

共同利用(産業利用、成果公開:先端研究施設共用促進事業『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔)  
成果報告書 平成22年度採択課題 i10bc

理論計算に基づく有機半導体材料の開発  
Theoretical Design of Advanced Organic Semiconductor

栗田 靖之  
Yasuyuki Kurita

住友化学株式会社筑波研究所  
Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
<http://www.sumitomo-chem.co.jp/>

TSUBAME を利用し、代表的な導電性高分子であるポリアルキルチオフェン中の電気伝導を解析した。3-ヘキシルチオフェン8量体モデル分子について、2分子がスタックした構造の両端、或いは、1分子の両端に金一次元電極を付加し、非平衡グリーン関数法プログラム TranSIESTA によって、0.3V の電圧がかかった状態における電流を計算した。その結果、2分子スタックモデル中を流れる電流は、1分子モデル中を流れる電流の約 1/9 倍と予想された。前者には後者にはない分子間伝導部分があり、これが電流減少の原因と考えられる。

We describe the analysis of electric conduction in polyalkylthiophene, which is a typical conductive polymer, using the TSUBAME system. The model system is a 3-hexylthiophene octamer or stacked two 3-hexylthiophene octamers sandwiched with two 1-dimensional Au electrodes. The electric current in the stacked model calculated with the non-equilibrium Green's function program TranSIESTA under 0.3V bias condition is about one-ninth of the one in the single chain model. The reason for the decrease in electric current is the inter-molecular conduction, which is not included in the latter.

Keywords: 有機エレクトロニクス材料 / 導電性高分子 / ポリチオフェン / 密度汎関数法 / 非平衡グリーン関数法

### 背景と目的

有機EL(電界発光)ディスプレイや有機トランジスタ、有機太陽電池といったデバイスを実現するための材料として有機半導体の開発が進められている。特に導電性高分子等の有機溶媒に可溶な材料を用いる場合、インクジェットプロセスや印刷プロセスが利用可能なため、真空プロセスが必要な無機半導体や一部の低分子材料を用いる場合よりも安価にデバイスを作製できると期待されている。また、有機材料の柔軟性を活かし、フレキシブルディスプレイやフレキシブル太陽電池など、新しい形態の製品を作ることが可能である。

上記有機半導体を設計する際、キャリア(電子、ホール)伝導過程の理論計算が役に立つ。導電性高分子については、主鎖内伝導と主鎖間伝導が考えられるが、前者は主にバンド理論や非平衡グリーン関数法によって、後者は主にマーカス理論によって解析され、両者の直接比較は難しかった。

本プロジェクトでは、導電性高分子の主鎖間伝導と主鎖内伝導を、同一の手法で解析して直接比較し、分子

設計に有用な知見を得ることを目的とした。計算モデルを工夫することにより、代表的な導電性高分子であるポリアルキルチオフェンの場合、主鎖内伝導の方が主鎖間伝導よりも大きいことを示唆する結果を得た。

### 概要

ポリアルキルチオフェンの主鎖内伝導モデルとして、3-ヘキシルチオフェン8量体の両端に金一次元電極を付けた系を、主鎖間伝導と主鎖内伝導の両方を含むモデルとして、3-ヘキシルチオフェン5~8量体が2分子スタックした複合体の両端に金一次元電極を付けた系を設定した(図1)。

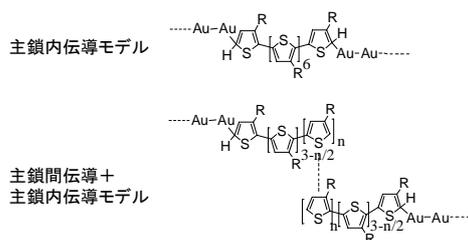


図1. 計算モデル (R=n-Hexyl)

## (様式第 20) 成果報告書

(注:2分子スタックモデルにおいて、スタックしたチオフェン環の個数  $n$  が 8 の時、スタックしていないチオフェン環の内、末端のチオフェン環を除く個数  $3-n/2$  は -1 となるが、この場合は、スタックしたチオフェン環の末端に金原子が付加すると考える。)

まず、両端の炭素原子に金原子を一個ずつ付加し、その安定構造を、ファンデルワールス相互作用を扱える MPWB1K 密度汎関数<sup>1)</sup> と 6-31G\*基底関数(金原子は LANL2DZ 基底関数)を用いて求めた。但し、主鎖が振れて伝導度に変化する事象とスタッキングによって伝導度に変化する事象を切り分けるため、図2に示す振れ角は平面になる様に固定し、それ以外の全ての結合長、結合角、振れ角を全エネルギーが極小になるように最適化した。計算には量子化学計算プログラム Gaussian09<sup>2)</sup> を用いた。

次に、金原子が付加した2個の炭素原子を結ぶ方向を電流が流れる方向とし、それと平行に、それぞれの金原子からもう一方の金原子とは逆方

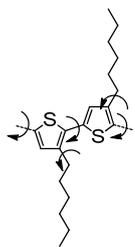


図2. 平面に固定した振れ角

向に金原子列を伸ばし、金一次元電極とした。金原子間距離は金結晶中の金原子間距離である 2.884 Å にした。こうして得たモデル構造の例を図3に示す。

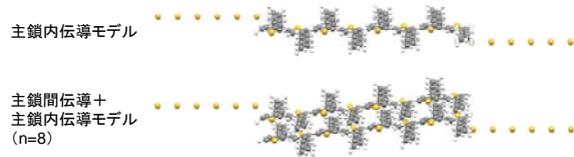


図3. 計算モデル構造の例

これに 0.3V の電圧をかけた時に流れる電流を、非平衡グリーン関数法プログラム TranSIESTA<sup>3)</sup>によって計算した。計算には PBE 密度汎関数と DZP 基底関数、Troullier-Martins 擬ポテンシャルを用いた。

## 結果および考察

2分子スタックモデルについて、スタックしているチオ

フェン環の個数  $n$  と電流計算値の関係(赤実線)、及び、1分子モデルの電流計算値(緑点線)を図4に示す。2分子スタックモデル中を流れる電流は、1分子モデル中を流れる電流よりかなり小さい。最も大きな  $n=8$  の場合でも約 1/9 である。これは、主鎖間伝導度が主鎖内伝導度よりも小さいことが原因と考えられる。

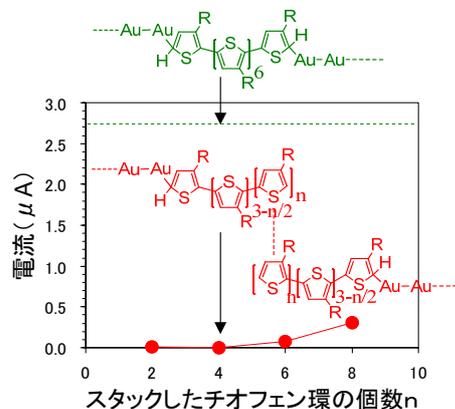


図4. 非平衡グリーン関数法による電流計算値

また、スタックしているチオフェン環の個数  $n$  と電流の関係は、単純な抵抗モデルから予想される比例関係ではなく、 $n$ が増加すると電流は急激に増加する。この原因が、電極が接合した末端付近でのスタックにあると考え、スタックするチオフェン環の数を2個に固定し、スタック位置をずらして電流への影響を調べた(図5)。しかし、予想に反し、変化量は小さかった(注:図5の縦軸は図4の縦軸の10倍に拡大してある)。このことから、末端におけるスタックが電流増加の原因である可能性は小さいと考えられる。電流増加の原因を明らかにするためには、より詳細な解析が必要であり、今後の課題である。

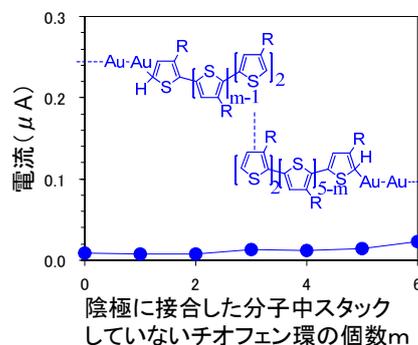


図5. 非平衡グリーン関数法による電流計算値: スタック位置変化の影響

次に、電流が流れている時の電子状態に関する情報を得るため、電圧印加前後の差電子密度を分子表面

## (様式第 20) 成果報告書

(電圧0V時の等電子密度面) 上に表示した(図6、7)。スタックモデルの場合は、電子密度が減少する青い部分は、主に負極に接合した主鎖上に、電子密度が増加する赤い部分は主に正極に接合した主鎖上に存在する(図6)。これに対し、1分子モデルでは、電子密度が増加する部分と減少する部分が交互に現れている(図7)。この結果は、主鎖間分極は、主鎖内分極よりも起こり難いことを意味しており、先に記述した主鎖間伝導と主鎖内伝導の関係に対応していると考えられる。

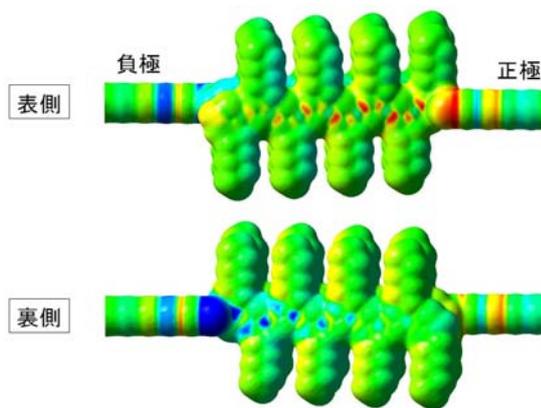


図6. 分子表面上における電圧印加前後の差電子密度(青:減少~赤:増加):2分子スタックモデル

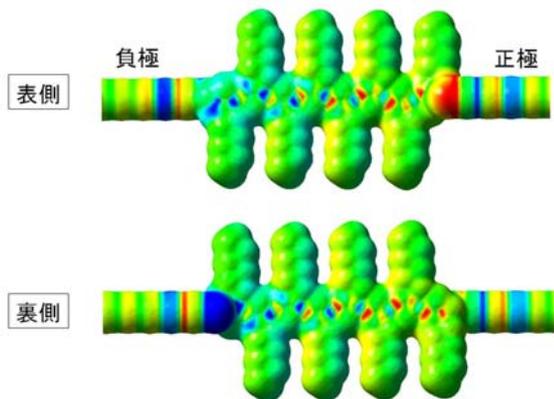


図7. 分子表面上における電圧印加前後の差電子密度(青:減少~赤:増加):1分子モデル

### まとめ、今後の課題

TSUBAME を利用し、非平衡グリーン関数法プログラム TransSIESTA によって、代表的な導電性高分子であるポリアルキルチオフェン中の電気伝導を解析した結果、主鎖間伝導度よりも主鎖内伝導度の方が大きいことを示唆する結果を得た。

しかし、主鎖間伝導がどの部分で起こりやすいかなど、詳細な情報は得られていない。今後は、計算モデルを工夫する、或いは、新しい解析方法を導入するなどして、導電性高分子における電気伝導現象を、より詳細に解析する予定である。

### 参考文献

- 1) A. Dkhissi and R. Blossey, Chem.Phys.Lett., 439, 35-39 (2007)
- 2) Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 3) M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, Phys. Rev. B, 65, 165401-1-17 (2002)