

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 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

昨年度まで存続した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。

本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。

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 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) リン脂質分子の超拡大画像観測と解析、(2) 蛍光タンパクのトンネル電子励起発光観測、(3) 脂質分子とプローブタンパクの結合力の AFM 観測、(4) 高速 AFM によるトキシン類タンパクの膜結合の動的観測、(5) 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 5 つを実行し、また非生物系の研究としては (6) 水素終端ケイ素表面上のフォノン分散の研究、(7) ケイ素表面の含フッ素吸着種の構成と観測、である。このうち計算研究が役立ったものは (1)、(5)、(6)、(7) であったので、以下ではこれらの成果について述べる。

いずれの成果も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いるため、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 3 名、ポスドク 1 名を監督して研究を展開してきた。また平成 25 年 2 月からは東京大学に上席研究員として転出し、理研では小林俊秀主任研究員の監督下に、客員主幹研究員として所属して、今後の新たな研究テーマを模索しているところである。

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) リン脂質分子の超拡大画像観測と解析

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走査トンネル顕微鏡 (STM) で出来る限り拡大して画像化し、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ているか、極限の実験を展開した。

まず、リン酸バッファー水溶液中にチオール分子で修飾した金基板表面を浸漬し、そのリン酸バッファーにパルミトイルオレオイルフォスファチジルコリン (POPC) という、動物細胞膜内でメジャーな脂質の純試薬から構成された微粒子 (ミニマルリピッドパーティクル) を混在させると、現にこの微粒子が破裂して基板上に脂質膜が展開される状況を示す画像が断片的に得られた。最終的には脂質分子が基板から斜めに立ち上がった形で配列したラメラ構造の極めて美しいストライプ画像を観測することができた。極限拡大により、1 個 1 個の脂質分子の姿を捉えることに成功した。

また、数多くの種類の脂質分子を手っ取り早く観測するため、グラファイト基板上に、有機溶媒と完全混合した脂質分子の溶液を滴下して、その液滴内で STM を観測するという手法で、パルミトイルオレオイルフォスホン酸 (POPA)、ジパルミトイルフォスファチジルコリン (DPPC)、非対称セラミドなど数多くの脂質分子がラメラ構造またはストライプ構造をなして表面上に寝た形で格子を形成し、これまた 1 個 1 個の分子の姿を捉えることができた。

これらの分子像を解析する際に、既に分子の形が分かっていたらそれを画像に当てはめて解釈が出来るのだが、脂質分子は一般に結晶になりにくく、分子の形を X 線結晶解析で観測することや、NMR でも各々の結合の回転角を全部求めるなどは出来ず、ここに分子軌道法による最安定構造を当てはめることが唯一の可能性となる。DMol3 による脂質分子の最適化構造計算の結果は、これらの画像を解釈するのに最も妥当なバックグラウンドを提供しえたわけである。

(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。

その結果、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気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。

ビピリジル類は比較的単純な構造であり、構造最適化計算と振動数の計算は既に終わっているが、これらをもとにしたラマンテンソルの計算は現在展開中である。

(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。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学会誌に再三投稿してきたが今のところ受理に至っていない。

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ない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、震動し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。

空間を伝わる振動とは、とりもなおさず量子力学的な波動関数の関連する問題である。今後はこの解析を記述に盛り込み、何としても高級誌に受理されるよう努力する意気込みである。

(4) ケイ素表面の含フッ素吸着種の構成と観測

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。

昨年度の実験研究により、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)-(1x1)の作製の可能性が示された。既にX線光電子分光による表面の元素分析、高分解能電子エネルギー損失分光による振動測定は既に実行済みである。

そこで有機合成的手法によって実際にこの CF₃:Si(111)-(1x1)構造を形成する反応経路について、二通り検討した。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)-(1x1)と反応させる方法において成功を収めた。

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(1x1)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)-(1x1)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。しかしまだ論文刊行にまでは至らない。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。

4. まとめ

本年度展開した実験研究（1）リン脂質分子の超拡大画像観測と解析、（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）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、（7）ケイ素表面の含フッ素吸着種

平成 22 年度 RICC 利用報告書

の構成と観測においては、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、その真の貢献の度合いを、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。

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、その結果多くの経験豊富な研究者や意気込みに溢れる学生諸君が所外に散らばって行ってしまったのは残念ではあるが、依然、表面化学的なアプローチは成果に富んでおり、今後の生体分

子系の研究に、微力ながら計算機シミュレーションの結果を盛り込んで行きたいと願う。

平成 24 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. 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 18 日）
2. 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（兵庫県西宮市、平成 24 年 3 月 26 日）
3. 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（兵庫県西宮市、平成 24 年 3 月 26 日）
4. N. Yilmaz, T. Yamada, T. Kobayashi, M. Kawai;
“Visualization of Lysenin Oligomerization on Lipid Bilayer by High-Speed AFM”, International Association of Colloid and Interface Scientists 2012 Conference（宮城県仙台市、平成 24 年 5 月 16 日）
5. T. Yamada, T. Wang, H. Shogomori, M. Hara, T. Kobayashi;
“Selective Detection of Phospholipid in Model Cell Membrane by AFM with Probe-protein-conjugated Tips”
29th European Congress on Surface Science (ECOSS 29) (イギリス エジンバラ市、平成 24 年 9 月 6 日)
6. 新村紘和、加藤大樹、松下ステファン悠、川本絵里奈、山田太郎、須藤彰三
「水素終端 Si(111)及び Si(110)表面の初期酸化過程」
日本物理学会 2012 年秋季大会（神奈川県横浜市、平成 24 年 9 月 18 日）
7. T. Yamada, S. Y. Matsushita, H. Kato, A. Kasuya, S. Suto;
“Surface phonon dispersion and glide-plane symmetry on hydrogen-terminated Si(110)”
14th International Conference on Vibrations at Surfaces（兵庫県神戸市、平成 24 年 9 月 25 日）
8. I.I. Rzeźnicka, H. Horino, S. Takahashi, T. Komeda, H. Fukumura, T. Yamada, M. Kawai;
“Tip-enhanced Raman spectroscopy from 4,4'-bipyridine and 4,4'-bipyridine-N,N'-dioxide on gold thin films”
14th International Conference on Vibrations at Surfaces（兵庫県神戸市、平成 24 年 9 月 25 日）
9. T. Yamada, S. Y. Matsushita, H. Kato, A. Kasuya, S. Suto;
“Glide-plane-specific selectivity of HREELS demonstrated in H:Si(110)-(1×1) phonon dispersion”
American Vacuum Society 59th International Symposium（米国フロリダ州タンパ市、平成 24 年 10 月 29 日）

平成 24 年度 RICC 利用報告書

10. H. Shimizu, S. Matsunaga, T. Yamada, T. Kobayashi, M. Kawai;
“High-resolution In Situ Electrochemical STM Imaging of Phospholipid Model Cell Membrane”
American Vacuum Society 59th International Symposium (米国フロリダ州タンパ市、平成 24 年 10 月 31 日)
11. T. Yamada, T. Wang, H. Shogomori, M. Hara, T. Kobayashi;
“AFM force curve analysis of phase-separated model cell membranes by probe-protein-conjugated tips”
3rd Kanazawa Bio-AFM Workshop (石川県金沢市、平成 24 年 11 月 6 日)
12. N. Yilmaz, T. Yamada, T. Uchihashi, T. Ando, T. Kobayashi;
“High-resolution In Situ Electrochemical STM Imaging of Phospholipid Model Cell Membrane”
3rd Kanazawa Bio-AFM Workshop (石川県金沢市、平成 24 年 11 月 8 日)
13. 松下ステファン悠、松井一記、加藤大樹、山田太郎、須藤彰三
「映進対称性を反映した H:Si(110)-(1×1)表面の表面フォノン分散」
第 32 回表面科学学術講演会(宮城県仙台市、平成 24 年 11 月 20 日)
14. 新村紘和、瀧川知昭、加藤大樹、松下ステファン悠、山田太郎、P. Murugan、川添良幸、粕谷厚生、須藤彰三
「水素終端 Si(111)及び Si(110)表面の初期酸化過程」
第 32 回表面科学学術講演会(宮城県仙台市、平成 24 年 11 月 21 日)