

分子動力学シミュレーションで見たペンタセン臨界核の挙動

Behavior of Critical Nuclei of Pentacene Observed by Molecular Dynamics Simulations

○池田 進 (東北大 WPI-AIMR)

°Susumu Ikeda (WPI-AIMR, Tohoku Univ.)

E-mail: susumu.ikeda.c3@tohoku.ac.jp

棒状の有機半導体分子が多数集合した薄膜中では、分子が基板表面に対して立った状態で配列することが多い。このような薄膜形成過程における分子の普遍的な集団挙動は、熱力学および速度論の立場から説明可能であるが [1]、分子堆積の最初期において、孤立状態にある分子は基板表面に寝て吸着したほうが安定であると考えられ、分子がいつどのようにして立つのか、という動的メカニズムに関して議論の余地を残している。講演者は、このような動的過程を分子動力学 (MD) シミュレーションで再現し理解することを目標として研究を進めているが、分子が寝た状態から立った状態に移行する瞬間を MD シミュレーションでとらえることは難しく、現状では、分子が立っている状態を初期条件として (立った分子によって構成されるクラスターが基板表面上にある確率をもって出現すると仮定して)、立った分子からなるクラスターの安定性を MD シミュレーションで調べ、核生成に関する知見を得る研究手法をとっている。これまでに本学会の講演会[2]や学術雑誌[3]において発表してきたように、分子数が多くなるほど立った状態が安定となり、その安定化したクラスターが更に分子を取り込んで、より大きなクラスター (すなわち立った分子からなる薄膜) へと成長できることがわかってきた。

同様の手法により、10個の立ったペンタセン分子からなるクラスターの安定性を調べたところ、時には立った状態を維持し、また時には横転し基板上に寝てしまう挙動が見られたことから、ペンタセンの臨界核が10分子程度であると推測した[3]。但し、シミュレーションの回数も少なく、核生成のような確率論的現象を扱うには必ずしも十分と言えなかったため、追加のシミュレーションを行った[4]。今回はこの結果に関して更に考察を深め発表する。追加分を含む6回の MD シミュレーションにおいて見られた10分子クラスターの挙動は、①立った状態を維持 (分子が補充されれば取り込んで成長し更に安定化)、②分裂せずに横転、③分裂して横転、の3パターンに分類できることがわかった。Fig. 1 に古典的核生成理論に基づく自由エネルギー曲線の一例を示すが、上記3パターンは、自由エネルギー曲線の極大点に偶然位置したクラスターが、エネルギー的安定化を図るために①、②、③の矢印の方向に確率論的に状態変化したものと理解される。

分子線蒸着実験で得られたアイランド形成密度等の測定結果をスケーリングの理論を用いて解析し、ペンタセンの臨界核の大きさを4分子程度 (あるいはそれ以下) と見積もった報告が複数なされているが[5]、立った分子からなる薄膜は立った分子からなる臨界核が成長したものであるという仮説を設ければ、ペンタセンの臨界核の大きさは10分子程度になるものと考察される[6]。

参考文献: [1] 例えば、有機エレクトロニクスにおける分子配向技術 (シーエムシー出版) 第2章「分子配向技術と光・電子物性 (久保野敦史著)」(2007). [2] 第66回応用物理学会春季学術講演会, 11a-M111-6 (2019). [3] Appl. Phys. Express **13**, 015508 (2020) DOI: 10.7567/1882-0786/ab5c44 [4] 第67回応用物理学会春季学術講演会, 12p-A404-7 (2020) (講演会は中止となったが発表は成立). [5] 例えば, Y. Wu et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 076601 (2007). [6] Jpn. J. Appl. Phys. に投稿中.

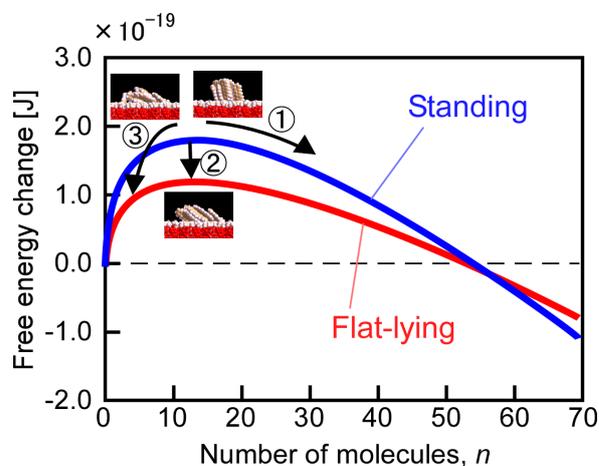


Fig. 1 Free energy change associated with nucleation as a function of the number of molecules calculated under a certain condition which can be referred to [3].