

【背景】

アルカンチオールに代表される末端にチオール基を有した分子鎖は金基板との親和性が高く、Au(111)面の様な平滑清浄表面では、構造規則性を持った単分子膜を形成する [1]。自己集合化 (self-assembled monolayer: SAM) 膜と呼ばれるその膜構造について、その物性を詳細に理解することは、SAM 膜の機能性材料への応用やその構造安定性を理解する上で重要となる。今回、SAM 膜の機能材料への応用という観点から、Figure 1 に示した 4-[4'-phenylethynyl-(phenylethynyl)]-benzenethiol

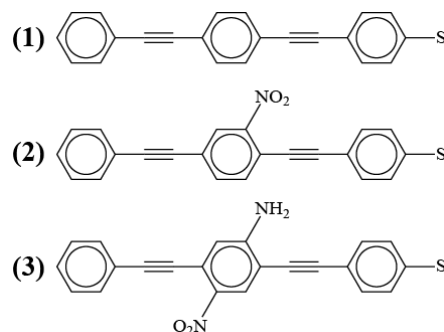


Figure 1. モデル SAM 分子

誘導体分子によって Au(111) 清浄表面上形成した SAM 膜について、置換基の影響による SAM 膜の構造並びに動的性質の相違について古典分子動力学シミュレーション (以下 MD) を用いた解析を行うこととした。本発表では、必要となる力場パラメータ作成と、新しく決定した力場パラメータを用いた SAM 膜の構造・動的性質の解析について報告する。

【計算の詳細】

分子力場は CHARMM 力場を採用し、新規に導入する力場パラメータは MP2/6-31G(d) レベルの *ab initio* 法計算で得られた計算結果を元に最適化を行った。Au-S 間相互作用は LJ ポテンシャルを用いて再現した。

Au(111) 表面は 15×16 の 3 層スラブ (720 原子) でモデル化を行った。その Au(111) 表面上に Figure 1 に示した分子を、アルカンチオール SAM 膜で良く知られた $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ の超格子構造で SAM 膜を作成すると、分子鎖の数は 80 となる。本研究では、その理想的 SAM 膜構造から 90% まで膜密度を下げた構造を想定した (分子鎖数=72)。SAM 膜上方は真空層とした。以上までのモデリングの結果、単位胞のサイズは 43.200 [Å] × 39.906 [Å] × 150.00 [Å] となった。

古典 MD 計算の条件であるが、温度一定・体積一定のアンサンブルシミュレーションを行うため、thermostat は Nosé-Hoover chain 法を用い (length = 5)、システム温度は 300K に設定した。時間発展は rRESPA 法を採用し、タイムステップは $\Delta t_{\text{long}} = 2.0$ fs, $\Delta t_{\text{middle}} = 1.0$ fs, $\Delta t_{\text{short}} = 0.2$ fs の multiple-time step とした。非結合相互作用に関して、van der Waals 相互作用計算におけるカットオフ半径は 16 Å とし、電荷相互作用計算は Ewald 法を用いた。サンプリングに関しては、1,200 ps の MD 計算を構造緩和に費やし、その後 4,000 ps のシミュレーションを行い、それを production-run とした。用いた古典 MD 計算プログラムは、産総研ナノシステム部門の Shinoda らによって開発された MPDyn [2] である。

【結果と考察】

まず、SAM 膜の平均構造について Figure 2 に (a) 平均膜厚、(b) 分子鎖の傾き角を示す。中心のベンゼン環に置換基を持たない分子鎖 (1) の膜厚は 18.8 Å にピークが現れ、分子鎖の傾き角の

ピーク値は $0.89(=27.1^\circ)$ となる。他の SAM 膜について、分子鎖(2)は 20.3 \AA , $1.00(=0.0^\circ)$ 、分子鎖(3)は 19.9 \AA , $0.97(=14.1^\circ)$ の位置にピークが現れている。参考となる文献値として、分子鎖中心部分の置換基が

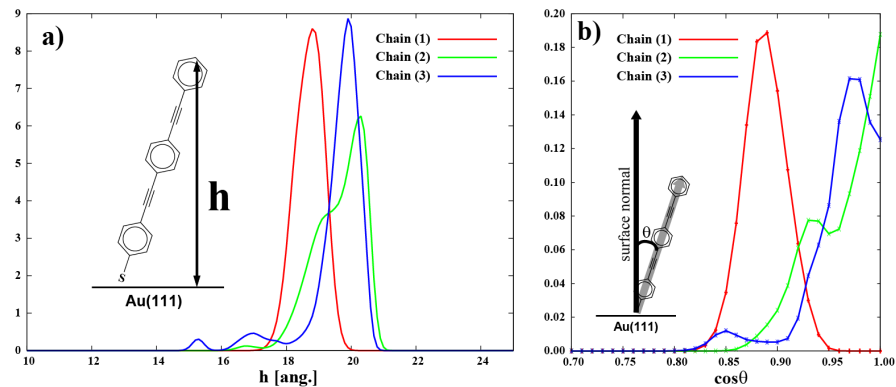


Figure 2. a) SAM 膜の平均膜厚. b) 分子鎖傾き角

無いものや、ニトロ基のみ置換された分子を用いた SAM 膜について比較すると、分子鎖の傾き角は凡そ 30° 程度である述べられている[3]。今回の計算結果は、現実より垂直に起立した構造になっている。この実験結果との相違に関しては、主に Au/S 間相互作用や金基板のモデル化が影響しているものと考えられる。

Figure 3 に SAM 膜の動的性質について解析結果を示す。SAM 膜最表面末端炭素原子の面内方向(xy)の平均二乗変位(MSD)解析結果であり、分子鎖(3)で構成された SAM 膜は明らかに横方向の運動性は抑制されていることが見て取れる。分子鎖(3)の構造的特徴は、分子内に水素結合ドナー(NH₂)とアクセプター(NO₂)が共存していることにある。このことから、横方向の運動性の抑制は、分子間水素結合形成が影響しているものと考えられる。これに関連して、水素結合ドナー(H)・アクセプター(O)間の動径分布関数解析を行ったものが Figure 4 である。分子間水素結合に寄与するものは、距離的に考えて 2 \AA 辺りのピークである。 7 \AA 近傍で見られる分子内の H/N 距離のピークと比較すると、分子間水素結合形成頻度は高いものと推察される。しかしながら、動径分布関数のみでは、水素結合の様な方向性をもつ相互作用を見積もるのに十分な情報を与えないため、引き続き水素結合の形成に関する解析を行うこととしたが、詳細は当日報告したい。

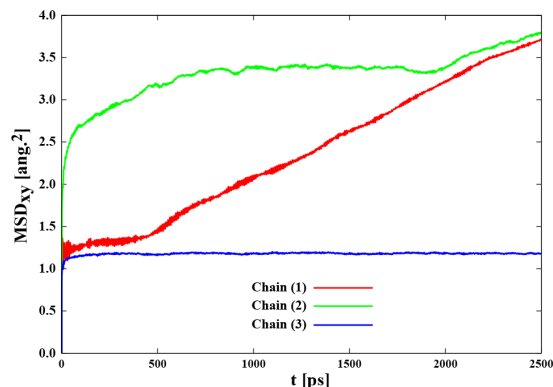


Figure 3. SAM 膜分子末端炭素原子の平均二乗変位(xy面内)

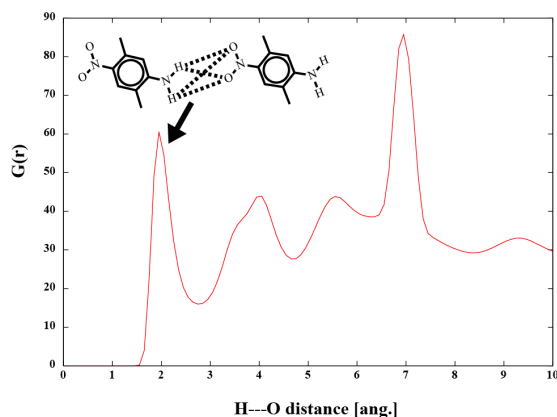


Figure 4. 分子鎖(3)における NH₂/NO₂ の動径分布関と分子間水素結合のイメージ

[1] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).

[2] W. Shinoda, et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 14030 (2003).

[3] J. Christopher, et al., *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).