

分子動力学シミュレーションを用いたペンタセンの臨界核に関する考察

Investigation of Critical Nuclei of Pentacene using 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、これまでのところ、寝た状態から立った状態に移行する瞬間をとらえることには成功しておらず、MD シミュレーションで解決可能な個別課題を試行錯誤により見出しながら、核形成、薄膜成長の全体像解明に資する知見の集積をしている状況にある。

本学会における前回の講演[2]では、基板上で立ったペンタセン分子からなるクラスターの安定性に関して MD シミュレーションを用いて解析し、ある程度の分子数に達すると分子が立った状態を安定的に維持できること、また、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 (立った分子からなる薄膜) へと成長できることを報告した。但しその予稿には、立った状態にあるペンタセンが 30 分子 (疎水性基板を使用した場合) 程度以上集まると安定化することを記したが、その後、更に詳細に MD シミュレーションを進めることにより、臨界核と呼べるクラスターはもう少し小さく、10 分子程度であることがわかってきた[3]。Fig. 1 に分子が立った状態を初期構造としてその安定性を調べたペンタセン 10 分子クラスターの MD シミュレーション結果を示すが、(1) 約 100 ps の間、立った状態を維持したもの (分子が補充されれば取り込んで成長できる)、(2) 分裂して横転したもの、(3) ヘリンボーン構造を保ちつつも横転した (寝た) もの、の 3 パターンが観察された。Fig. 2 は古典的核形成理論 (クラスターの表面積増加によるエネルギー不利と体積増加によるエネルギー利得の拮抗) に基づく自由エネルギー曲線の一部を示すが、曲線の極大点近傍にある分子クラスターの前途には、①成長し安定化、②分裂して横転、③分裂せず横転の大別して 3 つの選択肢があり、Fig. 1 のシミュレーション結果は、臨界核がもつ確率的挙動を比較的よく再現していると考えられる。

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

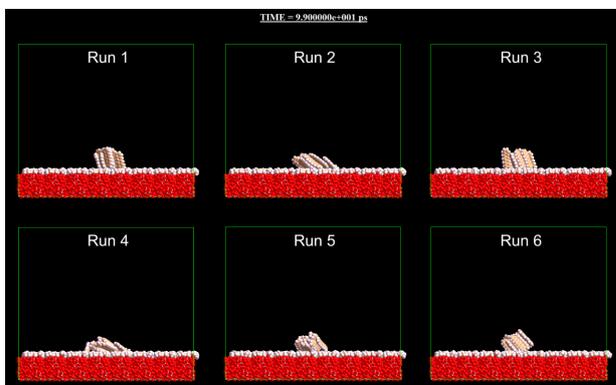


Fig. 1 Some results of MD simulations investigating the stability of a cluster comprising ten standing pentacene molecules (snapshots at 99 ps) on the surface modified by trimethylsilyloxy group showing hydrophobic nature.

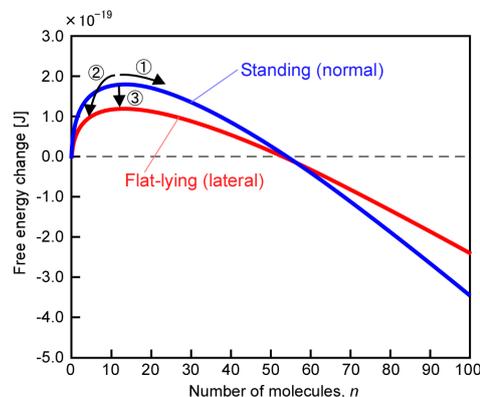


Fig. 2 Free energy curves for nucleation as a function of the number of molecules calculated under a certain condition which can be referred to [3].