

第一原理分子動力学法による金表面上の自己組織化膜の研究

First-principles molecular dynamics study of self-assembled monolayers on metal surfaces

研究代表者 産業技術総合研究所 計算科学研究部門 主任研究員 森川 良忠
Research Institute for Computational Sciences (RICS),
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
(AIST), Senior Researcher, Yoshitada MORIKAWA

和文アブストラクト

金属表面上の有機分子自己組織化膜について、第一原理電子状態計算法を用いて研究を行った。まず、現在の局所密度近似、あるいは、一般化密度勾配近似では長距離のファンデルワールス相互作用は取り入れられていないため、これに対する補正を導入した。巨大有機分子系ではこの相互作用は重要となる。炭化水素間のファンデルワールス相互作用として $1/r_{ij}^6$ に比例する補正項(ここで、 r_{ij} は原子 i と j の距離)を取り入れることにより精密な量子化学計算の結果を再現することができた。これを金表面上のアルカンチオール系自己組織化膜に適用したところ、実験で報告されている構造と良く一致する結果が得られた。また、銅表面上のアミノ酸分子の自己組織化膜については、自己組織化を支配する分子間相互作用について調べた。その結果、分子間の水素結合が大きな役割を果たしていることが明らかとなった。

Abstract

Self-assembled monolayers of organic molecules on metal surfaces were studied using first-principles electronic structure calculations. To describe inter-molecular interaction, especially between hydrocarbons, more accurately using state-of-the-art density functional calculations, we introduced correction terms which is proportional to $1/r_{ij}^6$, where r_{ij} is the distance between atoms i and j . We demonstrated that this correction works well for n-alkane dimmers, benzene dimmers, and alkanethiol self-assembled monolayers. We also studied hydrogen bond in amino acid self-assembled monolayers on Cu.

1. 研究目的

固体表面上の有機分子自己組織化膜は、潤滑、防食、触媒、分子素子、センサー、非線形光学材料など、さまざまな応用が期待される系であり、多くの研究がなされている。特に、金表面上のアルカンチオール系自己組織化膜は比較

的単純な分子であることと、作成の容易さ、安定性などから、自己組織化膜の典型例として最も良く研究されてきた系である。しかしながらその基本的な構造でさえ、未だ定説が確立されておらず、ホットな議論の対象となっている。分子膜の構造を人工的に制御することによりさ

さまざまな機能を実現していくのが究極の目的であることを考えると、基本的な分子膜の構造の解明はきわめて重要である。さらに、自己組織化分子膜の構造を支配する分子間相互作用を明らかにしていく必要がある。このような実験的に構造を求めるのが困難な系に対して、実験的パラメータによらない第一原理計算を適用していくことは非常に重要な意味を持つ。

自己組織化分子膜を第一原理電子状態計算で取り扱う場合も、克服しなければならない問題がいくつかある。そのひとつに、一般化密度勾配近似では長距離の電子相関による分散力(長距離ファンデルワールス引力)が正しく取り入れられていないという問題がある。巨大な有機分子系の構造に着いては長距離ファンデルワールス相互作用が重要となってくる。

本研究の目的は、金属表面上の自己組織化膜に関する以下の問題について明らかにすることである。i) 巨大有機分子系を取り扱う際に重要になってくる長距離ファンデルワールス相互作用の補正項を求め、具体的な系に適用し、その妥当性を確かめる。ii) 金 - チオール系自己組織化膜にファンデルワールス相互作用補正を取り入れた計算を行い、これまで見つかった表面再構成モデルに対するファンデルワールス相互作用の影響を調べる。iii) 銅表面上のアミノ酸分子の自己組織化膜系で、その構造を支配する分子間力について明らかにする。

2. 研究経過

2.1 ファンデルワールス相互作用補正

本研究では一般化密度勾配近似によるエネルギー汎関数に補正項を加えることにより、有機分子系に対してより精度のよい計算を可能にすることを試みた。ファンデルワールス相互作用は、遠方では $1/r^6$ に比例することが知られている。そこで、補正項として

$$E(\text{GGA} + \text{VW}) = E(\text{GGA}) - \sum_{i>j} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

とした。ここで、 r_{ij} は原子 i, j 間の距離であり、すべての原子のペアについて和をとる。係数 A_{ij} は元素の組み合わせ、さらにはそれらの結合状態にも依存する経験的パラメータである。飽和アルキル鎖間の作用パラメータを見積もったところ、 $A_{\text{CC}} = 868.0[\text{kcal} \text{ \AA}^6 / \text{mol}]$ 、

$A_{\text{CH}} = A_{\text{HH}} = 0.0$ となった。不飽和炭化水素の場合に着いても調べるため、ベンゼン代マーに着いてもパラメータを求めたところ、

$$A_{\text{CC}} = 493[\text{kcal} \text{ \AA}^6 / \text{mol}], \quad A_{\text{CH}} = A_{\text{HH}} = 0.0$$

となった。量子化学計算(MP2, CCSDT)、GGA(PBE)、および GGA + ファンデルワールス相互作用補正(VW)によりそれぞれ計算した n-ブタン二量体、ベンゼン二量体の結果を Figure 1、Figure 2 に示す。また、そのときの分子配置を Figure 3 に示す。

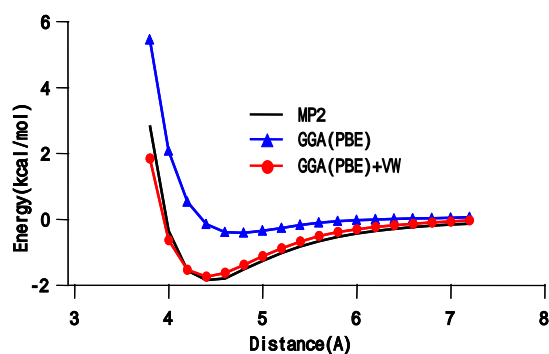


Figure 1 Interaction energy of n-butane dimer calculated by MP2 in black, GGA in blue, and GGA plus correction in red. The inter molecular distance R is shown in Fig. 3.

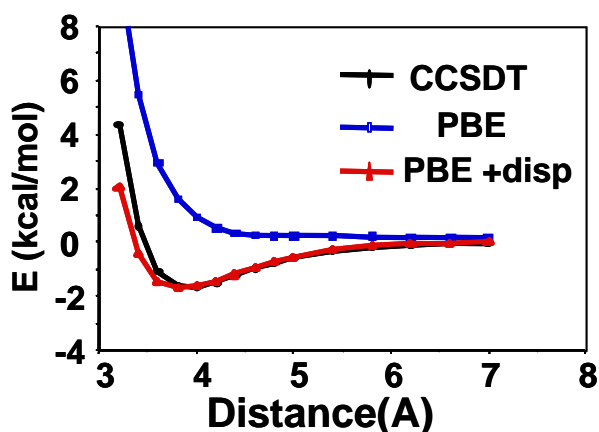


Figure 2 Interaction energy of benzene dimer calculated by using CCSDT in black, GGA in blue, and GGA plus van der Waals correction in red. The molecular distance R is shown in Figure 3.

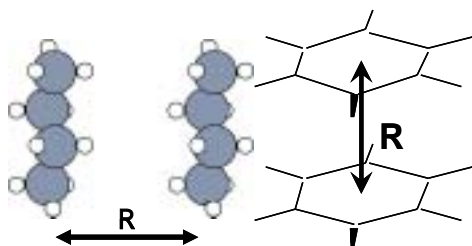


Figure 3 Geometry of n-butane and benzene dimmers used in the calculations of Figures 1 and 2.

これらの結果から、ここで試みた補正は n-アルカンのように飽和炭化水素分子だけでなく、共役分子系にも十分精度がよいことがわかる。

2.2 金-アルカンチオール系自己組織化膜の構造 ファンデルワールス相互作用の影響

金 アルカンチオール系自己組織化膜の構造は分子 金基板間の相互作用と分子間相互作用のバランスによって規則的な膜構造が決まっていると考えられている。現在一般に用いられている GGA では長距離ファンデルワールス相互作用が正しく記述できないため、大きな欠陥となっている。そこで、本研究で開発したファン

デルワールス相互作用補正を金 チオール系自己組織化膜に対して適用し、その影響を確かめた。

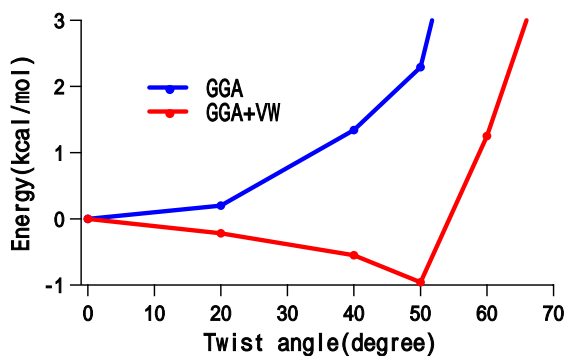


Figure 4 Energy dependence of n-butanethiolate adsorbed Au(111) on the Au-S-C twist angle. Without and with correction in blue and in red, respectively.

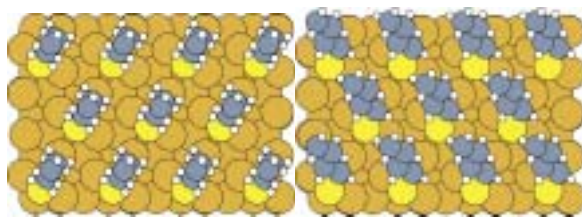


Figure 5 Top views of n-butanethiolate adsorbed Au(111). Without and with correction in the left and the right panels, respectively.

Figure 4 に n-ブタンチオレートが吸着した Au(111)表面系のエネルギーの Au-S-C twist 角度依存性を、補正を加えない場合と加えた場合について示してある。補正を加えない場合、Twist 角度は 0 度が最安定であるが補正を加えると安定な角度は 50 度付近になることがわかる。実験的には 55 度と報告されているので補正を加えることによって構造が非常に良くあらわされるようになったことがわかる。補正を加えないときと加えたときの最安定構造を Figure 5

に示す。補正を加えたほうがより密に分子が重なった構造をとることがわかる。

2.3 銅表面上のアミノ酸分子自己組織化膜

最近、生体分子を有機分子デバイスとして応用することと関連して、生体分子の固体表面上での吸着状態について研究が多く行われるようになってきた。その中でも、アミノ酸分子は銅表面上で非常に分子配向のそろった吸着構造をとることが報告されている。また、L体とD体がそれぞれ分離してドメインを作るなど興味深い現象も観測されている。本研究ではこれらの興味深い現象が分子間のどのような相互作用によって実現しているかについて調べた。

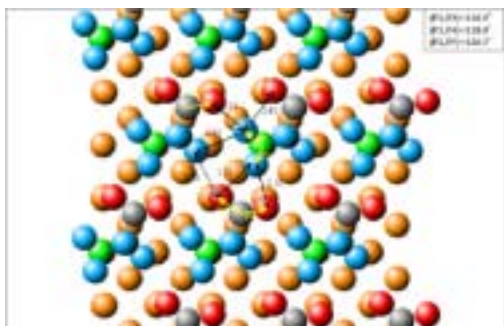


Figure 6 Top view of glycine adsorbed Cu(100) surface. Gray, green, red, blue, and yellow spheres represent positions of C, N, O, H, and Cu atoms, respectively.

Figure 6 に最も簡単なアミノ酸分子であるグリシンが Cu(100)表面上に吸着した構造モデルを示す。本研究ではグリシン分子間の水素結合に着目した。図に示すように一つのグリシン分子は周りのグリシン分子といくつかの水素結合によってネットワークを作っている。水素結合の距離を関数とするモデルによって、第一原理計算で求めた構造がかなり良く再現できることがわかった。

3. 研究成果

密度汎関数法の一般化密度勾配近似(GGA)で

うまく表すことができない長距離ファンデルワールス相互作用の補正を導入した。n アルカンやベンゼン二量体の相互作用エネルギーが非常に精度良く表すことができた。金-チオール系自己組織化膜に適用したところ、GGA の計算より密な構造をとることがわかり、実験との一致も向上した。また、銅表面上のアミノ酸分子自己組織化膜の構造は主として水素結合によって決まることを見出した。

4. 今後の課題と発展

金属表面上の有機分子自己組織化膜では分子基板間の相互作用、分子間長距離ファンデルワールス相互作用、分子間水素結合のそれぞれが重要な役割を果たしていることが示された。今後、本研究で得た結果を元に、問題となっている金-チオール系自己組織化膜の構造を明らかとするとともに、有機デバイスなどで重要な有機-金属界面系の問題に取り組み始めている。

5. 発表論文リスト

1. First-Principles Simulation of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au, Y. Morikawa, *Proceedings of the 5th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Seoul, Korea 2002* (in press).
2. Accurate semi-empirical correction of long-range van der Waals interaction for generalized gradient approximation, Y. Morikawa, S. Tsuzuki, and C.C. Liew, (投稿準備中).
3. First-principles theoretical study of glycine adsorption on Cu(001) and Ag(001) surfaces, K. Mae and Y. Morikawa, (投稿準備中).