Au(111)面上のアルカンチオール自己組織化単分子膜の分子動力学計算 山本雅博 研究発表 09/2/09

Molecular dynamics (MD) simulation of self-assembled monolayer of alkanethiol on Au(111) : potential setup from scratch

これまで,我々は固液界面の電気二重層等に対して剛体球・点電荷を用いた分子シミュレーションを行ってきたが,溶媒分子や自己組織化膜等の分子の 詳細は考慮してこなかった。界面での酸化還元反応(谷口君のテーマ),3次元構造の構築(本川君のテーマ),in-situ STMによる表面分子構造(村山君 のテーマ)等を分子レベルから考察するには,分子の詳細を考慮した分子動力学計算が有用な道具となる。

金上の自己組織化単分子膜およびその固液界面の分子動力学計算はこれまで数多くの報告がある。例えば、最近の報告として[1]S. Jiang, Mol. Phys. 2002 vol.100 2261-2275がある。特に近年ではすべての原子を考慮した全原子モデルが幾つかのグループから提案されているが、2008年に相次いで報告された Au(111)面上でのチオールの新構造([2]A. Cossaro et al. Science 321 943-946 2008が最新: hexanethiol (HT) on Au(111))に関しての報告はない。本研究では、新構造もターゲットに含めた、モデルポテンシャルを一から構築することである。現段階では、未だ不完全な点も多々あるが予備的な検討の結果をここに報告する。IL系のMDは同様な手法で廣畑さんが行っている。

Au-S(R)-Au構造からモデルポテンシャルを構築できないか?





Fig.2 計算の最終ターゲット ブリッジサイト + liftup した金原子構造:HT SAM on Au(111) HTは硫黄の み示されている書いてない



相互作用ポテンシャル= (I) 分散力(van der waals力) + (II) 静電力+ (III) 分子内結合距離+(IV) 分子内結合角+ (V) 分子内結合2面角

(I)以外は量子化学計算により求めることができる!

密度汎関数理論(DFT)に基づくgaussian03 (II) 電荷:静電カポテンシャルfit: CHELPG





ボンドの数:21分子モデルから(Au-Auを除く, Auは固定する。)

結合角の数:3+6*6=39 2面角の数:6+9*5=51

左記の全てを特定する必要有り!!

 \sim

The torsional angle ϕ_i is defined as the angle between the plane (i-3, i-2, i-1) and the plane (i-2, i-1, i). From the IUPAC definition the torsion angle is 0 radian for the cis or eclipse confromation and π (180 degree) radian for trans or anti conformation.



i-3

$$\begin{aligned} l_i^{i} &= (x_i - x_{i-1})^2 + (y_i - y_{i-1})^2 + (z_i - z_{i-1})^2 \\ l_{i-1} \cdot l_i &= l_{i-1} l_i \cos \theta_i \\ &= (x_{i-1} - x_{i-2})(x_i - x_{i-1}) + (y_{i-1} - y_{i-2})(y_i - y_{i-1}) + \\ &+ (z_{i-1} - z_{i-2})(z_i - z_{i-1}) \\ (l_{i-2} \times l_{i-1}) \cdot (l_{i-1} \times l_i) &= |l_{i-2} \times l_{i-1}| |l_{i-1} \times l_i| \cos \phi_i \\ &= |l_{i-2} l_{i-1} \sin \theta_{i-1}| |l_{i-1} l_i \sin \theta_i| \cos \phi_i \end{aligned}$$

量子化学計算の幾つかの例

P B3LYP/Gen Pseudo=Read SCF=(tight,MaxCycle=199) Opt=Verytight Pop=(CHELPG,READRADII)

Hexane thiol on Au

0 2						
Au	0.00000000	0.00000000	-1.44185000			
Au	0.00000000	0.00000000	1.44185000			
S	1.86271400	-0.88981900	-0.00000100			
С	3.22559500	0.38182100	-0.00000200			
Н	3.09934000	1.00648600	0.88361600			
Н	3.09933900	1.00648700	-0.88362000			
С	4.59284100	-0.30305400	-0.00000400			
Н	4.67327000	-0.95397100	0.87745100			
Н	4.67326800	-0.95396900	-0.87746000			
С	5.74853000	0.70793600	-0.00000400			
Н	5.66137900	1.36094700	-0.87761600			
Н	5.66138000	1.36094600	0.87760900			
С	7.12894200	0.04085800	-0.00000500			
Н	7.21467300	-0.61360700	-0.87693700			
Н	7.21467400	-0.61360800	0.87692700			
С	8.29214900	1.03913000	-0.00000500			
Н	8.20674300	1.69306900	0.87641000			
Н	8.20674300	1.69307000	-0.87641900			
С	9.66695600	0.36446100	-0.00000600			
Н	9.79713300	-0.26910800	-0.88301100			
Н	10.47350100	1.10279800	-0.00000500			
Н	9.79713400	-0.26910800	0.88299900			
SCH0						
6-311+G** ****						
Αυ 0						
SDD						

Au 0	Au 0					
SDD						
Au 1.5	Opt=vervtight					
			/			
Au 1.5	が望ましい					
			_			

P B3LYP/Gen Pseudo=Read SCF=(tight,MaxCycle=199) Scan NoSymm Pop=(CHELPG,READRADII)

Hexane thiol on Au

02				
Au	I	BI		
S	I.	B2 2	AI	
С	3	B3 I	A2 2	DI 0
Н	4	B4 3	A3 I	D2 0
Н	4	B5 3	A4 I	D3 0
С	4	B6 3	A5 I	D4 0
Н	7	B7 4	A6 3	D5 0
Н	7	B8 4	A7 3	D6 0
С	7	B9 4	A8 3	D7 0
Н	10	BI0 7	A9 4	D8 0
H	10	BII 7	A10 4	D9 0
C	10	BIZ /	AII 4	
н	13	BI3 I0	AIZ /	
н С	13		AI3 7	
С ц	13			
н	16	BIO 13 BI7 13		D14 0
C	16	BI8 I3	AI7 10	DI6 0
н	19	BI9 16	AI8 I3	
н	19	B20 16	A19 13	D18 0
Н	19	B21 16	A20 I3	D19 0
BI	2.8837	0000		
B2	2.5180	1642		
 Al	55.0673	6540		
A2	107.445	41925		
A3	107.844	00165		
 DI	-102.679	19572		Z-
D2	95.320	81289	で	他の構造パ
 D15	-180.	S 36 10.	<u>0</u>	<u>-つのパラ</u>
DI6	180.000	00000	_	
 DI9	-59.9212	2807		パラメータと
••••				gaussview
				- マ 排 性 た が

z-matirx で他の構造パラメターは固定して ーつのパラメータを振る。 パラメータとしてない場合は gaussview等のソフトで 分子構造を作成するしかない。



MD simulation by DL-POLY code 3 data set are required!

(0) intramolecule potential check

1-4 interaction: is 1-4 is non-bonded?we use scale factor 0.5 for 1-4 interaction.1-5 is definitely defined as non-bonded (vdW and electrostatic interaction).





Fig.9 initial configuration

分子軸は回転しているが 分子構造は安定=>

force field may be OK! 300 Kのsimulation(分子振動有)も同じ



Fig.10 MD simulation at 0 K after 110 ps

rad ⁻² (not eV degree ⁻²)に注意! どこにも書いてない。チオー がTwin Towerのように崩壊した。試行錯誤して気付くのに 日かかった。	
がTwin Towerのように崩壊した。試行錯誤して気付くのに 日かかった。	ル
日かかった。	3
HT SAM on Au(111) units eV molecules I Au3SC6H13 nummols I atoms 23 Au 196.966569 0.00 3 I Au 196.966569 0.00 3 I Au 196.966569 0.00 3 I Au 196.966569 0.00 3 I harm 1 4 2 28.3602 69.805 Au 196.966569 0.00 3 I harm 1 4 5 2.1454 107.45 S 32.065 -0.211730 I harm 2 4 5 2.1454 107.45 C 12.0107 0.483217 I harm 4 5 7 5.8517 107.8 H 1.00794 -0.020902 2 harm 5 8 11 9.4945 113.0 H 1.00794 -0.039052 2 harm 1 14 17 2.94945 113.6 C 12.0107 0.125183 I H 1.00794 -0.039652 2 harm 11 14 17 2.94945 113.6 C 12.0107 0.125183 I H 1.00794 -0.047425 2 harm 1 14 17 2.94945 113.6 C 12.0107 0.234460 I H 1.00794 -0.047425 2 harm 5 8 10 6.4861 109.4 H 1.00794 -0.048027 I harm 5 8 10 6.4861 109.4 H 1.00794 -0.048027 I harm 8 11 12 6.4861 109.6 H 1.00794 -0.048027 I harm 8 11 12 6.4861 109.4 H 1.00794 -0.048027 I harm 8 11 12 6.4861 109.3 harm 5 8 12 7.574 1.53 harm 12 11 14 6.4861 109.3 harm 5 8 12 7.574 1.53 harm 12 11 14 6.4861 109.3 harm 5 8 12 7.574 1.53 harm 12 11 14 6.4861 109.2 harm 14 17 20 22 6.4861 109.2 harm 15 14 17 6.4861 109.2 harm 16 14 17 6.4861 109.2 harm 17 20 22 6.4861 109.4 harm 16 14 77 6.4861 109.2 harm 17 20 22 6.4861 109.4 harm 16 14 77 6.4861 109.2 harm 17 20 22 6.4861 109.4 harm 16 17 20 22 6.4861 109.4 harm 17 20 22 6.4861 109.4 harm 16 17 20 22 6.4861 109.2 harm 17 10 2.82.8 1.10 harm 17 20 22 6.4861 109.4 harm 16 17 20 22 6.4861 109.2 harm 17 10 2.82.8 1.10 harm 16 17 16 4.4756 106.4 harm 17 18 2.82.8 1.10 harm 15 14 16 4.4756 106.2 harm 17 18 2.82.8 1.10 har	3
harm 20 21 28.28 1.09 harm 21 20 22 4.4756 107.6 harm 20 22 28.28 1.09 harm 21 20 23 4.4756 107.6 harm 20 23 28.28 1.09 harm 22 20 23 4.4756 107.6	

DIHEDRALS 51	
harm I 4 5 6 5.2773 95.3 0.5 0.5	
harm I 4 5 7 5.2773 -21.5 0.5 0.5	
harm 2 4 5 6 5.2773 21.5 0.5 0.5	
harm 2 4 5 7 5.2773 -95.3 0.5 0.5	
harm I 4 5 8 5.8525 -143.1 0.5 0.5	
harm 2 4 5 8 5.8525 143.1 0.5 0.5	
harm 4 5 8 11 6.0639 -180.000 0.5 0.5	
harm 4 5 8 9 5.4581 -58.1 0.5 0.5	
harm 4 5 8 10 5.4581 58.1 0.5 0.5	
harm 5 8 11 12 5.5208 -58.0 0.5 0.5	
harm 5 8 11 13 5.5208 58.0 0.5 0.5	
harm 7 5 8 11 5.5208 60.4 0.5 0.5	
harm 6 5 8 11 5.5208 -60.4 0.5 0.5	VDV
harm 9 8 11 14 5.5208 58.3 0.5 0.5	
harm 10 8 11 14 5.5208 -58.3 0.5 0.5	
harm 8 4 5 5.5208 57.8 0.5 0.5	
harm 8 11 14 16 5.5208 -57.8 0.5 0.5	(
harm 12 11 14 17 5.5208 57.9 0.5 0.5	(
harm 13 11 14 17 5.5208 -57.9 0.5 0.5	. 1
harm 11 14 17 18 5.5208 57.8 0.5 0.5	close
harm 4 7 9 5 5208 -578 0 5 0 5	
harm 15 14 17 20 5 5208 -57.8 0 5 0 5	
harm 16 14 17 20 5 5208 57 8 0 5 0 5	
harm 14 17 20 21 5 5208 59.9 0.5 0.5	
harm 14 17 20 21 5.5200 55.5 0.5 0.5	
harm 14 17 20 22 3.5200 -5777 0.5 0.5	
cos3 5 8 11 14 28 528 -6 6973 1 1699 0 5 0 5	
cos3 8 11 14 17 28 528 -6 6973 1 1699 0 5 0 5	
$\cos 36589021413 - 0.42820201530505$	
$\cos 3658 = 10021413 - 014282 0.20153 0.5 0.5$	
$\cos 375890121113 - 0.142820201530505$	
$\cos 3758$ 10 0 2 1 4 13 -0.14282 0 20 1 53 0 5 0 5	
$\cos 3981112016512 = 0.0948980162590505$	
cos3 9 8 11 13 0 16512 -0.094898 0 16259 0.5 0.5	
$\cos 3 0.8 1 2 0 45 2 - 0.094898 0.16259 0.5 $	
$\cos 3 10.8 11 13 0.16512 -0.094898 0.16259 0.5 0.5$	
cos3 12 11 14 15 0 16512 -0.094898 0 16259 0.5 0.5	
cos3 12 11 14 16 0 16512 -0.094898 0 16259 0.5 0.5	
$\cos^3 15 14 17 19 0.16512 - 0.094898 0.16259 0.5 0.5$	
cos3 16 14 17 18 0 16512 -0.094898 0 16259 0.5 0.5	
\cos^{3} 6 4 7 9 0 6512 -0.094898 0 6259 0.5 0	
$cos3$ [8 [7 20 2] 0.000077264 _0.001721.0.12892 0.5	5 0 5
$c_{0.3}$ [8 [7 20 2) 0.000077204 -0.0001721 0.12070 0.3	, 0.5 ; 0.5
$c_{0,3}$ 18 17 20 22 0.000077207 -0.0001721 0.12070 0.3	, 0.J
c_{03} 19 17 20 23 0.000077207 -0.0001721 0.12070 0.3	, 0.5 ; 0.5
$c_{0.3}$ [9 [7 20 2) 0.000077204 -0.0001721 0.12070 0.3	, 0.5 ; 0.5
c_{03} 19 17 20 22 0.000077207 -0.0001721 0.12070 0.3	, 0.5 ; ^ 5
finish	, 0.5
iiiigii	

6 WE S S lj 0.010841 3.55 S

- C lj 0.005570 3.525 H lj 0.003756 3.025 C lj 0.002862 3.5 H lj 0.001930 3.0 H lj 0.001301 2.5 S С
- С н

ose

100 hexanethiolates on Au(111): 300 K NVE ensemble



start

after 50 ps

→movie

So What?

time-step estimate from highest vibrational frequency

 Consider the vibrational motion of hetero-diatomic molecule (e.g. carbon monoxide CO). Solve the equation of motion when the force constant of C-O is given by k, mass of the atom 1 and 2 carbon is given by m₁ and m₂. respectively.

$$U = \frac{1}{2}k\Delta x^{2}$$

$$m_{1}\vec{x}_{1} = k[(x_{2} - x_{1}) - (x_{2}^{0} - x_{1}^{0})]$$

$$m_{2}\vec{x}_{2} = -k[(x_{2} - x_{1}) - (x_{2}^{0} - x_{1}^{0})]$$

$$x_{1} = x_{1} - x_{1}^{0}, \quad X_{2} = x_{2} - x_{2}^{0}$$

$$m_{1}\vec{x}_{1} = kX_{2} - kX_{1}$$

$$m_{2}\vec{x}_{2} = -kX_{2} + kX_{1}$$

$$x_{1} = X_{1}^{0}e^{-i\omega t}, \quad X_{2} = X_{2}^{0}e^{-i\omega t}$$

$$= [30 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \times 10^{3}/10^{-20}]^{1/2}$$

$$= 5.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi}{\omega} = 12 \text{ fs} \quad (35.4 \text{ meV}, \quad 2860 \text{ cm}^{-1})$$

$$m_{1}X_{1}^{0} + m_{2}X_{2}^{0} = 0$$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_{1}m_{2}}{m_{1} + m_{2}}, \quad (\mu \simeq m_{1}, \quad m_{2} >> m_{1})$$

$$time \text{ step } \Delta t$$

$$1 \text{ fs}$$