

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：56401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870813

研究課題名(和文) SAM界面での気体分子散乱機構の学理究明と散乱モデルの構築

研究課題名(英文) Investigation of the scattering mechanism of gas molecules on SAM interfaces and modeling of scattering behavior

研究代表者

武内 秀樹 (Takeuchi, Hideki)

高知工業高等専門学校・ソーシャルデザイン工学科・准教授

研究者番号：30435474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化単分子膜(SAM)表面における気体分子の散乱特性を明らかにするために、分子動力学シミュレーションによる解析を行い、気体分子の入射エネルギーや入射角の違いによるSAM表面での気体分子の物理吸着確率、散乱角度分布、流束強度分布、運動量やエネルギー交換の度合いを表す運動量適応係数やエネルギー適応係数への影響を調査した。気体分子の入射条件によってSAM表面での散乱特性が大きく変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The scattering characteristics of gas molecules on self-assembled monolayer (SAM) surfaces were investigated by using molecular dynamics simulation. The trapping probability, the angular distribution, the angular scattering distribution and the partial accommodation coefficients of tangential momentum and energy for the gas molecule on the SAM surface were obtained for various incident energies and angles of the gas molecule. It was clarified that the scattering characteristics on the SAM surface are affected by the incident conditions of the gas molecule.

研究分野：分子流体力学

キーワード：自己組織化単分子膜 SAM 分子動力学 Gas-Surface Interaction 適応係数 分子気体力学 希薄気体 境界条件

1. 研究開始当初の背景

自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) は、分子の自己組織化作用により固体表面に形成される秩序性の高い (炭化水素鎖が規則的に配列する) 分子膜であり、表面物理化学の分野で活発に研究され、近年、詳細な SAM の構造や特性を解明する分子シミュレーションによる研究も加わり、現在でも SAM を構成する分子や基盤となる固体表面について様々なものが提案され、新たな機能性を有する SAM の研究報告が数多くなされている。

一方で SAM 界面が持つ特性をマイクロ・ナノデバイス、バイオセンサー、分離膜に応用する試みも盛んであるが、これらのデバイスの気体への利用に対しては、大気圧下においても代表長さが数十 nm 程度になるため、分子同士の衝突が十分起きる前に境界へと達し、場の関数による連続体近似を用いた Navier-Stokes 方程式による記述が困難となり、Boltzmann 方程式を基礎とする原子・分子の流れとして取り扱う必要性がでてくる。このようなクヌッセン数が小さくない熱流動場では、気体分子は他の気体分子よりも界面と数多く衝突が起るため、流れ場が界面での気体分子散乱特性に強く依存し、その把握が熱流動場の理解に極めて重要となる。

固体表面での気体分子の挙動については、希薄気体力学の分野で様々な固体 - 気体の組合せについて実験的・解析的に評価が行われているものの SAM 界面のような表面に分子を付与することで、表面特性を柔軟に変化させることのできる高機能性修飾界面を対象とした気体分子散乱への影響を明らかにする研究はあまり行われておらず、SAM 界面構造の違いによる気体分子散乱メカニズムを数値シミュレーションによって明らかにし、気体との運動量交換やエネルギー交換の度合いの知見を得ることは、SAM 界面を有するマイクロ・ナノスケールの熱流動場の理解において非常に重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、SAM 構造界面に対し、雰囲気ガスの分子散乱挙動を分子動力学解析により解明し、気体分子と SAM 界面との干渉における気体分子散乱特性に与える影響・要因やその散乱メカニズムを基礎的レベルで明らかにし、統一的な知見を得ることを目的としている。

SAM 界面の配向や構造の違い、気体 - SAM 界面の分子間ポテンシャルの違いによる気体分子の散乱挙動の関連性・独立性を精査し、運動量交換やエネルギー交換の度合いを表すマクロな物理量を求め、SAM 膜の界面構造に対して重要な因子を評価し、SAM 界面構造の効果を吟味した気体分子散乱モデルの構築に取り組み、定式化を目指すことを目的とし研究を推進した。

3. 研究の方法

本研究では、SAM 界面として最も典型的な遷移金属表面に単純な炭化水素鎖により構成される直鎖アルカンチオールを吸着させた系を採用し、具体的には、分子動力学解析を行うために SAM 表面モデルには、金 (Au) 原子の固体表面 (111) 面上にチオール分子であるエタンチオール (ethanethiol, C₂H₅-SH) を吸着させた系と、プロパンチオール (1-propanethiol, C₃H₇-SH) を吸着させた系の 2 種類の表面モデルを作成し、金表面におけるアルカンチオールの吸着状態についての評価を行った。図 1 に金表面上にプロパンチオール分子を吸着させた SAM 表面モデルを示す。

構築した SAM 表面の妥当性を確認後、気体分子として単原子分子気体のアルゴン分子を用いて、気体分子散乱特性の解析を行う。具体的には、入射エネルギーや入射角の違いによる気体分子の散乱挙動への影響を明らかにするために、アルゴン分子の物理吸着確率、散乱角度分布、流束強度分布や適応係数などの気体分子散乱特性について調査を行った。また、分子間ポテンシャルパラメータの気体分子散乱特性への影響についても評価を行った。

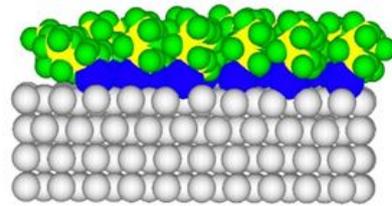


図 1 SAM 表面モデル

4. 研究成果

チオール分子を金固体表面に 30 個吸着させた時の吸着構造について、エタンチオール (C₂系) とプロパンチオール (C₃系) の 2 種類の解析を行い、金固体表面上での SAM の傾き角および吸着位置を調査した。ここで SAM 分子の傾き角は、固体表面の法線ベクトルと SAM 分子の炭化水素鎖の分子軸が成す角として定義する。エタンチオール (C₂系)、プロパンチオール (C₃系) に対する SAM 分子の傾き角の頻度分布を求め、C₂系、C₃系ともに傾き角は、広い角度分布を有しており、ピーク値は約 30° 付近にあることが確認でき、類似の分子動力学解析や実験による研究結果と比較的近い値が得られている。

この SAM 表面に対して、気体分子にアルゴン分子を用い、入射エネルギー E_{in} を、0.2 ~ 1eV まで 0.2eV 刻みで変化させ、また SAM 表面の法線ベクトルに対して入射角度 θ_{in} を定義し、 $\theta_{in}=30^\circ, 60^\circ$ の場合について、気体分子散乱特性の分子動力学シミュレーション

を実施した．ここで，入射位置は，固体表面に平行方向に対してはランダムに与え，垂直方向はSAM表面から十分離れた位置とした．計算の時間ステップは1.69fsとし，10,000ステップまで解析を行った．アルゴン分子のSAM表面での散乱過程において，吸着・反射の判別として，10,000ステップ後，入射した位置まで戻ってきたものを反射したものとみなし，それ以外は物理吸着したものとして考えている．図2にアルゴン気体分子のSAM表面への物理吸着確率を示す．物理吸着確率は，入射エネルギーが小さい時には，入射角の影響は小さくほとんどの気体分子が物理吸着していることが確認できる．また，入射エネルギーと吸着確率に比較的良好な相関関係が得られており，アルゴン分子の入射エネルギーの増加とともに，吸着確率は減少していることがわかる．

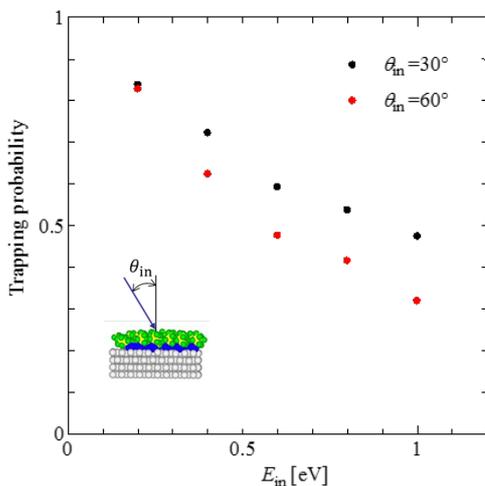


図2 気体分子の物理吸着確率

気体分子の入射エネルギー $E_{in}=1\text{eV}$ における各入射角度 θ_{in} での散乱角度分布を図3に示す．反射分子の散乱角度分布は広い角度分布を持ち，入射角度が比較的大きい $\theta_{in}=60^\circ$ の場合は入射角度に近い角度で反射している割合が多く，入射角度が小さい $\theta_{in}=30^\circ$ の場合では，Cosine分布に近い分布が得られている．非鏡面反射分子数の増加は複雑なSAM表面の状態によってもたらされ，散乱パターンに大きく影響しているものと示唆される．また，入射角度 θ_{in} が小さくなるにつれて，全体として小さい散乱角度を示す分子数が増えていることが確認できる．

図4は，アルゴン気体分子の入射エネルギー $E_{in}=1\text{eV}$ で入射したときの入射角度 $\theta_{in}=60^\circ$ の場合の各反射角度 θ_{out} における流束強度分布を極座標系で示している．図中の四角形は方位角 $\phi_a=0\sim 30^\circ$ ，丸印は $\phi_a=30\sim 60^\circ$ ，三角形は $\phi_a=60\sim 90^\circ$ の範囲で反射した気体分子の流束強度分布である．なお，比較のためにCosine分布を点線で表している． $\theta_{in}=60^\circ$ では鏡面反射方向に飛び出している気体分子が比較的

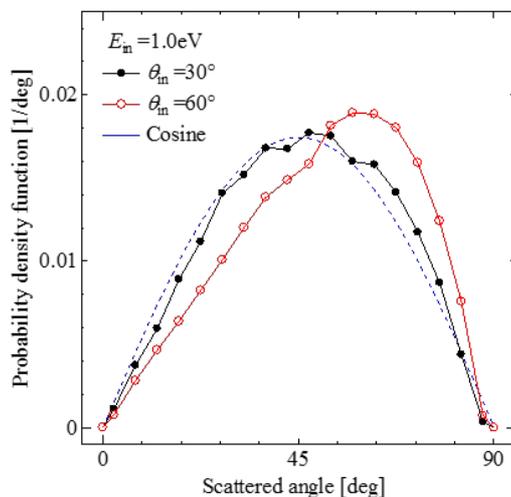


図3 反射分子の散乱角度分布

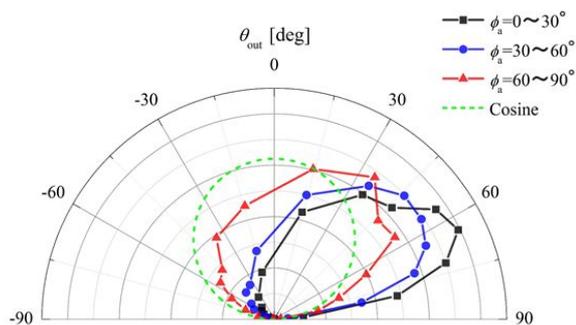


図4 反射分子の流束強度分布

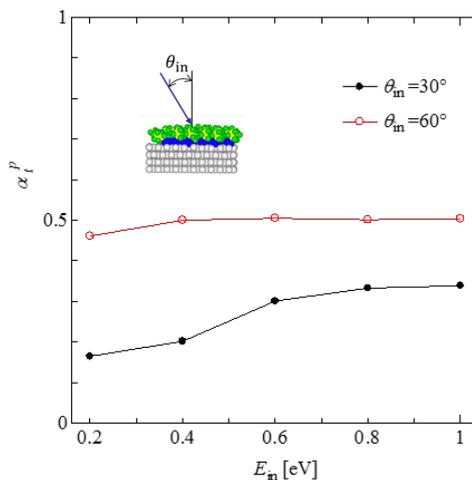


図5 接線方向運動量適応係数

多くなり葉状分布になっていることが確認できる．また，入射角度 $\theta_{in}=30^\circ$ では方位角 ϕ_a が大きくなるにつれて鏡面反射成分が減少し，Cosine分布に近い結果が得られている．

次に，ある入射角および入射エネルギーに対する接線方向運動量適応係数，エネルギー適応係数を求めた．図5は，各入射エネルギーに対する接線方向運動量適応係数の結果

を示す.エネルギー適応係数とともに,各適応係数は,気体分子の入射エネルギーに比べて,入射角に大きく依存することが明らかになった.また,気体分子とSAM表面との分子間ポテンシャルパラメータを変化させた際にも同様の傾向が得られた.これらの重要な知見を基礎として,気体分子散乱モデルの構築を継続している.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Hideki Takeuchi, Scattering properties of gas molecules on self-assembled monolayers using molecular dynamics simulation, AIP Conf. Proc. 査読有, 1786, 2016, 100006.
DOI: 10.1063/1.4967617

[学会発表](計6件)

武内 秀樹, SAM 界面における気体分子散乱特性の分子動学的研究, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016 年 9 月 14 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

Hideki Takeuchi, Scattering properties of gas molecules on self-assembled monolayers using molecular dynamics simulation, 30th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, 2016 年 7 月 13 日, Victoria (Canada)

岡本 祥秀, 武内 秀樹, 自己組織化単分子膜における気体分子散乱挙動の分子動学的解析, 日本機械学会中国四国支部第 54 期総会・講演会, 2016 年 3 月 9 日, 愛媛大学工学部(愛媛県松山市)

岡本 祥秀, 武内 秀樹, 自己組織化単分子膜における気体分子の散乱特性, 第 29 回数値流体力学シンポジウム講演論文集, 2015 年 12 月 16 日, 九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市)

Hideki Takeuchi, Molecular dynamics analysis of reflected gas molecules on self-assembled monolayers, 68th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, 2015 年 11 月 23 日, Boston (USA)

岡本 祥秀, 武内 秀樹, 金表面でのアルカンチオール分子の分子動力学解析, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015 年 9 月 14 日, 北海道大学工学部(北海道札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武内 秀樹 (TAKEUCHI, Hideki)

高知工業高等専門学校・ソーシャルデザイン工学科・准教授

研究者番号: 30435474