

Исследование формирования и диффузии комплексов $\text{H}_3\text{CS-Au-SCH}_3$ на поверхности $\text{Au}(111)$ и $\text{Ag}(111)$ методом молекулярной динамики

А. Г. Сыромятников¹⁾, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 июня 2026 г.

После переработки 10 июля 2026 г.

Принята к публикации 14 июля 2026 г.

Соединения с тиольными группами играют ключевую роль как структурные элементы самособирающихся монослоев тиолата на поверхности благородных металлов. Методом классической молекулярной динамики изучен процесс формирования комплексов $\text{H}_3\text{CS-Au-SCH}_3$ и $\text{H}_3\text{CS-Ag-SCH}_3$ на поверхности $\text{Au}(111)$ и $\text{Ag}(111)$. Рассчитаны все возможные энергетические барьеры, сопровождающие образование данных комплексов. Продемонстрирована анизотропия диффузионных барьеров, возникающих при образовании метилтиолата и адсорбционного атома золота на реконструированной поверхности $\text{Au}(111)$. В заключение представлен анализ наиболее вероятных механизмов образования комплекса $\text{H}_3\text{CS-Au-SCH}_3$ и $\text{H}_3\text{CS-Ag-SCH}_3$.

DOI: 10.7868/S3034576626080205

1. Введение. За последние несколько десятилетий интерес к самоорганизации молекул на поверхности металлов [1–12] постоянно возрастает. Самоорганизующиеся монослои (ССМ), состоящие из молекул, содержащих тиольные группы, на поверхности золота и серебра представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения [1, 2, 8, 7]. В частности, они используются для литографии, создания сенсоров, сборки устройств и других целей [13–16]. Стабильность устройств, созданных из ССМ органических соединений ограничена их природой [17]. С одной стороны, она позволяет молекулам самоорганизовываться в различные структуры, но с другой – контролировать поверхностную диффузию сложно [18]. Отметим, что существуют примеры точного расположения на поверхности как отдельных атомов, так и целых молекул [19–22]. Однако такой метод создания устройств из органических соединений является дорогостоящим, поскольку требует значительных усилий. Следовательно, самоорганизация органических молекул на поверхности в настоящее время является одной из основных стратегий формирования молекулярных устройств.

Поверхности благородных металлов $\text{Au}(111)$ и $\text{Ag}(111)$, обладающие симметрией третьего порядка, благодаря своей простоте подготовки и устойчивости к загрязнению [15] являются наиболее часто

используемой подложкой для формирования ССМ. При формировании ССМ из молекул тиолов R-SH на поверхности (111) благородных металлов сера в головной части молекулы депротонируется, и в дальнейшем уже формируется монослой тиолата R-S^- . Взаимодействие между тиолатом и поверхностью золота имеет одну важную особенность. При взаимодействии тиолата с поверхностью (111) может образовываться комплекс S-Au или S-Ag с адатомом золота или серебра [5, 23–26]. Тиолат с поверхностным атомом может двигаться по поверхности и в конечном итоге формировать ССМ.

В последние годы интенсивно исследуются структурные свойства [8, 27–29], динамика и фазовые переходы [3, 30, 31], электронные свойства [32, 33] ССМ на поверхностях $\text{Au}(111)$ и $\text{Ag}(111)$. При этом роль многих процессов, участвующих в формировании ССМ, до сих пор не ясна. Так в [3, 7, 34–38] при исследовании адсорбции и диффузии тиолатов на поверхности (111) рассматривались лишь элементарные диффузионные события, что недостаточно для понимания процессов формирования ССМ.

В данной статье представлены результаты систематического исследования взаимодействия метилтиолатов SCH_3^- с поверхностями $\text{Au}(111)$, $\text{Ag}(111)$ и их диффузионного движения при малых значениях покрытия. Первая цель работы – определение барьеров метилтиолатов на поверхности $\text{Au}(111)$ и $\text{Ag}(111)$, которые могут происходить в процессе фор-

¹⁾e-mail: syromyatnikovag@my.msu.ru

мирования ССМ. Вторая цель работы – исследование процесса формирования комплекса S–Au и S–Ag на атомном уровне.

2. Метод. Моделирование процессов формирования и диффузии комплексов на поверхности было проведено методом классической молекулярной динамики при помощи программного пакета LAMMPS [39, 40]. Межатомное взаимодействие между атомами золота (серебра) и комплексами описывалось суперпозицией силовых полей ReaxFF [41, 42] и потенциала Росато–Жиллоп–Легранд [43, 44]. Взаимодействие атомов молекул описывалось при помощи потенциала ReaxFF. Параметры для названных силовых полей были взяты из работ [45, 46].

Потенциальные барьеры были рассчитаны методом упругой ленты [47, 48], реализованным в пакете LAMMPS. Перед каждым расчетом начальные атомные конфигурации были приведены методом молекулярной статистики в состояние, соответствующее локальному энергетическому минимуму. Анализ полученных данных расчетов был выполнен при помощи инструментов `lammps-tools` [49] и GNU Parallel [50]. Иллюстрации были созданы при помощи программного пакета OVITO [51]. Потенциальная карта поверхности была получена при помощи адаптивной выборки на неоднородной сетке методом, реализованным в пакете `python-adaptive` [52].

Расчетная суперячейка содержала пять атомных слоев золота или серебра, из которых два нижних были зафиксированы. Размер суперячейки был примерно равен $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$. Молекулы осаждались только на одну (“верхнюю”) сторону поверхности. В горизонтальных направлениях (вдоль поверхности) были введены периодические граничные условия. Ячейка с реконструированной поверхностью золота была получена аналогично способу, описанному в работе [53].

3. Обсуждение. В начале обсудим диффузию атомов и комплексов между состояниями, которые изображены на рис. 1. Величины потенциальных барьеров атомов и комплексов представлены в табл. 1. Из нее видно, что наименьшие значения потенциальных барьеров имеют адатомы золота и серебра, а также комплексы Au–SCH₃ и Ag–SCH₃. Это объясняется тем фактом, что группа SCH₃ находится над атомом золота или серебра и не формирует дополнительных связей с атомами поверхности. Для комплексов H₃CS–Au–SCH₃ (H₃CS–Ag–SCH₃) каждый атом серы формирует связи с двумя атомами золота (серебра), один из которых находится в середине комплекса, а второй – на поверхности. Ситуация будет аналогичной и в случае отдельной молекулы метилтиолата: атом серы связан с двумя атомами

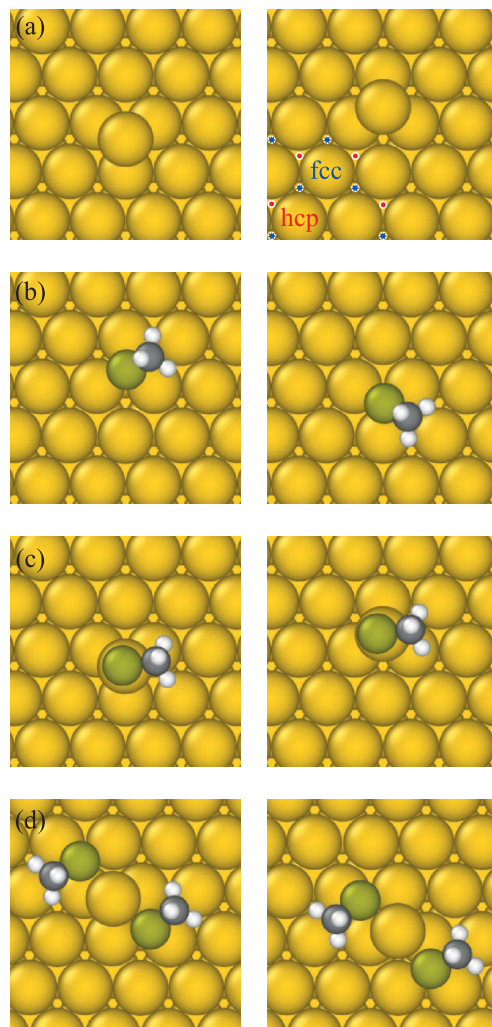


Рис. 1. (Цветной онлайн) Начальная (слева) и конечная (справа) конфигурации атомов золота или серебра и молекул SCH₃ на поверхности (111): (a) – одиночный атом золота или серебра; (b) – молекула SCH₃; (c) – комплекс Au–SCH₃ или Ag–SCH₃; (d) – комплекс H₃CS–Au–SCH₃ или H₃CS–Ag–SCH₃. Начальная конфигурация соответствует комплексу, находящемуся на fcc, конечная – на hcp позиции. Некоторые позиции hcp и fcc показаны на рис. (a) справа красными и синими кружками соответственно

поверхности. Таким образом, высота потенциального барьера напрямую связана с количеством связей, которые будут разрываться и образовываться в результате движения комплекса по поверхности. Чем таких связей меньше, тем ниже диффузионный барьер. Отметим, что рассчитанные значения хорошо воспроизводят данные, полученные в рамках теории функционала плотности. Сравнение с литературными данными приведено в табл. 1. Близость значений позволяет рассчитывать на хорошую точность выбранного подхода к данной задаче. Некоторые рас-

Таблица 1. Потенциальные барьеры (ккал/моль) для конфигураций, изображенных на рис. 1, на поверхностях Au(111) и Ag(111). Приведенные литературные значения рассчитаны в рамках теории функционала плотности

Configuration	Direction	Au(111)	Reference	Ag(111)	Reference
Fig. 1a	→	2.622	3.634 [36], 2.698* [54], 2.583* [55]	1.420	1.868* [56], 1.476* [54]
	←	2.622	2.277 [36]	1.420	
Fig. 1b	→	4.462	6.233 [36], 17.60* [57], 4.70* [58], 5.304 [59], 5.26 [60]	7.622	7.85* [57]
	←	5.014	5.589 [36], 6.000 [59], 4.57 [60]	4.241	
Fig. 1c	→	1.380	2.254 [36]	3.430	
	←	1.380	0.920 [36]	3.290	
Fig. 1d	→	5.474	11.937 [36], 12.914 [59]	4.477	
	←	5.589	11.914 [36], 12.914 [59]	4.477	

*В источнике нет различия между переходами fcc → hcp и hcp → fcc.

Таблица 2. Потенциальные барьеры ΔE (ккал/моль) для различных сценариев формирования адатома золота путем обмена, представленных на рис. 2

Configuration	ΔE on Au(111)	ΔE on Ag(111)	SCH_3 positions
Single metal atom Fig. 2a	51.0	43.0	no
	52.0	51.6	A, C
	40.0	45.0	B, D
	50.1	53.7	B, C
Near the vacancy Fig. 2b	39.7	31.6	no
	36.2	22.6	C
	40.6	30.4	B
	36.6	35.5	A, C
	39.5	42.4	A, B
Kink A Fig. 2c	35.3	29.5	no
	34.3	22.8	B, C
	31.1	29.2	A, D
Kink B Fig. 2d	29.3	22.2	no
	25.0	20.2	B, C
	25.3	26.5	A, D

хождения можно объяснить тем, что высота барьера сильно зависит от ориентации и наклона молекулы на поверхности.

Рассмотрим далее формирование комплекса $H_3CS-Au-SCH_3$ из двух молекул метилтиолата SCH_3^- и атома золота. Для этого были рассчитаны энергетические барьеры для вытягивания атома золота из поверхностного слоя как в отсутствии, так и с двумя молекулами SCH_3^- на поверхности Au(111). Величины потенциальных барьеров для таких событий приведены в табл. 2. Все рассмотренные конфигурации представлены на рис. 2. Вытягивание атома золота из поверхности происходит путем обмена: атом золота выталкивает соседний атом на поверхность, занимая его место. Из таблицы 2 видно, что наиболее вероятно формирование комплекса $H_3CS-Au-SCH_3$ будет происходить вблизи кинка (излома ступени) из-за наименьшей величины барьера для этого события. Отметим, что наличие вакансии или кинка уменьшает в два раза энергетический барьер формирования комплекса

$H_3CS-Au-SCH_3$. Сравнение энергетических барьеров комплекса $H_3CS-Au-SCH_3$ и $H_3CS-Ag-SCH_3$ (см. табл. 2) указывает на то, что формирование комплексов на поверхности Au(111) и Ag(111) будет проходить аналогичным образом.

Отдельное влияние на формирование комплекса оказывает реконструкция поверхности Au(111). Поверхность золота (111) образует периодическую структуру $(22 \times \sqrt{3})R30^\circ$, в которой 46 атомов, составляющих ее структурную единицу и принадлежащих верхнему слою, занимают 44 hcp или fcc позиции. На рисунке 3а показана половина такой структурной единицы. Отметим две важные особенности такой конфигурации. Во-первых, межатомное расстояние в направлении нормали к поверхности Δz_{top} меняется от 2.300 Å до 2.419 Å (см. рис. 3а). Для сравнения, межплоскостное расстояние внутри кристалла Au равно 2.354 Å. Во-вторых, поверхностные атомы золота у верхнего края рис. 3а расположены вблизи fcc позиций предыдущего слоя, в то время как у нижнего края – около hcp позиций нижележащего

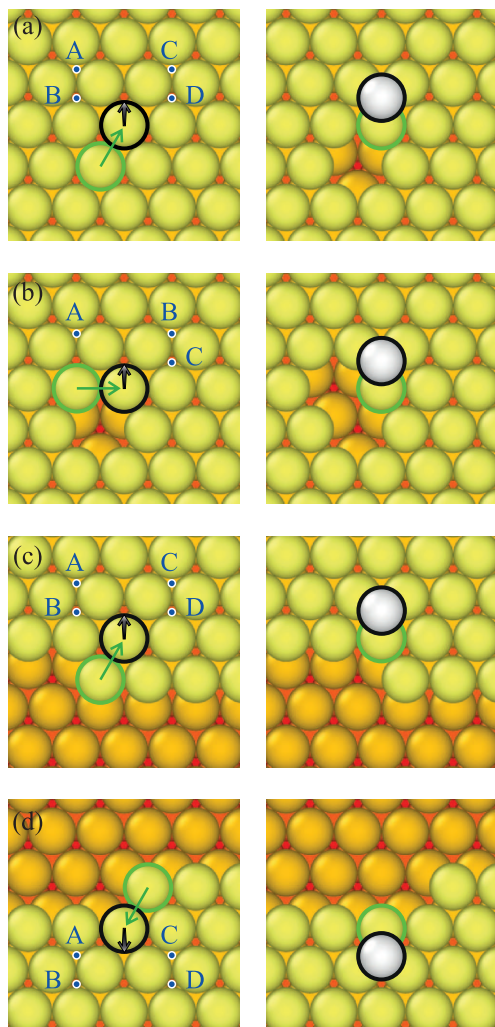


Рис. 2. (Цветной онлайн) Начальная (слева) и конечная (справа) конфигурации атомов золота и молекул SCH₃ на поверхности Au(111). Более глубокие атомы закрашены более темным цветом. Атом, обведенный зеленым контуром, вытесняет (зеленая стрелка) обведенный черным контуром атом вверх из поверхности (черная стрелка), занимая его место. Синие точки обозначают возможные позиции, на которых могут находиться адсорбированные молекулы SCH₃. (a) – Одиночный атом золота. (b) – Одиночный атом золота вблизи вакансии. (c) – Одиночный атом золота вблизи края ступени (кинка) типа A. (d) – Одиночный атом золота вблизи кинка типа B

слоя. При этом максимальное смещение в направлении [112] составляет 0.877 Å, что находится в согласии как с полученным в рамках теории функционала плотности (0.77 Å [53]), так и с экспериментальным значением (0.7 Å [61]).

Рассмотрим все возможные позиции молекулы метилтиолата SCH₃[–] на реконструированной поверхности Au(111). На рисунке 3b показана карта потенциальной энергии взаимодействия молекулы метил-

тиолата с поверхностью. В областях между максимумами вертикального смещения Δz_{top} наиболее энергетически выгодное расположение молекулы – седловая точка между fcc и hcp позициями (см. рис. 3b), а угол θ между нормалью к поверхности и S–C связью молекулы метилтиолата близок к 45°. Такой наклон молекулы обусловлен ковалентным характером этой связи. Отметим, что на нереконструированной поверхности наклон молекулы такой же. В областях вблизи максимума Δz_{top} молекула стремится встать над атомом поверхности, причем ее углеродный “хвост” будет ориентирован вдоль поверхности, т.е. θ близок к 90°. Вышеописанные характерные черты изображены на рис. 3.

Еще одной особенностью взаимодействия молекулы метилтиолата с реконструированной поверхностью является зависимость потенциальных барьеров для перемещения молекулы по поверхности от Δz_{top} . В области максимального вертикального смещения этот барьер равен 8.1 ккал/моль, в областях минимума Δz_{top} он равен 3.7 ккал/моль. Такое различие приводит к увеличению времени пребывания молекул SCH₃[–] в областях с меньшим Δz_{top} . Кроме того, в силу малости барьера, формирование комплексов H₃CS–Au–SCH₃ тоже более вероятно будет происходить именно здесь.

Было установлено, что потенциальные барьеры для образования адатома на реконструированной поверхности Au(111) зависят от Δz_{top} . На рисунке 4a показаны все возможные способы образования адатома. В процессе образования адатома атом поверхности (см. рис. 4a), расположенный у начала стрелки, замещает атом у острия стрелки, выталкивая его из поверхности в направлении стрелки. В результате образуется адатом золота, который может участвовать в формировании комплекса H₃CS–Au–SCH₃. Из всех возможных 10 способов, отличающихся конечным положением адатома, был выбран тот, которому соответствовал наименьший потенциальный барьер. Значения потенциальных барьеров формирования адатома золота изображены на рис. 4b темными столбцами. Из рисунка 4b видно, что значение потенциальных барьеров зависит от того, где именно на реконструированной поверхности происходит образование адатома. С одной стороны, в области с наибольшим Δz_{top} расстояния до окружающих атомов золота немного больше, а значит взаимодействие с ними немного ослаблено и потенциальный барьер ниже. С другой стороны, чем больше расстояние, которое необходимо преодолеть атому, тем выше потенциальный барьер. Эти два фактора и объясняют наблюдаемую зависимость высоты барьера от номера

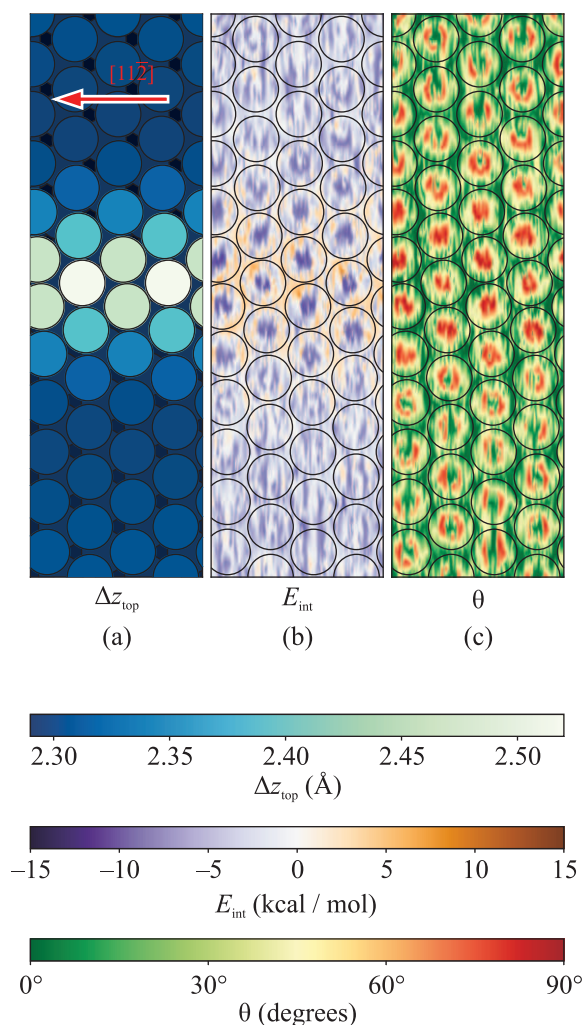


Рис. 3. (Цветной онлайн) Реконструированная поверхность Au(111) и характеристики осажденных на нее молекул метилтиолата SCH_3^- . (a) – Смещение Δz_{top} между атомами верхнего и приповерхностного слоев поверхности. (b) – Потенциальная энергия взаимодействия молекулы SCH_3^- с поверхностью Au(111). (c) – Угол θ между нормалью к поверхности и S–C связью молекулы метилтиолата

процесса (см. рис. 4b). Наличие молекул SCH_3 уменьшает потенциальный барьер для образования адатома. На рисунке 4b светлыми столбцами показаны потенциальные барьеры этого процесса. При расчетах молекулы SCH_3 находились в позициях В и D, обозначенных на рис. 2а. Минимальные по высоте барьеры (вдоль маршрутов 2 и 4 на рис. 4b) примерно на 15 мэВ отличаются в случаях чистой поверхности и поверхности с двумя адсорбированными молекулами. Поэтому образование адатома по этим маршрутам будет идти более активно в присутствии молекул, а следом за этим – и образование комплекса.

4. Заключение. Методами молекулярной динамики исследованы адсорбция и диффузия мо-

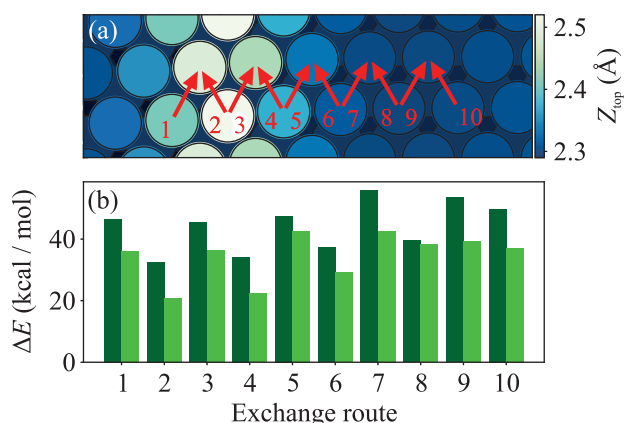


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Различные исследованные пути обмена атомов на поверхности. Атом на конце стрелки движется вдоль стрелки, а атом на острие стрелки поднимается из поверхностного слоя вверх. (b) – Потенциальные барьеры ΔE , соответствующие путям обмена, показанным выше. Темные столбцы показывают величину барьеров для системы без адсорбированных молекул SCH_3 , светлые – с двумя осажденными молекулами

лекул метилтиолата и комплексов $H_3CS-Au-SCH_3$, $H_3CS-Ag-SCH_3$, а также формирование комплексов на нереконструированной поверхности Au(111), и на реконструированных поверхностях Au(111), Ag(111). Установлено, что взаимодействие атомов поверхности с молекулами SCH_3^- ведет к существенному снижению потенциального барьера для образования адатомов золота и серебра. Наименьший барьер наблюдается вблизи кинка. Также была показана анизотропия барьеров на реконструированной поверхности Au(111). Показано, что область вблизи максимума вертикального смещения Δz_{top} является наиболее вероятной для формирования комплекса $H_3CS-Au-SCH_3$. Таким образом, именно атомы вблизи кинков ступеней поверхности и атомы в областях с максимальным Δz_{top} образуют адатомы, которые затем становятся частью комплексов $H_3CS-Au-SCH_3$, образующих ССМ монослои. Авторы надеются, что представленные результаты окажутся полезными при анализе экспериментальных данных и послужат основой для создания теоретических моделей, описывающих процесс формирования молекулярных монослоев.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках государственного задания Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета имени

М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ). Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 25-22-00051).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. Cohen-Atiya and D. Mandler, "Studying thiol adsorption on Au, Ag and Hg surfaces by potentiometric measurements", *J. Electroanal. Chem.* **550–551**, 267 (2003).
2. R. V. Mom, S. T. A. G. Melissen, P. Sautet, J. W. M. Frenken, S. N. Steinmann, and I. M. N. Groot, "The Pressure Gap for Thiols: Methanethiol Self-Assembly on Au(111) from Vacuum to 1 bar", *J. Phys. Chem. C* **123**(19), 12382 (2019).
3. Ö. Kap, N. Kabanov, M. Tsvetanova, C. Varlikli, A. L. Klavskyuk, H. J. W. Zandvliet, and K. Sotthewes, "Structural Stability of Physisorbed Air-Oxidized Decanethiols on Au(111)", *J. Phys. Chem. C* **124**(22), 11977 (2020).
4. M. Tsvetanova, A. G. Syromyatnikov, H. J. Zandvliet, A. L. Klavskyuk, and K. Sotthewes, "Low coverage disordered decanethiol monolayers on Au(001): A conjecture regarding the formation of Au-adatom-molecule complexes", *Applied Surface Science* **594**, 153364 (2022).
5. M. Tsvetanova, A. G. Syromyatnikov, T. van der Meer, A. van Houselt, H. J. W. Zandvliet, A. L. Klavskyuk, and K. Sotthewes, "Self-Assembled Decanethiolate Monolayers on Au(001): Expanding the Family of Known Phases", *Langmuir* **38**(33), 10202 (2022).
6. T. C. Taucher and E. Zojer, "The Potential of X-ray Photoelectron Spectroscopy for Determining Interface Dipoles of Self-Assembled Monolayers", *Applied Sciences* **10**(17), 5735 (2020).
7. A. Li, J.-P. Piquemal, J. Richardi, and M. Calatayud, "Butanethiol adsorption and dissociation on Ag (111): A periodic DFT study", *Surf. Sci.* **646**, 247 (2016).
8. M. Yu, D. P. Woodruff, N. Bovet, C. J. Satterley, K. Lovelock, R. G. Jones, and V. Dhanak, "Structure Investigation of Ag(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°-SCH₃ by X-ray Standing Waves: A Case of Thiol-Induced Substrate Reconstruction", *J. Phys. Chem. B* **110**(5), 2164 (2006).
9. H. Wu, G. Li, J. Hou, and K. Sotthewes, "Probing Surface Properties of Organic Molecular Layers by Scanning Tunneling Microscopy", *Adv. Colloid Interface Sci.* **318**, 102956 (2023).
10. C.-L. Liao, S. M. Faizanuddin, J. Haruyama, W.-S. Liao, and Y.-C. Wen, "Effects of Chain-Chain Interaction on the Configuration of Short-Chain Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on a Metal Surface", *J. Phys. Chem.* **160**(21), 214711 (2024).
11. M. Yortanlı, M. F. Daşman, and E. Mete, "Striped Phase Formations of Alkanethiols in Au(111)/Graphene/SAM and Au(111)/SAM/Graphene Heterolayered Structures: Insights from vdW-DFT Calculations", *J. Phys. Chem. C* **128**(30), 12618 (2024).
12. T. A. Garzón, M. Tabut, M. Calatayud, F. Mendizabal, and M. L. Cerón, "Exploration of the Interaction Strength at the Interface of Neutral Chalcogen Ligands and Gold Surfaces", *RSC Adv.* **16**(5), 4335 (2026).
13. D. Mandler and S. Kraus-Ophir, "Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing", *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**(7–8), 1535 (2011).
14. H. Atesci, V. Kaliginedi, J. A. Celis Gil, H. Ozawa, J. M. Thijssen, P. Broekmann, M.-a. Haga, and S. J. van der Molen, "Humidity-controlled rectification switching in ruthenium-complex molecular junctions", *Nat. Nanotechnol.* **13**(2), 117 (2017).
15. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology", *Chem. Rev.* **105**(4), 1103 (2005).
16. M. Kind and C. Wöll, "Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application", *Progress in Surface Science* **84**(7), 230 (2009).
17. L. Newton, T. Slater, N. Clark, and A. Vijayaraghavan, "Self assembled monolayers (SAMs) on metallic surfaces (gold and graphene) for electronic applications", *J. Mater. Chem. C* **1**, 376 (2013).
18. R. L. Carroll and C. B. Gorman, "The Genesis of Molecular Electronics", *Angewandte Chemie International Edition* **41**(23), 4378 (2002).
19. T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim, "Controlled Room-Temperature Positioning of Individual Molecules: Molecular Flexure and Motion", *Science* **271**(5246), 181 (1996).
20. C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, "Spin Coupling in Engineered Atomic Structures", *Science* **312**(5776), 1021 (2006).
21. S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and A. J. Heinrich, "Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets", *Science* **335**(6065), 196 (2012).
22. A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavskyuk, "Formation and properties of metallic atomic chains and wires", *Phys.-Uspekhi* **64**(7), 671 (2021).
23. G. Hu, R. Jin, and D.-e. Jiang, "Beyond the staple motif: a new order at the thiolate-gold interface", *Nanoscale* **8**, 20103 (2016).
24. O. Voznyy, J. J. Dubowski, J. T. J. Yates, and P. Maksymovych, "The Role of Gold Adatoms and Stereochemistry in Self-Assembly of Methylthiolate on

- Au(111)", J. Am. Chem. Soc. **131**(36), 12989 (2009); pMID: 19737018.
25. P. Maksymovych, O. Voznyy, D.B. Dougherty, D.C. Sorescu, and J.T. Yates, "Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(111)", Progress in Surface Science **85**(5), 206 (2010).
26. J. Gao, F. Li, G. Zhu, Z. Yang, H. Lu, H. Lin, Q. Li, Y. Li, M. Pan, and Q. Guo, "Spontaneous Breaking and Remaking of the RS-Au-SR Staple in Self-assembled Ethylthiolate/Au(111) Interface", J. Phys. Chem. C **122**(34), 19473 (2018).
27. K. Sotthewes, Ö. Kap, H. Wu, D. Thompson, J. Huskens, and H.J.W. Zandvliet, "Ordering of Air-Oxidized Decanethiols on Au(111)", J. Phys. Chem. C **122**(15), 8430 (2018); pMID: 29707099.
28. W. Azzam and L. Al-Momani, "A new striped-phase of decanethiol self-assembled monolayers on Au(111) formed at a high solution temperature", Applied Surface Science **266**, 239 (2013).
29. A. Lahouari, J.-P. Piquemal, and J. Richardi, "ReaxFF Simulations of Self-Assembled Monolayers on Silver Surfaces and Nanocrystals", J. Phys. Chem. C **128**(3), 1193 (2024).
30. E. Ito, H. Kang, D. Lee, J.B. Park, M. Hara, and J. Noh, "Spontaneous desorption and phase transitions of self-assembled alkanethiol and alicyclic thiol monolayers chemisorbed on Au(111) in ultrahigh vacuum at room temperature", J. Colloid Interface Sci. **394**, 522 (2013).
31. H. Wu, K. Sotthewes, A. Kumar, G.J. Vancso, P.M. Schön, and H.J.W. Zandvliet, "Dynamics of Decanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Studied by Time-Resolved Scanning Tunneling Microscopy", Langmuir **29**(7), 2250 (2013); pMID: 23339554.
32. M. Tsvetanova, V.J.S. Oldenkotte, M.C. Bertolino, Y. Gao, M.H. Siekman, J. Huskens, H.J.W. Zandvliet, and K. Sotthewes, "Nanoscale Work Function Contrast Induced by Decanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)", Langmuir **36**(42), 12745 (2020); pMID: 33074008.
33. D. Cornil and J. Cornil, "Work-function modification of the (111) gold surface upon deposition of self-assembled monolayers based on alkanethiol derivatives", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **189**, 32 (2013).
34. J. Gao, H. Lin, X. Qin, X. Zhang, H. Ding, Y. Wang, M. Rokni Fard, D. Kaya, G. Zhu, Q. Li, Y. Li, M. Pan, and Q. Guo, "Probing Phase Evolutions of Au-Methyl-Propyl-Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111) at the Molecular Level", J. Phys. Chem. B **122**(25), 6666 (2018); pMID: 29878779.
35. A. Cossaro, R. Mazzarello, R. Rousseau, L. Casalis, A. Verdini, A. Kohlmeier, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, M.L. Klein, and G. Scoles, "X-ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold(111)", Science **321**(5891), 943 (2008).
36. D.R. Duijnste, M. Tromp, W.R. Browne, and A. Staykov, "Mobility of thiolates on Au(111) surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys. **27**, 4892 (2025).
37. D.-e. Jiang and S. Dai, "Diffusion of the Linear CH₃S-Au-SCH₃ Complex on Au(111) from First Principles", J. Phys. Chem. C **113**(9), 3763 (2009).
38. D.-e. Jiang and S. Dai, "Cis-trans conversion of the CH₃S-Au-SCH₃ complex on Au(111), Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 8601 (2009).
39. A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S.J. Plimpton, "LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales", Comput. Phys. Commun. **271**, 108171 (2022).
40. J.R. Gissinger, I. Nikiforov, Y. Afshar, B. Waters, M.-k. Choi, D.S. Karls, A. Stukowski, W. Im, H. Heinz, A. Kohlmeier, and E.B. Tadmor, "Type Label Framework for Bonded Force Fields in LAMMPS", J. Phys. Chem. B **128**(13), 3282 (2024).
41. K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, and W.A. Goddard, "ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation", J. Phys. Chem. A **112**(5), 1040 (2008).
42. H. Aktulga, J. Fogarty, S. Pandit, and A. Grama, "Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques", Parallel Computing **38**(4-5), 245 (2012).
43. F. Cyrot-Lackmann and F. Ducastelle, "Binding Energies of Transition-Metal Atoms Adsorbed on a Transition Metal", Phys. Rev. B **4**(8), 2406 (1971).
44. F. Cleri and V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys", Phys. Rev. B **48**(1), 22 (1993).
45. T.T. Järvi, A.C.T. van Duin, K. Nordlund, and W.A. Goddard, "Development of Interatomic ReaxFF Potentials for Au-S-C-H Systems", J. Phys. Chem. A **115**(37), 10315 (2011).
46. C. Dulong, B. Madebene, S. Monti, and J. Richardi, "Optimization of a New Reactive Force Field for Silver-Based Materials", J. Chem. Theory Comput. **16**(11), 7089 (2020).
47. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, and H. Jónsson, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths", J. Chem. Phys. **113**(22), 9901 (2000).
48. G. Henkelman and H. Jónsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding

- minimum energy paths and saddle points”, *J. Chem. Phys.* **113**(22), 9978 (2000).
49. A. Syromyatnikov, “xtotdam/lammps-tools: v0.2”, doi:10.5281/zenodo.17471957, (2025).
 50. O. Tange, “GNU Parallel 20231122 (“Grindavík)”, doi:10.5281/zenodo.10199085 (2023).
 51. A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**(1), 015012 (2009).
 52. B. Nijholt, J. Weston, J. Hoofwijk, and A. Akhmerov, “python-adaptive/adaptive: version 1.5.2”, doi:10.5281/zenodo.1182437 (2026).
 53. Y. Wang, N. S. Hush, and J. R. Reimers, “Simulation of the Au(111)–($22 \times \sqrt{3}$) surface reconstruction”, *Phys. Rev. B* **75**, 233416 (2007).
 54. S. Y. Kim, I.-H. Lee, and S. Jun, “Transition-pathway models of atomic diffusion on fcc metal surfaces. I. Flat surfaces”, *Phys. Rev. B* **76**, 245407 (2007).
 55. H. Bulou and C. Massobrio, “Mechanisms of exchange diffusion on fcc(111) transition metal surfaces”, *Phys. Rev. B* **72**, 205427 (2005).
 56. C. Ratsch, A. P. Seitsonen, and M. Scheffler, “Strain dependence of surface diffusion: Ag on Ag(111) and Pt(111)”, *Phys. Rev. B* **55**, 6750 (1997).
 57. F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno, and E. M. Patrito, “Density Functional Theory Study of the Adsorption of Alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the Low and High Coverage Regimes”, *J. Phys. Chem. B* **109**(46), 21737 (2005).
 58. E. Ventura-Macias, P. M. Martinez, R. Pérez, and J. G. Vilhena, “Quantum Mechanical Derived (VdW-DFT) Transferable Lennard–Jones and Morse Potentials to Model Cysteine and Alkanethiol Adsorption on Au(111)”, *Adv. Mater. Interfaces* **11**(30), 2400369 (2024).
 59. A. Franke and E. Pehlke, “Adsorption and diffusion of SCH₃ radicals and Au(SCH₃)₂ complexes on the unreconstructed Au(111) surface in the submonolayer coverage regime”, *Phys. Rev. B* **79**, 235441 (2009).
 60. P. Maksymovych, D. C. Sorescu, and J. T. Yates, “Methanethiolate Adsorption Site on Au(111): A Combined STM/DFT Study at the Single-Molecule Level”, *J. Phys. Chem. B* **110**(42), 21161 (2006).
 61. J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, “Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects”, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).