

## 分子動力学シミュレーションで多分子層吸着膜を探る

固体表面に分子が一層だけ吸着した単分子膜を研究する上で、熱容量測定をはじめとする実験的研究に加え、分子動力学シミュレーションを研究手法のひとつとして取り入れたことは昨年の熱学レポート [No. 20, p. 54 (1990)] で報告しました。そこでは、グラファイト表面に吸着したテトラメチルシラン( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )の単分子膜について紹介しました。この系については単分子膜容量以上の吸着層についても実験的研究を行っており、次のような興味深い挙動が見いだされています。Fig. 1 は熱容量測定から得られたこの系の相図です。被覆率 1 以下では、106 K に分子配向の乱れを伴う固相間の転移が存在し、146 K で二次元液体へと融解するわけですが、一方で被覆率 1 以上でも、均一な相としての挙動が見られ、相転移や融解が見いだされているというわけです。このことはバルク固体でも単分子膜でもない、ある種の均一な二層膜の存在を示唆しています。一方、直鎖アルカン等では、バルク固体が融解した後も固液界面で単分子膜が固体として残るといった興味深い現象

が明らかにされています [熱学レポート No. 19, p. 68 (1998) および No. 20, p. 56 (1999)]. このような系についても分子動力学シミュレーションで調べようというわけです。ここでは、テトラメチルシラン二層膜についての結果を紹介しましょう。

われわれの目的には、粒子数、体積、温度を一定 (カノニカルアンサンブル) とするシミュレーションが適しています。ここでは、温度を一定に保つ方法として能勢法を採用しています。二次元面内には周期境界条件を課し、これによって無限に広がる吸着表面を表現しました。その基本セルには、吸着基板として  $10.0 \times 10.2 \text{ nm}^2$  のグラファイトシート 3 枚と 392 個のテトラメチルシラン分子が含まれています (全原子数は 18472 個)。これは、実験的に得られた被覆率 1.4 に相当する吸着量です。分子間距離が 0.7 nm の六方晶構造をもつ単分子膜 2 枚で二層膜をつくり、それを初期配置としました。原子間に働く力には DREIDING ポテンシャルを用いました。計算アルゴリズムとして Gear の予測子-修正子法を用い、計算のタイムステップ (数値積分の時間区間単位) を 0.5 fs として計

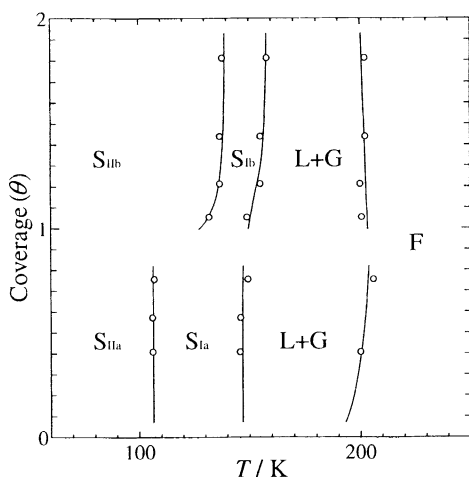


Fig. 1. Phase diagram of tetramethylsilane monolayers adsorbed on graphite surface obtained from calorimetry. Note that the phase transition and 2D melting exists at a coverage beyond one.

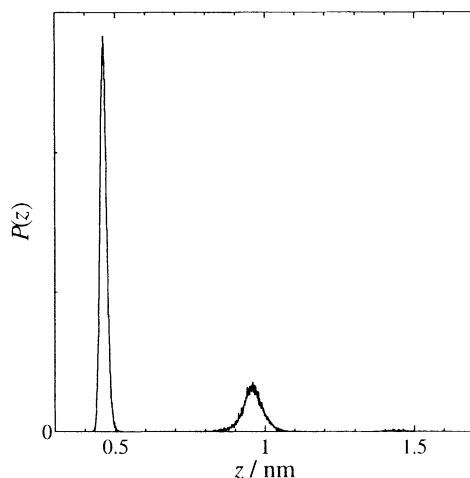


Fig. 2. The location of the adsorbed molecules on the graphite surface at 120 K.

算を行いました。

分子動力学シミュレーションでは、系が十分に平衡に達しているかどうかを見極める必要があります。以下に示す結果では 300 ps の計算データの内、系の内部エネルギーや吸着分子の運動エネルギーがほぼ一定になった 250 ps 以降のデータに注目しました。Fig. 2 は二層膜の 120 K におけるシミュレーションの結果について、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。ごく少数の分子（実際には 3 個）が三層目に存在しています。スナップショットからは、ここでの二層目も島状構造として再現される様子が分かりました。そこで二層膜で実現している構造を調べるために、シミュレーションで得られた全原子の座標を用いて、面内の二次元 X 線回折パターンを計算したものが Fig. 3 です。二層膜の一層目と二層目では構造が似ていることが分かります。Fig. 3 には比較のために、テトラメチルシラン単分子膜（被覆率 0.72）のシミュレーションで得られた 40, 120 K における回折パターンも載せてあります。これらの温度は、実験的には単分子膜のそれぞれ低温相、高温相に相当します。この結果から、二層膜では単分子膜の低温相とも高温相とも異なる構造を実現していることが分かります。

実験的に得にくいこのような知見やダイナミクスが分子動力学シミュレーションによって得られれば、吸着単分子膜の理解に大きな助けになるでしょう。固液界面で発生する単分子膜についても、シミュレーションによって詳細な知

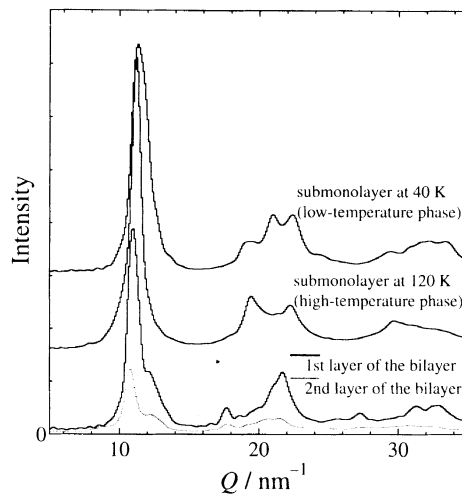


Fig. 3. X-ray diffraction patterns calculated for each layer of the tetramethylsilane bilayer adsorbed on graphite. The patterns obtained from the high-temperature and low-temperature phases of the tetramethylsilane submonolayer are also plotted for comparison. Each layer of the bilayer seems to be similar in structure but is different from either the high-temperature phase of the submonolayer or the low-temperature phase.

見が得られると考えています。

(崎里直己, 稲葉 章)

#### 発表

崎里直己, 稲葉章, 松尾隆祐, 第 36 回熱測定  
討論会 (大阪), P39 (2000).

## Investigation of Adsorbed Multilayers by Molecular Dynamics Simulation

An MD simulation study is presented for the multilayer of tetramethylsilane adsorbed on the surface of graphite. A bilayer is found to be formed, where the second layer forms a two-dimensional solid as the first layer does. The X-ray diffraction patterns calculated for each layer demonstrate that the structure is similar between the two layers but is different from that of either the high-temperature phase of the submonolayer or the low-temperature phase.  
(by N. Sakisato & A. Inaba)