

分子動力学シミュレーションで吸着単分子膜を探る

これまでの熱学レポートで何度か報告しましたが、我々は固体表面に分子が物理吸着した単分子膜について、その相挙動や構造、ダイナミクスを調べてきました。それは、熱容量測定や回折実験、中性子散乱実験など実験的な手法を用いたものです。しかし研究を進めて行くうちに、ある種の知見はこれらの実験的手法では得にくいことが分かりました。単分子膜の表面に垂直な方向のダイナミクスはそのひとつです。そこで、実験と相補的な役割を果たす手段として、分子動力学シミュレーションを加えることにしました。

分子動力学シミュレーションにも様々な構成や手法があります。ここでは粒子数、体積、温度を一定とする系を構築しました。温度一定を実現する方法にもまたいくつかの方法が考案されていますが、ここでは系の外部に熱浴をもうけ、その熱浴とのエネルギーのやりとりを許すことによってカノニカルアンサンブルを実現する能勢法を用いました。系の二次元面内には周期境界条件を課しました。つまり、基本セルの大きさは限られているのですが、見かけ上無限に広いグラファイト表面に吸着した単分子膜を扱うことになります。その基本セルの大きさは、 $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 程度としました。これは、我々の実験で実際に均一な二次元固体が得られる広さ（回折実験で得られます）に相当します。原子間に働く力を表現するにはDREIDINGポテンシャルを用い、それはある距離（たとえば 1.3 nm ）以遠には及ばないとしました。計算時間の短縮のため、ポテンシャルの格子和をとって基板グラファイトを表現する方法（Steeleの方法）もありますが、ここではグラファイト自身のダイナミクスもシミュレーションに取り込むべきと考え、計算対象に含めました。実際には何枚かのグラファイトシートを設定し、その最下層に無限大の質量を与えることによって、グラファイト内部のバルク状態を表現することにしました。計算アルゴリズムには予測子-修正子のGear法を用いました。

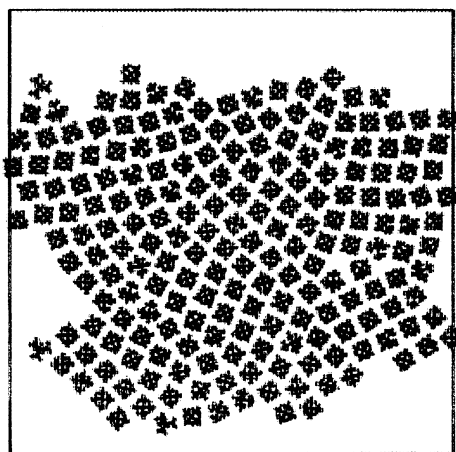


Fig. 1. A snapshot of the tetramethylsilane monolayer adsorbed on graphite surface obtained at 40 K by MD simulation. It shows a two-dimensional solid. Notice that the "dipod-down" orientation is realized.

グラファイト表面に吸着したテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) 単分子膜を例に、得られた結果をいくつか紹介しましょう。この系では初期配置として、203個の分子を 0.7 nm の等間隔で六方晶構造に置きました。3枚のグラファイトシートを含め系の全原子数は15259個です。Fig. 1は、40 Kにおけるシミュレーションの、計算開始後150 psのスナップショットです。二次元の島状構造が形成されているのが分かります。またほとんど全ての分子が二本脚の分子配向をとっている様子が分かります。

一般に、速度の自己相関関数をフーリエ変換すると振動のスペクトルが得られます。分子の重心の面内および垂直方向の並進の速度を取り出して振動の様子を調べたものがFig. 2です。X軸、Y軸は面内、Z軸は表面に垂直にとっています。このような振動スペクトルは実験的には、非弾性中性子散乱実験によって直接的に、熱容量の解析によって間接的に調べることができ、実際、Fig. 2の結果はこれら実験結果とよく対応していることが分かっています。Fig. 3

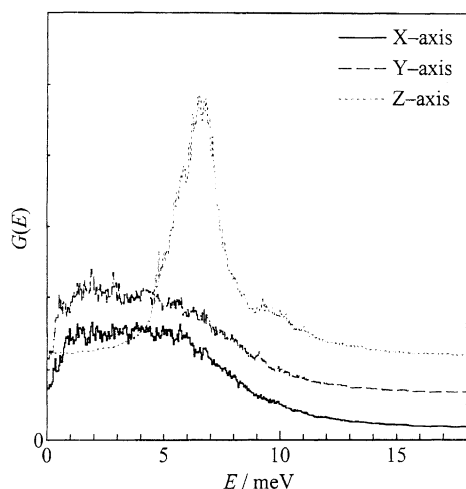


Fig. 2. Vibrational density of states of the tetramethylsilane molecules adsorbed on graphite. The results are shifted upward for clarity. Note that the out-of-plane mode shows a peak.

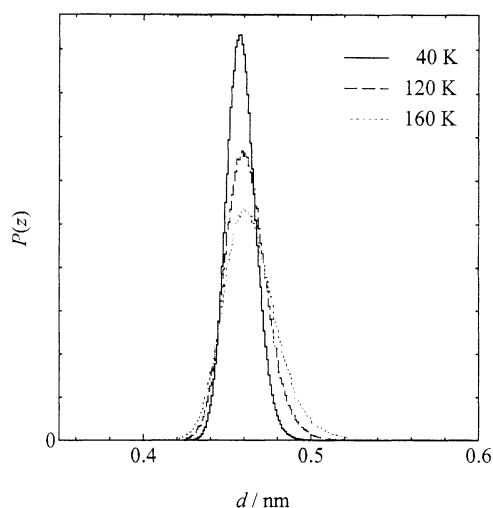


Fig. 3. The location of the adsorbed molecules from the surface for the tetramethylsilane monolayer adsorbed on graphite. The distribution fairly depends on the temperature.

は、分子の重心位置の表面からの距離の分布を表したものです。温度が上昇するにつれ、重心位置が表面から離れていく様子が分かります。実験的に得がたいこのような情報は非常に貴重なものです。

このように、実験手法と相補的な関係を保ちながら、様々な系に分子動力学シミュレーションを適用することによって、吸着単分子膜特有の挙動を解明したいと考えています。

(崎里直己, 竹井秀夫, 稲葉章)

発表

加藤光彰, 稲葉章, 松尾隆祐, 紙谷希, 竹内宗孝, 分子構造総合討論会 (大阪), 4pA27(1999).
崎里直己, 稲葉章, 松尾隆祐, 紙谷希, 竹内宗孝, 分子構造総合討論会 (大阪), 4pA28(1999).
竹井秀夫, 稲葉章, 松尾隆祐, 紙谷希, 竹内宗孝, 第35回熱測定討論会 (東京), P34(1999).
稲葉章, 紙谷希, 竹内宗孝, 第35回熱測定討論会 (東京), P35(1999)

Investigation of the Adsorbed Monolayers by Molecular Dynamics Simulation

An MD simulation study is presented for the tetramethylsilane monolayer adsorbed on the surface of graphite. A two-dimensional solid is formed, where most of the adsorbed molecules show dipole-orientation. Some of the results, such as those obtained for the vibrational density of states, are found to be complementary for the experimental evidences.

(by N. Sakisato, H. Takei & A. Inaba)