

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 : 和光研究所 基幹研究所 川合表面化学研究室

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

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。ところが、固体表面吸着系は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。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結果全般に対し、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 RSCC Linux Cluster 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。

平成 17 年度～20 年度の間には我々のグループで最近進境著しいケイ素単結晶上 (1 1 1) 面への共有結合性吸着種、即ちアリルアミン、1-ブテン、メチル、アリル、エチニル、ビニル及び水素等の有機吸着種の実験的研究成果について、振動数計算及び電子軌道計算を念入りに行い、構造解析の指針となる情報を得ることができた。また、これからの研究が期待されるケイ素表面の分子列ナノワイヤ構造や、ケイ素表面上の擬似的 DNA 構造の合成につき、その可否を構造最適化計算及び電子軌道計算で予測することができた。そして積極的に計算予測を用いて、新しいケイ素ウエハ上の吸着種の作製反応の実験結果の予測や、実験のみでは測りがたい表面電子構造の解釈などを行った。具体的には、新しい有機吸着種作製反応として注目されるハロゲン化アルキルの光吸着反応の研究に用いた。これらの有機単分子層はその実用性が徐々に認識され、実際シリコンウエハメーカーと提携して、コーティングしたウエハを出荷できる段階にまで来ている。そのなかであって、さらに効率のよいウエハ作製反応が求められている。

最近では表面化学の視野をさらに広げるため、生体分子の固体表面上における観測に的を絞って各種の実験を計画実行し、成果を得てきた。また、理研内外で同志の研究者と語らって、物性科学的な観点からの生体分子の機能の研究といった、挑戦的なテーマに取り組んでいる。そのための予算請求においては、理論物理学者、計算化学者とともに、連携研究申請を行ってきた。その過程で、幾つかの可能性を検証するための分子軌道計算を行った。昨年度は、計算によって直接論文が書けるようなテーマを扱わなかったため、外形的な成果を述べるといわれると難しいのだが、他方、昨年度ほど、研究の吉凶を占うための重要な計算を数多く行ったことも珍しい。

平成 21 年度に至り、いよいよ RSCC から RICC への移行が実行された。我々の使用中のソフトウエ

アのうち、DMol3はコンパイル済みのパッケージであり、長らくOSのコンパチビリティの問題から、平成16年度より21年度初頭まで、RedHat8.0に対応する、比較的古いバージョンであるDmol3 Ver. 3.0を継続使用してきた。RSCCへの移行により、OSもEnterprise LINUX Server 5となり、DMol3のほうは、現行最新バージョンはVer. 5.0になっているが、ライセンス料の関係から、現有のVer. 4.0をRSCCにインストールし、動作を確認することができた。現ライセンスで利用可能は計算機リソースの数も時代に相応して改定され、64コアまで同時使用ができるようになった。このインストール作業をご担当頂いた重谷 隆之さん、野田 茂穂さん、SEの池田 輝彦さんに、篤く謝意を表したい。

本年度の表面化学研究室の研究テーマは、実に本年度から始める新しい実験的挑戦が多かった。理研内の新しい研究組織「リピッドダイナミクス」に参加し、実際細胞膜成分であるリン脂質のナノレベルでの動的プロセス（脂質非対称性、リピッドフリップフロップ）を追跡する、振動分光法の考案、今まで全く不可能と思われてきたリン脂質分子が活動する様子のナノメートルスケール観測に挑戦することになり、実際に脂質分子膜上のドメイン（いわゆるラフト構造）を観測することができた。今まで、表面の酸化と切っても切れない関係にあったアルミニウム金属の表面を、有機単分子層で修飾して酸化を阻止する研究は、あまたの実験の末、かなり性能の良い単分子層を発見することができた。また、他大学との共同研究により、金属表面での有機分子の振動構造について、いままでにない知見が得られた。

しかしながら、これらの研究に関連する分子軌道計算、バンド構造計算は、やはりRSCC⇒RSCCの切替作業の期間約2ヶ月と、その後の前述のソフトウェアのバージョンアップの作業期間等ハンディーキャップのため、十分な研究時間が取れなかったのは残念であった。また、本年は理研和光キャンパスの全日停電の回数が例年よりかなり多かった（全3回、合計7日間）。これらの日数は1年365日に比べるとたいしたことはないが、我々の実験のサイクルと波長が合わなかったためか、どうも作業効率を弱めあう方に作用してしまったようである。ことに、計算に供する実験的知見がまとまる時期が例年より随分遅まった。なに

かせめぎあっているうちに、もう報告書の季節になってしまったというのが実感である。

以下に述べる成果は、今年RSCC・RSCCの計算結果という風に明記できなかったが、テーマ選択の段階で分子軌道計算を繰り返し行って、RSCC・RSCCによる計算は間接的に死活的な役割を担っている。

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他にない。報告者は当研究室内でRSCC・RSCCによる計算を統括しており、研究室内博士研究員や学生利用者の管理と利用アドバイスも行っている。

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"をRSCC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) 有機分子終端ケイ素ウエハ表面の親水性、疎水性の軌道放射光X線スペクトロスコピーによる検証

ケイ素ウエハ表面上に有機化学的手法で作製したメチル終端表面の最低非占有軌道(LUMO)を軌道放射光X線吸収分光(XAS)で観測し、この吸着種の電子励起状態が、水分子に接したときどのような摂動を受けるか研究した。まずそのためこのLUMOのエネルギーと波動関数を計算して求め、XASの偏光依存性と比較することで、波動関数別の振舞いを識別することができる。この波動関数計算は既に昨年度に行っていた。今年度はメチル終端面にさらに水を氷着させてXASを測定したところ、このLUMOに相当するスペクトルのピーク強度が吸着水が増えるに従ってどんどん増大することを見出した。他の極めて特殊な化合物、

例えばメタンハイドレートと同様、水分子とメチル基が通常の化学結合の範囲を超えて近接していると解釈される。このことはメチル末端表面の疎水性と比較して大変興味深い事実である。この種の分子間相互作用は、DFTによる分子軌道計算だけでは精度良く実情を再現することが困難であり、新しいアルゴリズムを考案して、シミュレーションすると一段と興味深い結論に達すると思われる。

(2) アルミニウム金属表面の有機単分子層による不活性化

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。実に100 nm以下のデザインルールの集積回路において、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。その内容はこれから特許出願にかけるため、ここであきらかにすることはできないが、化学構造としてはかなり複雑なものである。これまた、分子軌道計算のみならず、分子動力学計算を取り入れて、実際酸素分子がどのように有機単分子層にブロックされるのか、そのプロセスを解明してみたい。

(3) モデル細胞膜上のナノメートルスケールドメイン構造のSTMによる観測

理研内の新しい研究組織「リピッドダイナミクス」に参加し、実際細胞膜成分であるリン脂質のナノレベルでの動的プロセス（脂質非対称性、リピッドフ

リップフロップ）を追跡する、振動分光法の考案、今まで全く不可能と思われてきたリン脂質分子が活動する様子のナノメートルスケール観測に挑戦することになり、実際に脂質分子膜上のドメイン（いわゆるラフト構造）を観測することができた。具体的にはフォスファチジルアセチルコリンというリン脂質分子を基材として、そこにカルシウムイオン感受性のあるフォスファチジルセリンを共存させると、直径10 nm前後のドメイン構造がSTMで観測される。このドメインは微量のカルシウムイオンを加えると、確かに大規模な変化を有機し、細胞生理学的に重要なラフト構造をナノメートルスケールで初めて再現、観測することに成功した。現在は引き続き、このようなモデル膜を赤外吸収分光やレーザー非線形分光による振動解析にかけて、その化学的内容をあきらかにすべく取り組んでいる

(4) トンネル電子励起による蛍光性タンパク分子の発光の観測

この実験は、あらかじめ金属の清浄表面上に有機分子を吸着させ、走査トンネル顕微鏡の探針から注入されるトンネル電子のエネルギーで吸着有機分子を励起し、その後の何種類かの脱励起プロセスのうち、可視光を放射するプロセスを観測して、吸着分子の電子状態の表面に対するアライメントを確立することを目標とした。その物理的プロセスについては幾つかのセオリーが案出されているが、我々は、まず基板金属表面における電子の集団的励起（プラズモン励起）が起こり、そのエネルギーが吸着分子に移行して、発光に結びつくという仮説をたてた。

そこでそのプラズモン励起だが、通常使用されている金基板の他、空気中で清浄に保つ事が困難な銀基板を再現性よく利用するための、基板表面修飾法を開発することとなった。それは端的に言うと、銀基板表面上にイオウ原子の単分子層を形成することで達成される。これにより、確かに銀基板表面が空気中でも安定となり、蛍光タンパクの孤立吸着種を作製して、安定にSTMを測定できる可能性が高まった。

(5) 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

この研究は熊本大学と共同で行った。金基板上に芳香族チオール系有機分子を吸着させると分子が整列して、美しい格子が形成されることがSTMによる観察で示されている。そこでこの吸着層の振動スペクトルを、高分解能電子エネルギー損失分光法で測定したところ、2-ピリジンチオールについては、吸着量に応じて、分子の配向が表面平行から表面垂直に連続的に変化する様子を初めて捉える事ができた。金属表面上の吸着種の振動周波数は、自由電子の影響により孤立有機分子に比べて大幅に低下するのが通常だが、ことに金の場合これを正確にシミュレーションするには、DFT計算に相対論的効果を加味した計算を行わなくてはならない。これはDMol3のパッケージで実行可能であり、計算時間が取れば、十分に実行可能である。

4. まとめ

本年度展開した実験研究(1) 有機分子終端ケイ素ウエハ表面の親水性、疎水性の軌道放射光X線スペクトロスコープによる検証、(2) アルミニウム金属表面の有機単分子層による不活性化、(3) モデル細胞膜上のナノメートルスケールドメイン構造のSTMによる観測、(4) トンネル電子励起による蛍光性タンパク分子の発光の観測、(5) 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については、いずれもかなり新しい実験的ブレークスルーを実現できたが、これらのテーマに対する計算機による計算シミュレーションは、時間の関係から先送りとなり、本年度は殆ど実行できなかったのは残念であった。

5. 今後の計画・展望

新たに強化された計算機リソースを大いに活用して、また、理論物理学や計算化学の専門家と連携して、主として生体分子関連の実験を企画する段階でDMol3による分子軌道計算、構造最適化計算あるいは振動スペクトル計算を大いに利用したい。また、できれば、計算科学の専門家とさらに連携を深め、生体分子の関るプロセスの分子動力学計算なども取り込んで、生体分子の物理的側面に迫る研究を展開したい。

6. RSCC 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

以上のように、本年度に企図した実験はいずれも挑戦的なものであり実験をやってみて、新しいブレークスルーをいくつか経験することができた。以前、分子軌道計算によって、予測をたてて実験したケースもあった。とにかく本年はスケジュール的にやや不利な要素、ことにRSCC⇒RICCの切替などで時間をとられたことが災いして、得られた実験結果を素材にした計算を行うことまで手が廻らなかった。逆に言えば、来年度は理論計算の結果と比較すべき実験データが沢山あるわけなので、一つ一つ片付けていけば、大きな成果に結びつくと期待される。

平成 21 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. Taro Yamada, Iradwikanari Waluyo, Hirohito Ogasawara, Maki Kawai, Anders Nilsson;
“Synchrotron X-ray spectroscopic study of H₂O interacting with methyl-terminated Si(111)”
26th European Congress on Surface Science (ECOSS 26)
(イタリア パルマ市、平成 21 年 9 月 1 日)
2. Taro Yamada, Iradwikanari Waluyo, Hirohito Ogasawara, Maki Kawai, Anders Nilsson;
“Synchrotron X-ray spectroscopic study of H₂O interacting with methyl-terminated Si(111)”
11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11)
(奈良県奈良市、平成 21 年 10 月 7 日)
3. Taro Yamada, Iradwikanari Waluyo, Hirohito Ogasawara, Maki Kawai, Anders Nilsson;
“Synchrotron X-ray spectroscopic study of H₂O interacting with methyl-terminated Si(111)”
2009 SSRL/LCLS Users’ Meeting and Workshops
(米国カリフォルニア州メンロパーク市、平成 21 年 10 月 19 日)
4. Taro Yamada, Maki Kawai;
“Passivation of Al(111) with organic and inorganic adlayers”
American Vacuum Society 56th International Symposium
(米国カリフォルニア州サンホゼ市、平成 21 年 11 月 15 日)
5. Taro Yamada, Soichiro Matsunaga, Maki Kawai and Toshihide Kobayashi;
“Dynamic Observation of Model Cell Membranes by Surface-scientific Tools”
American Vacuum Society 56th International Symposium
(米国カリフォルニア州サンホゼ市、平成 21 年 11 月 15 日)
6. T. Yamada, S. Matsunaga, T. Kobayashi and Maki Kawai;
“Dynamics of phospholipid membranes supported on Au(111)”
13th Conference on Vibration at Surfaces (米国フロリダ州オーランド市、平成 22 年 3 月 12 日)

