

## MISIM光電セル内の溶媒層がセル内で誘起された交流電流に与える影響についての理論的研究

<sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>名大WPI-ITbM

○中瀧翔太<sup>1</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1</sup>, 横川大輔<sup>1,2</sup>

### Theoretical study of solvent structure change induced by alternating current in MISIM photocell

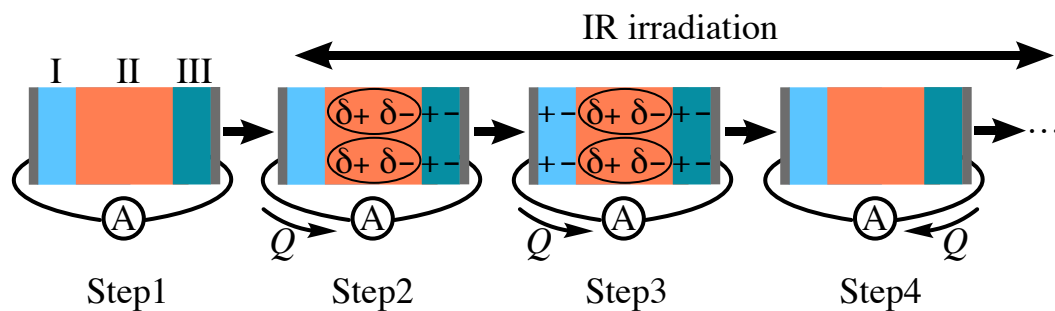
○Shota Nakataki<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1</sup>, Daisuke Yokogawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup> WPI-ITbM, Nagoya University, Japan

**【Abstract】** Recently, the Awaga group at Nagoya University developed a photocell incorporating a ionic liquid, organic semiconductor, and solid dielectric layer (MISIM photocell). This photocell converts IR pulses to AC. They found that intensity and response speed of the AC greatly depend on width of the layers, solvent, and dielectric. While time dependent solvent structure around electrode surface is important for this conversion process, the mechanism is unclear. Moreover, experimentally it is difficult to observe this short time scale dynamics. In this report, we employed a theoretical approach by combing RISM and SSSV method based on statistical mechanics to clear the factor of the intensity and response speed. In our system, solvent-solvent van Hove function is sufficient to describe the dynamics and the results indicated that the solvent permittivity and diffusion constant as static and dynamic property determined intensity and response speed, respectively.

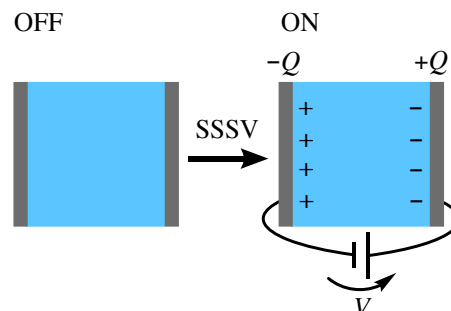
**【序】** 近年, 名古屋大学の阿波賀らは Fig. 1.で示すような赤外光パルス进行交流電流に変換する MISIM 光電セルを開発した[1]. 赤外パルス照射によって, この光電セルは, Fig. 1 に示す Step1 から Step4 にかけて分極, 分極の解消を起こし交流電流を生むと考えられている. また, 得られる電流の大きさと応答の速さはセルの誘電体層, イオン液体で構成される溶媒層の組み合わせと厚さに大きく依存することが分かっている. この系において, Step1 から Step2 で半導体層と誘電体層は直ちに分極する. 一方で, Step 2 から Step 4 にかけて溶媒層の溶媒構造はピコ秒スケールで大きく変化しており, 溶媒構造のダイナミクスの理解はこの光電セルの分極機構の解明に不可欠である. しかしながら, 高速で変化するこの溶媒構造を実験的手法によって調べるこ



**Fig. 1.** Schematic figure of MISIM photocell. I, II, and III are solvent, organic semiconductor, and solid dielectric layer, respectively. The converting process is expressed from Step1 to Step 4. In Step 2, II and III layer are polarized and in Step 3 I is also polarized. Q and the arrow direction indicate the direction of the charge flowing.

は困難である. そこで我々は, 統計力学に基づく RISM と解析力学に基づく SSSV 法を用いて, 溶媒構造の時間発展の原子レベルでの理解を試みた.

**【理論・手法】** 溶媒層において, 電極間に与えられた電位差が時間変化する際に溶媒構造も時間変化する. この溶媒構造の変化が電極に誘起される電荷にどのような影響を与えるか注目するため, Fig. 2.に示すように, 2枚の平行電極間に溶媒を満たしたモデルを考えた. まず, OFF と ON それぞれの平衡状態における溶媒構造を RISM で計算する. これにより, 溶媒が電極間に作り出す電位差が分かる. 次に, 平田が提案した SSSV 法[2][3]を我々の系に適用することで溶媒和時間相関関数  $S(t)$  が得られる.  $S(t)$  を式(1), (2)に代入することで, OFF から ON, ON から OFF にかけて溶媒が電極間につくる電位差の時間変化を求めることができる. ここで  $V_{\text{OFF}}$  と  $V_{\text{ON}}$  は平衡状態において溶媒が電極間に作り出す電位差を表す. これにより, 時間に依存して溶媒が電極間に誘起する電位差が決まり, 系に流れる電流や電極に誘起される電荷を計算することができる.



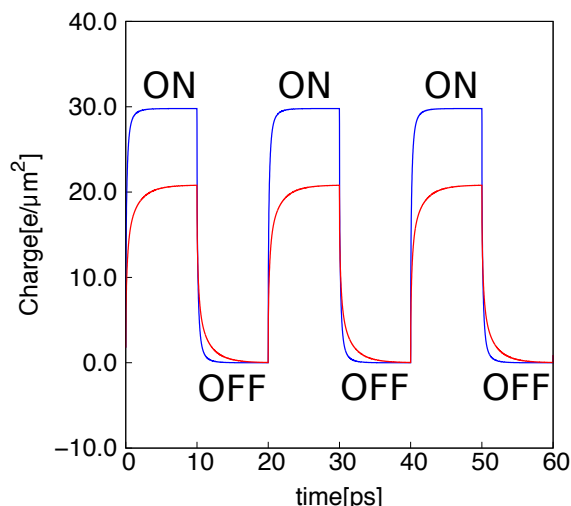
**Fig. 2.** Schematic figure of the employed model. In OFF and ON state, there are 0 and  $V$  voltage difference applied between electrodes, respectively.

$$V(t) = V_{\text{ON}} - S(t) \{V_{\text{ON}} - V_{\text{OFF}}\} \quad (1)$$

$$V(t) = V_{\text{OFF}} - S(t) \{V_{\text{OFF}} - V_{\text{ON}}\} \quad (2)$$

溶媒として水とアセトニトリルを用いて検討を行った. 計算条件として, それぞれ, 密度は 55.5 M, 19.1 M, 拡散係数は  $3.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $4.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 温度は双方 298.15K とし, 電極間距離は 84.9 Å とした. 印加した電位差の強度は 0.27 mV, 周期は 20 ps とした. また, 平坦な電極を用いたため, 溶媒構造は電極に垂直な軸方向の 1 次元で記述される. そこで, 溶媒構造は 1 次元 RISM 法で決定した.

**【結果・考察】** ある一定の電圧を電極に印加すると, それに反応して, 各溶媒は電極付近で電気二重層を形成し, Fig. 3.に示すように, 電極には溶媒に応じて電荷が誘起された. 誘起される電荷の量に着目すると, 水はアセトニトリルよりも誘起される電荷量が多いことが分かった. これは水の高い誘電率によるものであると考えられる. 次に, 反応の速さに着目すると, 水の方がアセトニトリルよりも電圧の印加に対して電荷が誘起される反応がより速いことが分かった. この誘起される電荷の反応の速さは, 電極の形状と溶媒分子の構造と電荷, 溶媒-溶媒間 van Hove 関数, また, 溶媒の動的な性質である拡散係数によって決まることが分かった.



**Fig. 3.** Comparison between water and acetonitrile charge. The blue and red line shows charge induced by water and acetonitrile, respectively.

### 【参考文献】

- [1] 阿波賀 邦夫, Simon DALGLEISH, Louisa REISSIG, 湯山佳菜子, 特願 2015-190362.
- [2] F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4619 (1992).
- [3] F. Hirata, T. Munakata, F. Raineri, H.L. Friedman, *J. Mol. Liq.*, **65-66**, 15 (1995)