

フラーレン単結晶電極の電位に依存した 界面イオン液体の局所構造と運動性のMD計算による解析

¹ 阪大院基礎工, ² 阪大院工

○佐藤大輝¹, 宮本洋雄¹, 田邊一郎¹, 稲垣耕司², 森川良忠², 福井賢一¹

Potential-dependent local structure and dynamics of interfacial ionic liquids on fullerene electrode analyzed by molecular dynamics simulation

○Taiki Sato¹, Hiroo Miyamoto¹, Ichiro Tanabe¹, Koji Inagaki², Yoshitada Morikawa²,
Ken-ichi Fukui¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】 Ionic liquids are expected to be applied to the electric double layer-organic field effect transistor as electrolytes. But their behavior on organic semiconductor electrode surfaces have not been fully understood. In this study, we evaluated local structure and dynamics of an interfacial ionic liquid (BMIM-TFSI) on the fullerene (C₆₀(111)) electrode by molecular dynamics simulation. It was found that nonpolar butyl ligand of the BMIM cation in the 1st layer ($z \leq 6 \text{ \AA}$) is localized at the hollow sites surrounded by three C₆₀ molecules, independent of potential. At positive potential, cation and anion mainly occupy the atop site and the hollow site, respectively, and they are exchanged at negative potential. Resident time of each ion by changing the polarity was also evaluated by autocorrelation functions.

【背景】 イオン液体を用いた電気二重層有機電界効果トランジスタは従来の 1/100 程度の動作電圧を実現した^[1]ことで注目されている。これはイオン液体と有機半導体電極の界面に形成される電気二重層が効率的にキャリアを界面に蓄積させることに由来するが、電気二重層領域におけるイオン液体の挙動に関する微視的な理解は未だ十分でない。そこで本研究では、分子動力学(MD)法を用いてイオン液体(BMIM-TFSI)と代表的な n 型半導体であるフラーレンの界面を再現し、電位に依存した界面イオン液体の局所構造および運動性の変化を評価した。

【実験方法】 800 イオン対の BMIM-TFSI^[2,3]を C₆₀ 単結晶電極^[4]上に配置したユニットセル(6.8×7.0×20.0 nm³)を設計した。電圧印加状態を再現するために電極最表面層の C₆₀ 分子の全ての炭素原子に均一に電荷(±3.3, ±2.3, ±1.3, 0.0 μC cm⁻²)を割り当て、これに応じた数だけイオンを抜き取ることでセルの中性を保った。Poisson 方程式に基づいて電極電位を評価し、PZC (potential of zero charge)に対して+1.10 V から-0.97 V までの電位範囲で実験を行った。いずれの系も周期境界条件、NVT 条件下、350 K において 12.5 ns の平衡化 MD、20 ns のサンプリング MD を行った。MD パッケージには GROMACS-5.0.7^[5]を用いた。

【結果と考察】 BMIM カチオンの正電荷はイミダゾリウム環に集中しており、ブチル基は非極性基なので、電極電位に対するカチオンの応答にはイミダゾリウム環の寄与が大きいと考えられる。そこで電極表面から 6 Å までの領域を表面第一層と定め、この領域内のイミダゾリウム環と TFSI アニオンの存在確率の二次元分布を評価した (Fig. 1)。その結果、赤で示されるイミダゾリウム環と青で示されるアニオンが交互に並んだ局所構造をとっていることから、界面イオン液体は表面平行方向にイオン間の静電相互作用によるネットワークを形成していると考えられる。また、負電位側においてイミダゾリウム環は 3 つの C₆₀ 分子に囲まれた hollow サイトに、アニオンは C₆₀ 分子の真上にあたる atop サイトに局在化しているが、正電位側ではそれぞれ反対のサイトに局在化することが確認された。これは電極との静電相互作用による安定化の効果を hollow サイトでより強く受けられることと、電極に引きつけられたイオンが対イオンを引きつけていることを反映していると考えられ、イオンが局在化するサイトは電位極性に依って決まることがわかる。

次に、界面イオン液体の表面垂直方向の運動性を評価するために、表面第一層のイオンがある時間だけ滞在する割合を示す自己相関関数を、各イオンの窒素原子に注目して算出した (Fig. 2)。この関数は滞在時間が長いほど直線に近づくことから、電極との静電相互作用によってカチオンは負電位側で、アニオンは正電位側でより長く表面第一層に滞在することが確認された。この結果は Fig. 1 で示された hollow サイトに存在するイオンは atop サイトに存在するイオンより表面垂直方向の運動性が低いことを示しており、電極電位に依存した界面イオン液体の局所構造がその運動性にも関与していることを表している。

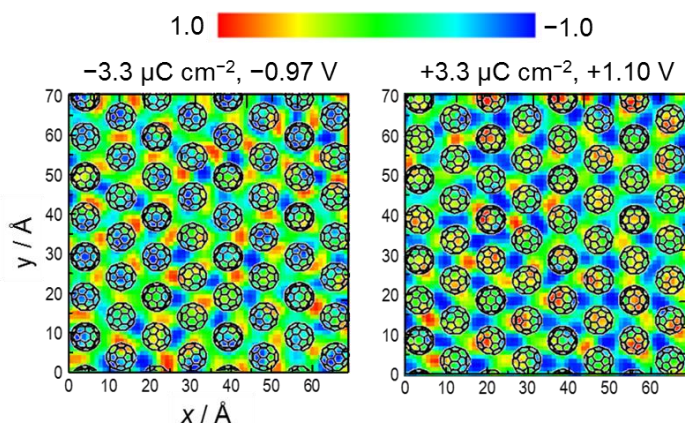


Fig. 1. 2D distribution of cations (red) and anions (blue) in the 1st layer ($z \leq 6 \text{ \AA}$) at negative potential (left) and at positive potential (right).

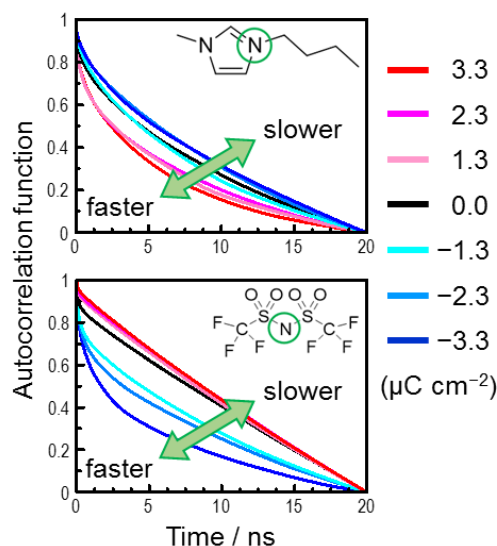


Fig. 2. Autocorrelation functions of cations (top) and anions (bottom) in the 1st layer.

【参考文献】

- [1] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103313 (2008).
- [2] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2038 (2004).
- [3] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16893 (2004).
- [4] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004).
- [5] M. Abraham, T. Murtola, R. Schultz, S. Pall, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX*, **1**, 19 (2015).