

## DFTB法と3D-RISMを組み合わせた固液界面付近における 溶媒構造についての理論的研究

<sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>京大福井セ, <sup>3</sup>東大院総文  
○中瀧翔太<sup>1</sup>, 西本佳央<sup>2</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1</sup>, 横川大輔<sup>3</sup>

### Theoretical study of the solvent structure around solid/liquid interface with DFTB and 3D-RISM

○Shota Nakataki<sup>1</sup>, Yoshio Nishimoto<sup>2</sup>, Kunio Awaga<sup>1</sup>, Daisuke Yokogawa<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Chemistry, Nagoya University, Japan  
<sup>2</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan  
<sup>3</sup> Graduate School of Arts and Science, University of Tokyo, Japan

#### 【Abstract】

Recently, there is a great attraction of the device including organic semiconductor and solvent layer. Awaga group at Nagoya University reported the liquid/solid interface in the device is important to the device performance. However, understanding the interface at atomic level is not achieved. Moreover in our system, the number of organic molecular and solvent molecular is significantly large. Conventional methods, such as molecular dynamics and DFT etc., cannot be applied to our system because of their computational costs. Thus we developed a method to reduce the costs by combining DFTB and 3D-RISM based on statistical mechanics. As a result, we obtained solvent structure around organic layer. Furthermore electronic structure of the organic layer made a charge density deviation from solvent structure.

#### 【序】

近年、有機分子結晶と溶媒が組み合わされたデバイスが注目されており、光電セルやトランジスタなどが研究されている。これらのデバイス性能を向上させるために、分子レベルでの結晶・溶媒界面の理解は必要不可欠であるが、実験的に溶媒構造・電子状態を直接測定することは難しく、実現できていないのが現状である。加えて、この系に含まれる分子数が非常に多いことから従来の密度汎関数法や分子動力学を用いた計算は困難である。そこで、密度汎関数強束縛（DFTB）法と統計力学に基づく3D-RISMを組み合わせることで、この固液界面付近の溶媒層と有機半導体層の原子レベルにおける振る舞いを明らかにしようと試みた。

#### 【理論・手法】

SCC-DFTB で得られるエネルギーと 3D-RISM で得られる自由エネルギーの和を変分法によって最小にした結果、次式のように溶媒和を考慮したハミルトニアンが得られた。

$$H_{\mu\nu}^{\text{SCC-DFTB}} - \frac{b_i}{2} S_{\mu\nu} (V_\alpha + V_\beta) \quad (\mu \in \alpha, \nu \in \beta).$$

ここで、 $H_{\mu\nu}^{\text{SCC-DFTB}}$  は2次元周期境界条件のもとで定義された真空状態における SCC-DFTB のハミルトニアン、 $S_{\mu\nu}$ ,  $b_i$  はそれぞれ重なり積分、電子占有数、 $V_\alpha$  は溶媒分布によって決定される $\alpha$ サイト上の静電ポテンシャルである。2次元周期境界条件のもとで3D-RISMを解く必要があるため、2D-Ewald法を用いて溶質-溶媒相互作用を計算した。

Fig.1 に示すように電極層、溶媒層、有機半導体層が並行

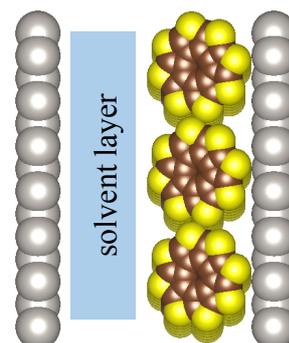


Fig. 1 Model of the photocell.

に並ぶ光電セルモデルを考えた。電極モデルには Pt 原子を、溶媒はイオン液体として [bmim][Cl] の密度を用いた [mmim][Cl] を、有機半導体層として、先行研究で扱った sulflower を用いた[1]。Fig.1 で示したように、Pt 電極付近に sulflower 分子を縦 3 列、奥行き方向へ 5 列、計 15 個を敷き詰めた。ユニットセルのサイズは縦 19.54Å, 奥行き方向 33.46Å, 横 25.00Å とした。[mmim][Cl] の密度を 1.07g/cm<sup>3</sup>, 温度を 373.15K として計算を行った。

### 【結果・考察】

有機半導体と溶媒を用いたデバイスの性能を改善するためには、界面付近の溶媒構造とそれによって影響を受けた有機層における電子状態の理解が非常に重要である。そこで、最初に溶媒が作り出す電荷密度に注目した。溶媒の電荷密度  $\rho^e(r)$  において、 $|\rho^e| > 0.005 [e/\text{\AA}^3]$  を満たす部分を描画した図を Fig. 2 に示す。有機層側に正の電荷密度が、その外側に負電荷が分布し、電気二重層を形成していることが示された。さらに、sulflower 分子同士によってできた溝に強い負の電荷密度のピーク見られた。これは、Cl<sup>-</sup> site がこの溝に強く捕らわれていることに由来する。一方で、カチオン分子は比較的サイズが大きいためアニオンほど強く捕らわれなかったと考えられる。

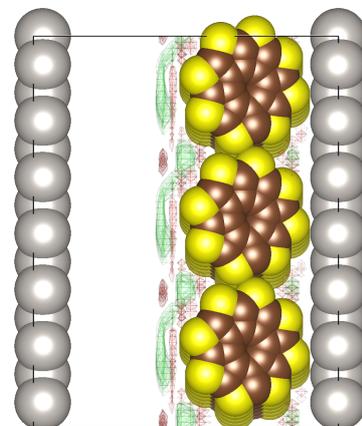


Fig. 2 Charge density of [mmim][Cl]. The positive and negative density is shown with red and green mesh.

次に、固液界面において、溶媒和を受けた有機層の電子状態を調べるために、有機分子上の Mulliken 電荷に注目した。Fig.3 は溶媒効果を受けた有機分子上の Mulliken 電荷から真空状態における電荷を引いた差分である。有機層は溶媒層との固液界面に注目すると、硫黄原子上の電子が減少する方向へ分極の様子が変化したことが分かる。この分極の原因を調べるために溶媒が作り出す電位を計算した。この電位の電極平面に対して並行方向への平均を Fig. 4 に示す。有機層が存在する  $13.3\text{\AA} < Z < 20.8\text{\AA}$  の領域では、分子は溶媒界面と逆向きに分極することが示された。よって、正の電荷密度が固液界面付近に存在するにも関わらず、Fig. 3 のような分極を示したと考えられる。

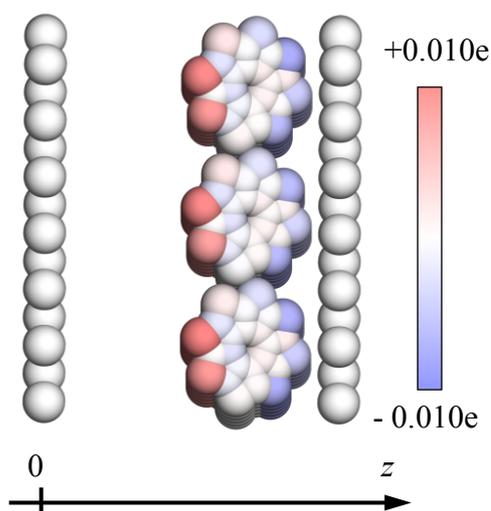


Fig. 3 Mulliken charge difference between molecules in [mmim][Cl] and vacuum.

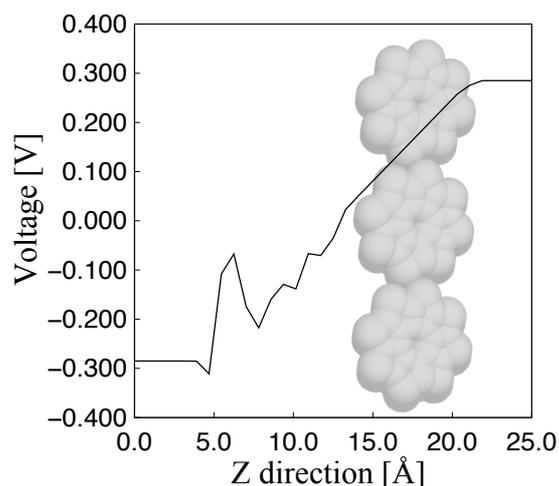


Fig. 4 Voltage from solvent distribution.

### 【参考文献】

[1] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5240-5245(2012).