ

とが明白となった。即ち、吸着分子間を橋渡しする結合が形成されたため、芳香族系では $\pi-\pi^*$ 軌道が sp^3 軌道に移行して減少したのに対し、飽和系では水素脱離のため分子内・分子間を問わず $\pi-\pi^*$ 軌道や飽和結合が形成されたことを示している。

本年度はさらに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が見出され、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^2 や sp^3 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。

以上のように、アルミニウム表面上の酸化防止膜の微視的な状況が明らかとなってきたので、より高度の酸化防止のメカニズムを考案する段階となった。

4. まとめ

本年度展開した実験研究（（1）高速 AFM によるトキシシン類タンパクの膜結合の動的観測、（2）チップ増強ラマン分光法による吸着分子の配向の測定、（3）水素終端ケイ素表面上のフォノン分散の研究、（4）アルミニウム金属表面の有機単分子層の構成と観測においては、いずれも大規模計算機による計算シミュレーションも随所で力を発揮してきており、その貢献はまことに大きい。

5. 今後の計画・展望

本利用者は来年度は理化学研究所客員主管研究員の肩書きで、本年度より開始されている信州大学中心の COI プログラム「アクア・イノベーション」の研究に参画し、主として海水の淡水化に用いられる高分子膜として製品化されている「逆浸透膜」の微視的な成分分配機能を、各種の表面分光法、AFM、及び同位体トレーサー技術を駆使して、基礎的観点から解明する研究に着手する予定である。従来発展維持してきた理研の表面科学的研究手法がおおいに生かされる活躍のチャンスであり、このチャンスを大切にして、理研の他の研究グループと協働して、基礎的手法の実用的展開の新しいプロトタイプを提示すべく努力したい。今

回は具体的に計算専門のグループと共同研究する予定である。

6. RICC を継続して利用希望の場合は、これまで利用した状況（どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算できて、何が出来ていないか）や、継続して利用する際に行う具体的な内容

本年度に企図した実験はいずれも挑戦的なものであり、RICC による計算で結果をシミュレーションして実験に望んだケースが多い。その結果シミュレーションでの予測を超えて新しい現象や、有効な観測手法の改善につなげることができた。

本年度の研究は、一昨年度をもって（川合）表面化学研究室が前後 20 年ほどの歴史に幕を閉じたのに呼応して、継続してきた研究に一応のピリオドを打つ形である。しかしながら現在、論文化がまにあっていない成果はまだ多い。

前項の通り、来年度はテーマを刷新して新たな共同研究に取り組む。理論計算系の研究グループとも密接な協力のもとに、自らも分子軌道計算、構造最適化計算を実行して、実験研究のシミュレーションに生かして行きたい。

平成 25 年度 RICC 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. Y. Matsushita, K. Matsui, H. Kato, T. Yamada, S. Suto;
“Anisotropic surface phonon dispersion of the hydrogen-terminated Si(110)-(1×1) surface: one-dimensional phonons propagating along the glide planes”
The Journal of Chemical Physics **140** (2014), in press.

【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】

1. T. Yamada, R. Sato, M. Kawai;
“The properties of organic monolayers on Al(111) enhancing surface inertness”
International Vacuum Congress 19 (IVC-19) and Partner Conferences (フランス パリ市、平成 25 年 9 月 12 日)
2. T. Yamada, S. R. Sato, K. Watanabe, M. Kawai;
“Passivation of metallic Al surface with monolayer organic adsorbates”
American Vacuum Society 60th International Symposium (米国カリフォルニア州ロングビーチ市、平成 25 年 10 月 31 日)

【その他】

なし