

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  
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 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。

平成 21 年度になって RSCC から RICC の移行があり、それに伴って我々のソフトウェアもバージョンアップを行って、計算の能率が目に見えて向上した。ことに、望みの計算スペックに対応して迅速に計算結果が得られてくるという意味では、今までのノウハウの蓄積もあって、機動性が高まったといえる。

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。

昨年度から継続している表面化学研究室の研究テーマは、新しい実験的挑戦が多い。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、半導体表面の振動構造について、いままでにない知見が得られた。

以下に述べる成果は、今年はRICC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RICC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。報告者は当研究室でRICCによる計算を統括しており、研究室で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 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) 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 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。このことはメチル終端表面の疎水性と比較して大変興味深い事実である。

そこで本年度は Dmol3 及び、全く別系統のシェアウェア "StoBe" を使用して、各々独立に計算を行い、水素結合の強弱を判断することに挑戦した。その結果、Dmol3 では余りはっきりした結論が出ず、StoBe ではスペクトルを再現することはできたが、それに対応する電子軌道レベルの実測値とはどうも傾向がちがう結果になってしまった。

解釈の考え方として、「疎水性」とは、本当に分子に組み込まれた水素原子と他の分子の間の「反発力」ではなく、「比較的弱い水素結合、即ち、比較的弱い親水性」と思ったほうが、電子軌道エネルギーの解釈にマッチするということであった。

そして、末尾のように首尾よく論文公表することはできたが、残念なことに、随分な労力をつぎ込んだ計算結果を直接論文に書き出すことは出来ない実験結果となった。

## (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。

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つた。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。この構造は現状ではランダムであり、モデル計算を行うには一筋縄でない工夫が必要と考えられる。現在、実験的にこの種の吸着構造を解析する努力が進行しており、その結果を見てシミュレーションを考案することで、本質に迫ることができると期待される。

この研究においては、この研究を始めるための「科研費基盤研究 (B)」を申請する際に、申請書に記載した DMol3 による吸着種シミュレーションの結果が資金獲得に有効だったと思われる。また、この本年度の研究成果を元手として、継続する本年度の科研費申請を行った。この申請書にも DMol3 による吸着種シミュレーションの結果を記載した。いずれも内容的には論文投稿や特許申請した成果と異なる系統のもので、成果として論文や特許に記載することはできなかつたが、計算研究が資金の獲得と実験研究の推進に大きく貢献したことは間違いない。

(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誘起し、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。さらにそこに直径 5 nm 程度のタンパク分子 アネキシン V を添加すると、フォスファチジルセリンとカルシウムイオンが共存するときだけ、このタンパクが固定され STM 観測にかかることが見出された。

また、STM での観測をクロスチェックするため赤外吸収振動分光を利用する観測実験も大きく進展した。リン脂質単分子層内部の化学反応は今まで全く追跡された前例がない。その原因は、化学反応を起こす分子内の部位が全体に比べて小さく、各種の分光法のうちでさほど感度が高い方ではない赤外スペクトルの観測にかかりにくかつたことである。

我々は (1) 最底部の基板である金基板を、赤外透過性のケイ素ウエハに超薄膜で蒸着することにより、物理的にも安定な「赤外透過性の金基板」を作製することに成功した。(2) 試料となるリン脂質分子を部分的に同位体ラベルすることで、分子内の反応部位を抽出して観測することに成功した。この際、同位体ラベル分子の振動モードは不明なので、DMol3 によるシミュレーション結果を見て、振動モードを特定した。

以上の工夫の結果、細胞膜に特有な膜電位に関する膜内の化学反応の全貌が明らかとなり、これはモデル研究としては大成功である。しかしながら今回観測し得た化学反応のメカニズムは、事前に想像したものとはやや異なることも明白となった。そこで現在は新たなメカニズムを考案する上での実験を継続している状

況である。

本研究では、計算機によるシミュレーションが振動モードの特定には死活的に役立ったが、全体の研究が完成していないため、まだ論文として計算の成果を含めた公表もできていない段階である。

#### (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。しかしこの表面は逆にプラズモン励起をクエンチすることが明らかとなった。

そこで、間に合わせの手段として、真空中で清浄化した銀表面を一気に空気中に取り出し、少々の汚染は気にせず蛍光タンパク膜で覆ってしまつてトンネル電子注入を行うと、特性蛍光線の波長が 480nm から 610nm までの 4 種類の蛍光タンパク分子がいずれも失活することなく、各々特性蛍光を発することが確認できた。過去何年か、営々と準備してきた実験がついに成功し、そこでこの蛍光発光が持つ物理的意味を考察する段階に入った。

この現象においては、基板が銀、電子注入のための電極も銀の探針（先端曲率半径 100nm 以下）に、水分を含んだ蛍光タンパク分子の薄膜が挟まれた状態であり、トンネル電子が流れている状況では、STM のピエゾモーターの力によって、膜が圧縮され、トンネル電子の流路にあるタンパク分子はおおよそ 2～5 個

位であろうと想像される。シミュレーションのモデルを立てるには、蛍光タンパク分子（アミノ酸残基 300 前後、総分子量 20000 前後）をモデリングしなければならず、それには、今用いている DMol3 や VASP のような量子力学的なソフトだけでは抗いがたい。発光中心回りを量子論で、その他の部分は巨視的な電氣的解析で、それぞれシミュレーションして総合するとといった工夫が必要となる。

こういった計算研究は、今の我々の計算リソースだけでは全く不十分で、現在、理研内の生物物理理論関係の研究室と協力して、基本的理論の構築に対しどのようなことができるか模索を始めた段階である。

#### (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

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。本年度は今まで殆ど研究例のない 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で観測した。以前同様に測定した H:Si(111)(1x1) 表面では、水素原子の 2 種類の基本振動に対して角度分散は見出されなかったが、H:Si(110)(1x1) においては、3 種類の水素原子基本振動のうち 1 種類に分散が認められた。これは隣接する単位格子内の水素原子同士の振動の干渉によると予想され、現在格子力学的な観点から理論的考察を行っている。同時に、DMol3 で自然な構造の振動数をシミュレーションしてみたところ、実験的な振動数とはよく一致することがわかった。化学結合を持たない原子同士の振動干渉をシミュレーション的に調べるには、仮想的に格子定数を変えたり、吸着構造に歪みを入れる等の摂動法である程度対処が可能である。DFT では一般に非結合原子間の相互作用は扱いにくいとされているが、H:Si(110) においては、既に実験的に無視できない大きな力バランスの歪みが観測されたわけで、実に外形的ではあるが摂動法に準拠した理論的展開にも今後挑戦したい。

もう一方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。この研究も試行錯誤することが多く、昨年度から継続している。

#### 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、研究を継続している。これらのテーマの推進において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、その貢献は色々な意味で小さくないのだが、惜しいことに本年度は、論文発表においてシミュレーションを正面から取り扱うには至らず、その貢献の度合いを、本年度に限って、あらわにすることができなかったのは残念なことである。

#### 5. 今後の計画・展望

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. 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

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。とにかく数多くの実験結果が得られてきており、その解釈に必要な理論的シミュレーションも継続して行わなくてはならない。

その進展の度合いは、前章に詳細に述べたが、まだまだやればできることが、研究リソース的に追いつかない状況である。来年度はそれを時間をかけて、一つ一つ解決し、論文発行や学会発表などの成果に結びつけて行こうと思う。

また、予算申請のように、「これからこれをやります。素晴らしい成果が期待できます。」と主張するときの根拠に計算シミュレーションの結果を使うと、実際一定の信用を受けやすく、資金獲得に有効であることも実感した。本当に思惑通りの実験的成果があがるかどうかは別として、理論的予測を生かすには正しい行き方だと思う。これからも大いに利用して、研究の幅を広げて行きたい。

平成 22 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. I. I. Rzenicka, M. Sovago, E. H. G. Backus, M. Bonn, T. Yamada, T. Kobayashi, M. Kawai;  
“Duramycin-Induced Destabilization of a Phosphatidylethanolamine Monolayer at the Air–Water Interface Observed by Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy”  
*Langmuir* **26** (2010) 16055–16062.
2. I. Waluyo, H. Ogasawara, M. Kawai, A. Nilsson, T. Yamada  
“Direct interaction of water ice with hydrophobic methyl-terminated Si(111)”  
*J. Phys. Chem. C*. **114** (2010) 19004-19008.
3. S. Nomura, T. Yamada, M. Kawai;  
“Blocking Oxidation of Al Surfaces with Organic Thiol Monolayers Cured by Electron Beam”  
*Chem. Lett.* **39** (2010) 1297-1299.

【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, S. Matsunaga, T. Kobayashi, M. Kawai;  
“Dynamics of phospholipid membranes and nanoparticles discerned on gold substrate”  
18th International Vacuum Congress (中国北京市、平成 22 年 8 月 26 日)
2. S. Matsunaga, T. Yamada, T. Kobayashi, M. Kawai;  
“Scanning tunneling microscopic visualization of phospholipid layer on metal substrate”  
27th European Congress on Surface Science (ECOSS 27) (オランダ グロニンゲン市、平成 22 年 8 月 30 日)
3. T. Yamada, S. Nomura, M. Kawai;  
“Blocking oxidation of Al(111) by organic monolayers”  
27th European Congress on Surface Science (ECOSS 27) (オランダ グロニンゲン市、平成 22 年 8 月 31 日)
4. 西山勝彦、原田浩志、山田太郎、吉本惣一郎、澤口隆博、谷口 功  
「高分解能 EELS 及び STM を用いた金単結晶上のピリジンチオール吸着配向解析」  
2010 年電気化学秋季大会 (神奈川県厚木市、平成 22 年 9 月 2 日)
5. 松永宗一郎、山田太郎、川合眞紀  
「In situ STM による帯電脂質とカルシウムイオンの相互作用の可視化」  
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎県長崎市、平成 22 年 9 月 14 日)

平成 22 年度 RICC 利用報告書

6. 西山勝彦、原田浩志、山田太郎、吉本惣一郎、澤口隆博、谷口 功  
「金単結晶上の芳香族チオール分子の吸着配列と配向」  
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎県長崎市、平成 22 年 9 月 14 日）
7. 山田太郎、野村周平、川合眞紀  
「有機単分子層によるアルミニウム表面の酸化防止」  
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎県長崎市、平成 22 年 9 月 17 日）
8. 松井一記、加藤大樹、中矢博樹、松下ステファン悠、高田弘樹、田岡琢巳、山田太郎、粕谷厚生、須藤彰三  
「高品位水素終端 Si(110)-(1×1)表面の開発と表面フォノン」  
日本物理学会 2010 年秋季大会(大阪府大阪市、平成 22 年 9 月 25 日)
9. T. Yamada, S. Matsunaga, T. Kobayashi, M. Kawai;  
“Dynamic observation of phospholipid model cell membranes and particles by STM and vibrational spectroscopy”  
American Vacuum Society 57th International Symposium（米国ニューメキシコ州アルバカーキー市、平成 22 年 10 月 20 日）
10. 山田太郎、野村周平、川合眞紀  
「アルミニウム表面の酸化防止有機単分子層の開発」  
表面・界面スペクトロスコピー2010（茨城県つくば市、平成 22 年 12 月 3 日）
11. S. Matsunaga, T. Yamada, M. Kawai, T. Kobayashi;  
“Scanning tunneling microscopic visualization of phospholipid layer on metal substrate”  
Paficichem 2010（米国ハワイ州ホノルル市、平成 22 年 12 月 17 日）
12. T. Yamada, I. I. Rzeznicka, M. Sovago, M. Bonn, T. Kobayashi, M. Kawai;  
“Antimicrobial destabilization of phospholipid monolayer at air-water interface”  
Paficichem 2010（米国ハワイ州ホノルル市、平成 22 年 12 月 17 日）
13. T. Iwaya, S. Matsunaga, R. Yokomori, T. Yamada, M. Kawai  
“Attempts by scanning tunneling microscopy to detect fluorescence from photoactive protein”  
Paficichem 2010（米国ハワイ州ホノルル市、平成 22 年 12 月 18 日）