

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

理研での所属研究室名 : 和光研究所 基幹研究所 表面化学研究室

報告内容

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 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。

一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。生体分子の観測をめざして、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個々の分子の像（長さ 2 nm 前後）を観測することができた。また、抜本的な成功としては、蛍光タンパク分子を金属基板上で電子注入して発光させるという、破天荒な実験を実現できたことである。また、今まで、表面の酸化と切っても切れない関係にあったケイ素ウエハ表面や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、今年はまだ論文刊行に至らないものばかりであり、いまだ RICC の計算結果という風に発表できていないが、テーマ選択の段階で分子軌道計算を繰り返し行って RICC による計算は死活的な役割を担っていることは間違いなく、来年度には高級専門誌での刊行のために一段と努力したい。

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 RICC による計算を統括しており、研究室内外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 6 4 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) フッ化メチル終端ケイ素ウエハ表面の作製可能性の検証

ケイ素ウエハ表面の最表面ケイ素原子に直接共有結合した有機分子については、表面化学研究室では既に十指に余る種類の新たな有機単分子層を作製することに成功してきている。

本年はケイ素ウエハ表面の不動態化（化学反応を起こさない性質）を最高のレベル（即ち、水溶液中で基板ケイ素の酸化が全く起こらないレベル）にするため、フッ化メチル(CF₃-)終端ケイ素 CF₃:Si(111)-(1×1)の作製の可能性を考えた。

CF₃:Si(111)-(1×1)をモデル的に考えると、ケイ素(111)-(1×1)の二次元単位格子の格子定数が約 0.38nm（六方格子）であるのに対し、CF₃基の Van der Waals 半径はやはり 0.35~0.40nm と予想され、即ち、単位格子に CF₃基がおさまるスペースが足りるか、という問題が考えられる。

そこでまず 3次元周期的境界条件の下に、ケイ素(111)面のモデルクラスター上に吸着した CF₃基の(1×1)格子につき DFT 分子軌道計算で構造最適化を行った。その結果この構造で最も重要な、CF₃基とケイ素表面をつなぐ C-Si 共有結合が表面垂直から一様に 20°の角度で[100]軸方向に傾斜したドメイン内で、安定な構造になる計算結果となった。

そこで有機合成的手法によって実際にこの CF₃:Si(111)-(1×1)構造を形成する反応経路について、二通り検討した。一つは CF₃I ガスを金属マグネシウムと反応させて合成されるグリニャール試薬 CF₃MgI をテトラヒドロフラン(THF)溶媒中で塩素終端 Cl:Si(111)-(1×1)と反応させる方法、もう一つは、やはり CF₃MgI を N,Nジメチルフォルムアミド(DMF)中でテトラキスジメチルアミノエチレン(TDAE、“有機分子金属イオン”といわれる)と錯合させ、これを Cl:Si(111)-(1×1)と反応させる経路である。前者は今までに CF₃MgI 試剤が一般の有機化学反応中で明確に生成し反応したという

報告に乏しく、後者は DMF 溶媒中でケイ素ウエハが取り扱えるものかどうか、全く未知であった。

結果的には、後者はやはり DMF 溶媒の塩基性がケイ素ウエハ表面を酸化させる傾向が強く、CF₃基結合反応以前にケイ素ウエハ表面がいたんでしまうことが防げなかった。一方前者のグリニャール試薬の合成反応は、確かに市販のマグネシウム粉末試薬では CF₃MgI 合成反応が遅すぎて実用にならなかったが、“Reike magnesium”と呼ばれる超微粉末マグネシウムの THF スラリーを用いて、安定な CF₃MgI を含む溶液を得ることに成功し、これを Cl:Si(111)-(1×1)と、温和な条件で長時間反応させた。

得られた表面を超高真空中の電子分光法、電子回折法等で確かめたところ、確かに CF₃の化学量論比の吸着種が認められ、格子構造は(1×1)であった。また、先に得られている構造最適化計算の際に派生的に得られた振動スペクトルのシミュレーションと完璧に一致した。即ち、CF₃:Si(111)-(1×1)が単分子吸着層として得られていることが確実となった。そこで現在は走査トンネル顕微鏡によって実際に一様傾斜ドメインが確認できるかどうか、実験を進めている。

この研究は、事前に作製可能性が分子軌道計算で吟味でき、その計算結果を信じて合成手法開発の実験を粘り強く追及できたことが成功につながったといえる。しかし正味 1 年間では論文刊行にまでは至らなかった。できるだけ早く STM 観測を完成させて、刊行に持ち込みたい意気込みである。

(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—振動スペクトルのシミュレーション

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 0.2 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、モデル計算を行うの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。

そこで本年度は、まず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ることにした。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つた。

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。

すでに数多くの手法による実験結果が得られた段階であり、これらを有機的に総合することで、論文刊行ができる。これらの実験結果をまとめることにより、理想の酸化防止膜開発のためのあらたな指針が得られると期待される。

(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。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(HREELS)で観測してきた。以前同様に測定した H:Si(111)(1x1) 表面では、水素原子の

平成 22 年度 RICC 利用報告書

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すべて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考察してきた。

本年度は、関係者全員の精力的な考察により、H:Si (110) (1x1) 表面に独特の振動モードとスペクトル解釈にいたることができた。H:Si (110) (1x1) 表面には、二次元結晶系では希な「映進面对称性」があり、この対称性を前提とすると、HREELS の振動検出メカニズムである「双極子散乱」と「衝突散乱」が排他的に電子散乱を担うことになり、その結果として、振動の分散関係に現れるフォノンブランチがブリルアンゾーン中の場所場所で交互に消滅することが示唆され、実際実験結果がそうになっていることを確認した。

一般的に言えば、「映進面对称性」などの対称性は X 線回折や電子回折における「消滅則」によって観測されるが、今回は格子振動の振動数という新しいパラメータが加わったことにより、HREELS で観測されるフォノンブランチの「消滅則」が新たに見出されたことになる。

この一連の考察において、3 次元周期的境界条件の下に、ケイ素(110)面のモデルクラスター上の終端図礫(1x1)格子につき行った DFT 分子軌道計算の結果は、得に振動数の振動モードへのアサインメントに有効であった。実験結果としては、単純なバネ定数格子モデルでは予想できない吸着水素原子間の相互作用による分散関係が明らかとなったが、DFT 計算では、この分散に相当する振動数の分裂が自動的に織り込まれている。計算結果だけからその原理を読み解くことは困難であるが、現状の実験結果からして、今まで考えられてこなかった吸着水素原子間相互作用の存在も明らかとなった。

この研究成果は現在東北大学で論文執筆中である。

同時に、DMo13 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か、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、

(4) 金基板上の有機分子の振動シミュレーション—チップ増強ラマン分光法の検証

平成 22 年度から東北大学と共同研究契約を締結し、本年度まで「チップ増強型ラマン散乱分光法による水溶液中リン脂質膜の研究」の題目で、東北大学において実験開発を展開してきた。

この研究では、未完成の分光的手法であるチップ増強型ラマン散乱法を固体表面上の吸着種に適応させて振動スペクトルで局所的（空間分解能数十 nm 程度）な吸着種の分析を可能にし、あわよくば水溶液中での生体膜分子の分布分析を行うことを目指した。走査トンネル顕微鏡（STM）のチップと表面で構成されるナノメートルスケールのキャビティーが増強ラマン効果を実現し、特に金や銀の基板と、同種金属の探針を使うことにより、通常では微弱で観測できないようなラマン散乱が、何桁も増強されて観測に掛り、十分な強度の振動スペクトルを、探針直下の分子だけに対して得られるという仕組みである。

残念ながら東北大学内の共同研究の手続関連の問題から、過去 2 年間、担当研究者のこの研究に集中する時間が極めて少なく、現段階では空気中で有機単分子吸着層のスペクトルが得られる段階で研究終了となるが、それでも、新たな有機吸着種の振動スペクトルを取得し、それを DFT 分子軌道計算による構造最適化で得られたシミュレーションスペクトルと比較するところまですることができた。

観測した分子は金多結晶基板上的 4,4'-ビピリジン及び 2,2'-ビピリジンである。これらの分子は空気酸化を受ける模様であり、条件によっては酸素の結合した分子形となっていることが、シミュレーションスペクトルとチップ増強ラマンスペクトルの比較から明らかとなった。

有機吸着層や生体分子層は、空気中ではある程度酸化や汚染の問題は避けられず、安定な観測のためには何とせよ水溶液中でチップ増強型ラマン散乱を検出しなくてはならない。この努力のためには、理研としては新たな技術開発スキームを立てて、挑戦しなすなくてはならない。

4. まとめ

本年度展開した実験研究（1） フッ化メチル終端ケイ素ウエハ表面の作製可能性の検証、（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—振動スペクトルのシミュレーション、（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、（4） 金基板上の有機分子の振動シミュレーション—チップ増強ラマン分光法の検証については、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、その貢献は色んな意味で小さくないのだが、惜しいことに本年度は特に震災の影響もあって、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間に合わず、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つ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. 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。

平成 23 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】

RICC 使用の研究結果の論文なし

【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, T. Iwaya, S. Matsunaga, M. Kawai;
“Light Emission from Fluorescent Proteins on Silver Substrate Induced with Tunneling Electrons”
71st Physical Electronics Conference (米国ニューヨーク州アルバニー市、平成 23 年 6 月 17 日)
2. I.I. Rzeźnicka, T. Yamada, M. Kawai;
“STM tip-induced fluorescence from ultrathin PTCDA film on Au(111)”
28th European Congress on Surface Science (ECOSS 28) (ポーランド ヴロツラフ市、平成 23 年 8 月 29 日)
3. 仲村裕也、岩谷忠彦、松永宗一郎、山田太郎、川合眞紀
「金属表面における蛍光タンパクのトンネル電子励起発光」
2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形県山形市、平成 23 年 8 月 30 日)
4. T. Yamada, T. Iwaya, S. Matsunaga, M. Kawai;
“Fluorescence from proteins excited by tunneling electron injection”
28th European Congress on Surface Science (ECOSS 28) (ポーランド ヴロツラフ市、平成 23 年 8 月 30 日)
5. 清水裕章、松永宗一郎、山田太郎、川合眞紀
「親水化金基板上に展開した脂質分子膜の構造解析」
2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形県山形市、平成 23 年 8 月 31 日)
6. N. Yilmaz, E. H. G. Backus, T. Yamada, M. Kawai, T. Kobayashi, M. Bonn;
“An SFG study of sphingomyelin monolayer in the presence of a toxic protein”
28th European Congress on Surface Science (ECOSS 28) (ポーランド ヴロツラフ市、平成 23 年 8 月 31 日)
7. 松下ステファン悠、松井一記、加藤大樹、中矢博樹、高田弘樹、田岡琢己、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 II」
日本物理学会 2011 年秋季大会(富山県富山市、平成 23 年 9 月 22 日)
8. T. Yamada, T. Iwaya, S. Matsunaga, M. Kawai;
“Visible Light Emission from Fluorescent Proteins on Silver Substrate Induced by Tunneling Electrons”

平成 23 年度 RICC 利用報告書

American Vacuum Society 58th International Symposium (米国テネシー州ナッシュビル市、平成 23 年 11 月 2 日)

9. H. Shimizu, S. Matsunaga, T. Yamada, M. Kawai;
“Microscopic structure of phospholipid monolayer constructed on hydrophilic surfaces”
6th International Symposium on Surface Science (東京都江戸川区、平成 23 年 12 月 12 日)
10. I.I. Rzeźnicka, T. Yamada, M. Kawai;
“Molecular fluorescence from PTCDA bilayer on Au(111) surface excited in a tunneling junction”
6th International Symposium on Surface Science (東京都江戸川区、平成 23 年 12 月 13 日)
11. N. Yilmaz, E. H. G.Backus, T. Yamada, M. Kawai, T. Kobayashi, M. Bonn;
“Revealing the Sphingomyelin-Lysenin Interaction Using Sum Frequency Generation”
6th International Symposium on Surface Science (東京都江戸川区、平成 23 年 12 月 13 日)
12. Y. Nakamura, T. Iwaya, S. Matsunaga, T. Yamada, M. Kawai;
“Fluorescence from protein molecules on metal surfaces induced by tunneling electrons”
6th International Symposium on Surface Science (東京都江戸川区、平成 23 年 12 月 13 日)
13. I.I. Rzeźnicka, H. Horino, T. Yamada, M. Kawai, T. Komeda, H. Fukumura;
“Tip-enhanced Raman spectroscopy of 4,4'-bipyridine adsorbed on Au(111)”
6th International Symposium on Surface Science (東京都江戸川区、平成 23 年 12 月 14 日)
14. T. Yamada, S. Matsunaga, T. Iwaya, M. Kawai;
“Observation of Model Cell Membranes and Proteins by Scanning Tunneling Microscopy”
6th International Symposium on Surface Science (東京都江戸川区、平成 23 年 12 月 15 日)
15. 山田太郎、王彤、庄籠秀彦、原正彦、小林俊秀
「タンパク分子修飾チップによる細胞膜内のリン脂質分子の選択的検出」
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 (東京都新宿区、平成 24 年 3 月 16 日)
16. 佐藤遼太郎、山田太郎
「アルミニウム上におけるチオール単分子膜の構造解析」
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 (東京都新宿区、平成 24 年 3 月 15 日)
17. 松下ステファン悠、松井一記、加藤大樹、田岡琢己、山田太郎、粕谷厚生、須藤彰三「高品位水素終端 Si(110) -(1 × 1) 表面の表面フォノン」日本物理学会 2012 年第 67 回年次大会
18. 芳賀健也、松下ステファン悠、姜正敏、梅津新、新村紘和、鈴木貴幸、山田太郎、須藤彰三「水素終端 Si(110) 110)-(1 × 1) 表面の STM 観察」日本物理学会 2012 年第 67 回年次大会

【その他】

特許

1. 出願番号: 特許出願 2011-168725 (2011 年 8 月 1 日)
発明の名称: 酸化防止膜皮膜金属の製造方法および酸化防止膜皮膜金属
発明者: 山田太郎
出願人: (独)理化学研究所