

グラファイト表面に吸着した平面分子の振動状態

昨年の阪大化学熱学レポート No. 20, p. 54 (1999) で報告した通り, 単分子膜を研究するわれわれの手法に分子動力学シミュレーションが加わりました. これまで行ってきた熱容量測定や回折実験, 中性子散乱実験などでは得にくい情報を補って, さらに新たな知見が得られることが期待されます. 今回はベンゼン, ナフタレンなどの平面分子の振動状態について, グラファイト表面に垂直な方向のダイナミクスに興味深い特徴が見られましたので報告いたします.

まず, ベンゼン単分子膜の 25 K 以下での低温熱容量を解析することによってすでに得られている知見を示します. このような極低温ですでに励起されていると思われるベンゼン分子全体の運動の自由度 ($6N$) のうち $2N$ を二次元格子振動に, N を単分子膜の表面に対して垂直な振動に, $3N$ を分子全体の回転的振動に割り当て, 二次元格子振動には二次元のデバイモデル, 分子の縦振動と回転的振動にはアインシュタインモデルを用いて最小自乗フィッティングを試みました. しかし分子の縦振動と回転的振動の特性温度が近すぎるためか, うまく収束しませんでした. そこで自由度 $4N$ のアインシュタインモデルでフィッティングを行った結果,

二次元格子振動 ($2N$) の特性温度として 111 K (9.6 meV), 分子の縦振動と分子全体の回転的振動 ($4N$) の特性温度として 50 K (4.3 meV) が得られました (Fig. 1).

分子動力学シミュレーションの詳細は阪大化学熱学レポート No. 20, p. 54 (1999) に記しておきました. ベンゼン単分子膜の系では, 初期配置として $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ の 3 枚のグラファイトシート (最下層は固定) 上に分子間距離を 0.72 nm として 203 個のベンゼン分子を六方晶構造に置きました. グラファイトを含め系の全原子数は 14244 個です. そこで, 50 K において 260 ps のあいだ計算を行ったところ, 二次元の島状構造が形成されました. 計算開始後 50 ps で系がほぼ平衡に達したと思われるので, その後のデータを以下の解析に用いました. 振動スペクトルは速度の自己相関関数をフーリエ変換することで得られるので, それを分子の重心の表面に垂直な方向について求めたのが Fig. 2 です. ベンゼン単分子膜とともに, 表面の第 1 層のグラファイトシートの振動スペクトルも合せて載せてあります. いずれにも 5 meV に鋭いピークが見られます. このような

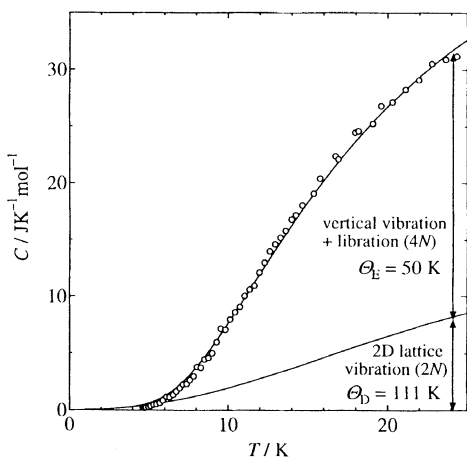


Fig. 1. Breakdown of the heat capacity obtained for 0.8 monolayer of benzene.

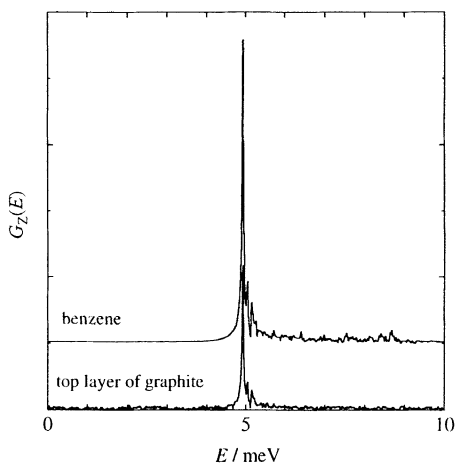


Fig. 2. Vibrational density of states perpendicular to the surface for benzene / graphite at 50 K obtained from MD simulation.

特徴はナフタレン、アントラセンの計算でも見られました。しかし、平面構造を持たない分子（例えばシクロヘキサンなど）を吸着させた場合には、この鋭いピークはぼやけてしまいます。5 meV のピークはグラファイトのみのシミュレーションでも見られ、グラファイトの層間隔 (0.345 nm) に近い位置 (0.342 nm) に吸着し、同じような面密度をもつ単分子膜に特有な現象と考えられます。

分子の振動状態については中性子の非弾性散乱で直接観測することができます。高エネルギー加速器研究機構の LAM-40 分光器を用いて測定しました。散乱ベクトル Q がグラファイト表面に垂直になるように試料をセットして得られた結果を Fig. 3 に示します。装置の Q 分解能がさほどよくなく、グラファイトの配向度が完全でないため、面内の振動が混ざって見えています。4 meV のピークが縦振動によるものと思われま。

吸着単分子膜の縦振動は固体表面のダイナミクスの影響を直接受けており、ここで取り上げた平面分子の場合はそれが特異な形で表面化した代表例といえるでしょう。

(竹井秀夫, 稲葉 章)

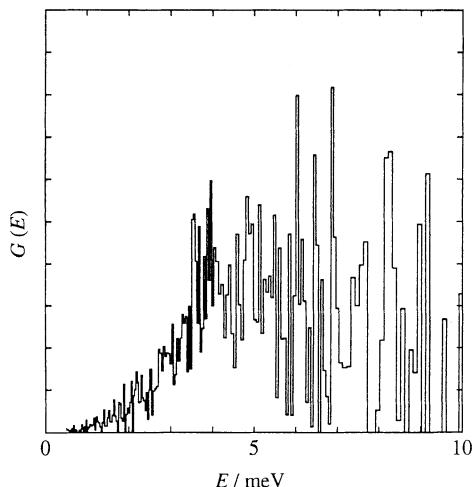


Fig. 3. Vibrational density of states perpendicular to the surface for benzene / graphite at 20 K obtained from neutron scattering on LAM-40.

発表

竹井秀夫, 稲葉章, 松尾隆祐, 第 36 回熱測定討論会 (大阪), P40 (2000).

Vibrational States of the Monolayers of Some Planer Molecules Adsorbed on Graphite

An MD simulation study has been performed for the monolayers of benzene and its homologous molecules adsorbed on the surface of graphite, with special attention focused on the vibrations perpendicular to the surface. It is found that the adsorbed monolayer has a mode at 5 meV which is exactly the same as that of the graphite underneath. The results are compared with those obtained from neutron scattering and calorimetry.

(by H. Takei & A. Inaba)