

3P058 アルカンチオール誘導体自己集合化膜 / 水界面の分子動力学法による研究

(産総研・RICS, SYNAF) 吉田孝史, 篠田渉, 都築誠一, 三上益弘

1) 目的

近年、アルカンチオール誘導体を用いた Au(111)表面自己集合化膜(以下 SAM 膜)は、機能性材料への応用が期待されている。SAM 膜の機能化の一例として、アルカンチオール末端をエチレングリコールオリゴマーに置換させた分子で作られた SAM 膜は "タンパク分子吸着不活性" という通常のアルカンチオール SAM 膜(以下 SAM 膜)では見られない性質を持つ事が知られている。本研究では、SAM 膜の機能性発現機構を解明するために "オリゴエチレングリコール末端アルカンチオール SAM 膜(以下 OEG-SAM 膜)" と通常のアルカンチオール SAM 膜の構造・動的性質の相違を分子動力学シミュレーション(以下 MD)を用いて調べた。

2) 分子動力学計算

SAM 膜分子には、図 1 に示した 4 つのモデル分子それぞれを用いた。SAM 膜の構造は Au(111)面上に 100%の被覆率で形成した場合には ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° 格子構造になるが、OEG-SAM 膜の場合には、SAM 膜よりも低い被覆率で SAM 膜が形成されることが知られて

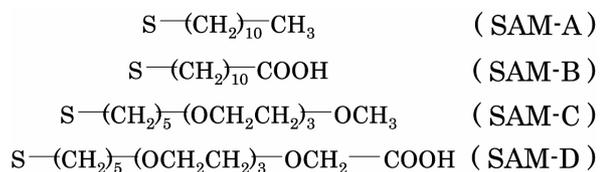


図 1. モデル SAM 分子

ている¹⁾。そこで、Au(111)面上に ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°構造 SAM 膜(SAM 分子 80)と、その構造から分子鎖を抜き取り、被覆率を 75%にした SAM 膜(SAM 分子 60)を用意し、3000 個の水分子層をかぶせたモデル系を生成した。MD シミュレーションは体積一定・温度一定のアンサンブルで行なった。(単位セル: $L_x = 44\text{\AA}$, $L_y = 41\text{\AA}$, $L_z = 150\text{\AA}$ 温度: 300K)

3) 結果と考察

図 2 には分子動力学シミュレーションから得られた 75%の被覆率での SAM 膜と水界面のスナップショットを示した。SAM-A は、疎水性を示しており、膜内に水分子が浸透は見られなかった。分子鎖末端をカルボキシル基に置き換えた SAM-B に関しても同様で、末端官能基の親水性から水分子との水素結合の形成が見られるが、SAM 膜内部まで水分子は浸透していない。しかしながら、分子鎖にエチレングリコール鎖を導入した SAM-C, SAM-D の場合には、分子鎖内部の酸素原子が水素結合アクセプターとなり、SAM 膜内部に水分子が取り込まれ、膨潤することが分かった。そして、エチレングリコール鎖の $\omega O-C-C-O$ 二面角は重なり配座が多く観測され、この事から SAM-C, SAM-D の膜分子は Helical 構造が形成することが分かった。

図 3 には疎水性の SAM-A と末端が水分子と水素結合を形成している SAM-B、そして膨潤している SAM-C, SAM-D のそれぞれの末端官能基の運動性を解析するために計算した平均二乗変位(MSD)の結果を示した。Z 軸方向の運動は、疎水性のメチル基を持つ SAM-A, SAM-C では比較的運動性が高く、親水性のカルボキシル基を末端に持つ SAM-B, SAM-D の運動性が低い事が分かった(図 3 a)。これはカルボキシル基と水分子間に作用する水素結合が SAM 分

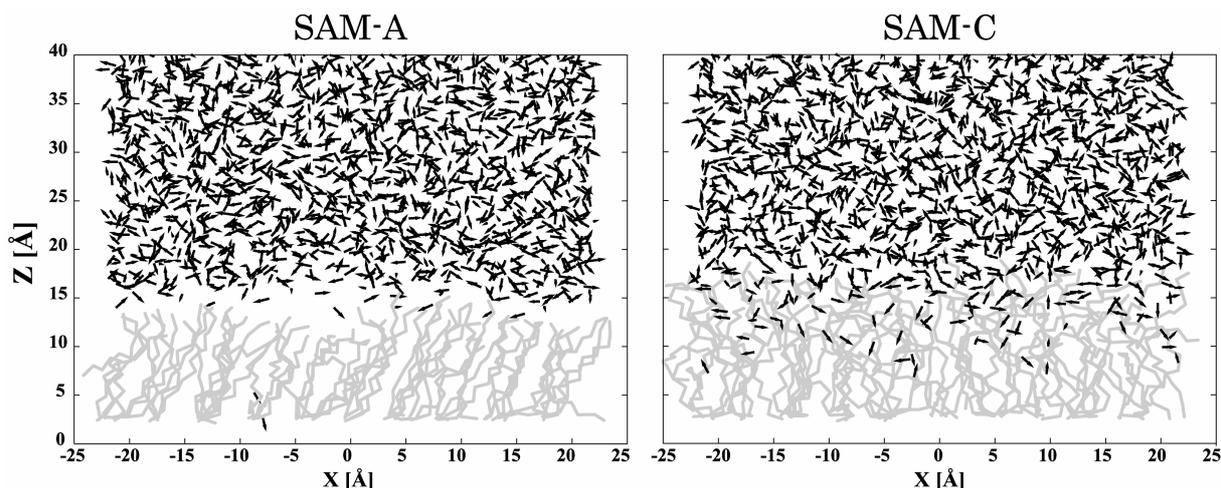


図2 . 分子動力学シミュレーションから得られた被覆率 75% SAM 膜と水界面のスナップショット . 左側は SAM-A , 右側は SAM-C . 黒矢印 : 水分子双極子の方向, グレー : SAM 分子鎖

子末端の運動方向を制限していることを示している。また、XY 方向の MSD の結果は、分子内に強い水素結合性の官能基を持たない SAM-A は他の SAM-B, -C, -D と比べ非常に大きな値であり、末端メチル基の運動性が高い事が分かった。そして、分子内にエチレングリコール部位を持つ SAM-C は SAM-A と比較して MSD 値が大きく低下していることから、膜内に侵入した水分子が、XY 面内での運動を制限していることが分かった。

以上の結果から、親水性官能基と水との相互作用は低被覆率 SAM 膜における SAM 膜の運動性低下に大きく寄与していることが分かった。このことは、分子鎖終端にカルボキシル基を持ち、分子鎖内にエチレングリコール部位を持つ SAM-D が最も低い運動性を示すことから分かる。

本研究は、ナノテクノロジープログラムの一環として NEDO の委託により実施されたものである。

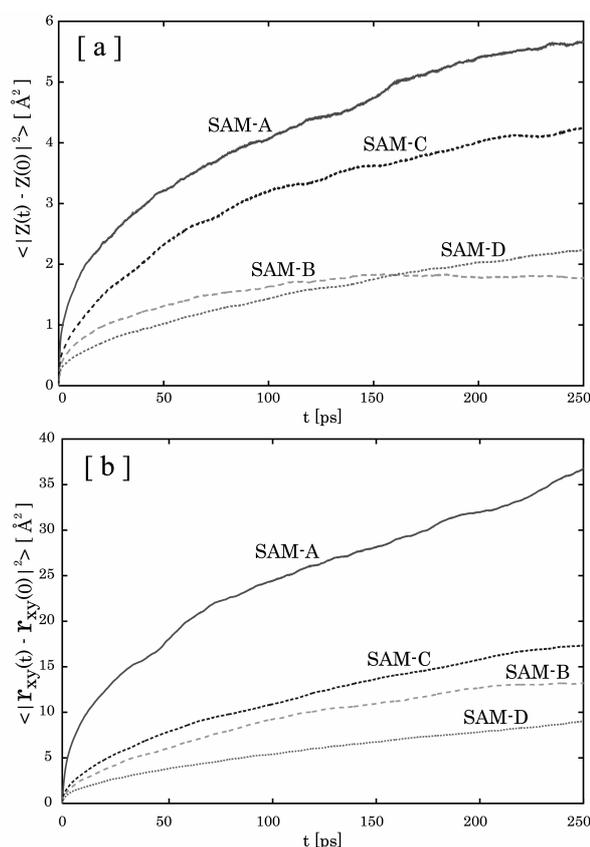


図3 . SAM 分子末端原子の平均自乗変位
SAM-A, SAM-C : メチル基の炭素原子 .
SAM-B, SAM-D : カルボキシル基の炭素原子 .