

TSUBAME 共同利用 平成 24 年度 産業利用 成果報告書

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・先端材料探索研究所
Advanced Materials Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
<http://www.sumitomo-chem.co.jp/>

TSUBAME を利用し、一次元バンド理論を用いた導電性高分子の物性予測について以下2つの検討を実施した。1) 19個の導電性高分子について、価電子バンドエネルギー最高値と1~4量体オリゴマー計算から外挿して求めたHOMO エネルギーを比較した結果、1/n 外挿法の方が exp 外挿法よりも良い一致が得られた。また、5種類の密度汎関数を用いて計算した価電子バンドエネルギー最高値と実測イオン化ポテンシャルを比較した結果、M06-2X 密度汎関数を用いた場合の相関が最も高かった。2) 代表的な導電性高分子であるP3HT と水分子、三重項酸素分子、窒素分子との相互作用について検討した結果、上記分子の影響による実測導電率の変化は、上記分子からのホールドーピングが主因であると推定された。

We describe two topics about the 1D-band calculations of conducting polymers using the TSUBAME system. 1) For 19 conducting polymers, the 1/n-extrapolated HOMO energy is closer to the valence band top energy than the exp-extrapolated one. The M06-2X is the best to reproduce the tendency of experimental ionization potentials among five density functionals. 2) The reason for the change in the experimental conductivity of P3HT by the interaction with water, oxygen, or nitrogen is attributed to the hole doping from those molecules.

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 / バンド計算

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。その中でも導電性高分子材料は、インクジェット法や印刷法等の安価なデバイス作製プロセスが適用可能なため、注目を集めている。また、その柔軟性を活かし、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。

上記有機半導体材料の重要な特性の一つに、電極からのキャリア(電子 or ホール)注入性がある。キャリア注入性が良いほど、低電圧でデバイスを駆動することができ、消費電力を低く抑えることができる。ホール注入性の指標の一つである最高被占分子軌道(HOMO)エネルギーを高分子について求める場合、単位構造のn量体のHOMO エネルギー E_n を計算し、外挿することが多い。外挿方法としては、 $E_n = a/n + E_\infty$ で近似する方法(1/n 外挿法)¹⁾と、 $E_n = E_\infty + (E_1 - E_\infty) \exp\{-a(n-1)\}$ で近似

する方法(exp 外挿法)²⁾が知られているが、どちらにも厳密な理論的裏付けがある訳ではない。そこで、本プロジェクトでは、19個の導電性高分子について、両法から得られる E_∞ を、一次元バンド計算から得られる価電子バンドエネルギー最高値(無限長高分子のHOMO エネルギーに相当)と比較することで、どちらがより実用的か調べた。その結果、1/n 外挿法の方が exp 外挿法よりも良い一致が得られた。また、5種類の密度汎関数を用いてHOMO エネルギーを計算した結果、M06-2X 密度汎関数を用いて得た計算値が最も実測イオン化ポテンシャルとの相関が高かった。

有機半導体材料の開発においては、酸素、湿度等の環境因子の影響を小さくすることが目標の一つとなっており、環境因子の影響を予測できれば分子設計に役立つ。本プロジェクトでは、1次元バンド計算により、一般的な導電性高分子であるポリ 3-ヘキシルチオフェン(P3HT)のモデル構造と水分子、或いは、三重項酸素分子、窒素分子の相互作用状態を計算し、その影響を

調べた。その結果、P3HT のホール有効質量に対する影響は何れも小さいが、P3HT に注入されるホール量は窒素分子<三重項酸素分子<水分子の順と予想され、P3HT の実測伝導度の順に一致した。相互作用分子からのホールドーブ量を計算することによって、環境因子の影響を定性的に予測可能と考えられる。

概要

1) HOMO エネルギー

Köse の文献²⁾に記載されている導電性高分子 19 個について計算を実施した (Fig.1。但し、R は n-Pr でモデル化した)。それぞれの n=1~4 量体について、密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*) で構造最適化を実施し、HOMO エネルギーを計算した。1/n 外挿法におけるパラメータ a、 E_{∞} と exp 外挿法におけるパラメータ a、 E_{∞} は、上記 HOMO エネルギー計算値と外挿式で計算した値の差の 2 乗和が最小となるように決定した。

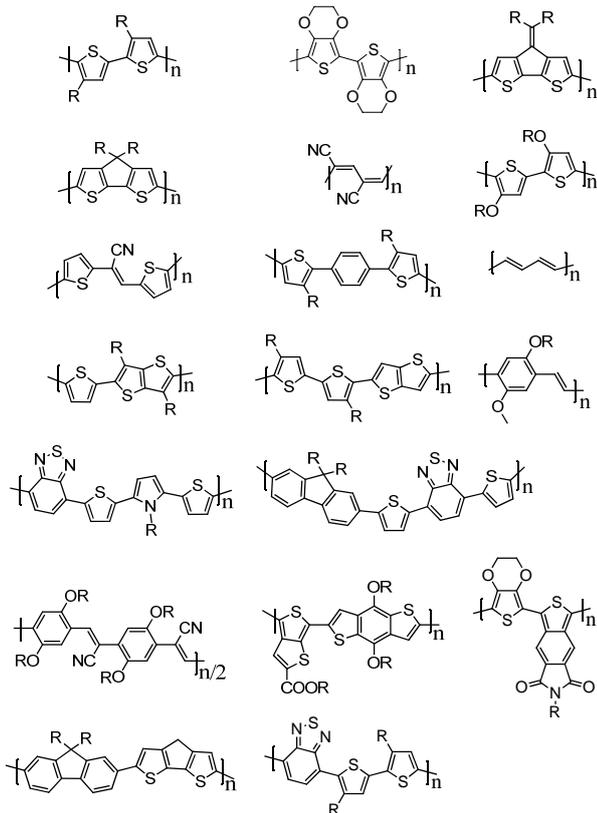


Fig.1 計算対象の導電性高分子

一次元バンド計算では、8個のk点を考慮して構造最適化を実施した。更に、得られた安定構造について 32 個の k 点を考慮してバンド構造を計算し、価電子バンド

エネルギー最高値を上記 HOMO エネルギー外挿値、及び、実測イオン化ポテンシャルと比較した。密度汎関数と基底関数には、B3LYP/6-31G*、PBE0/6-31G*、HSEh1PBE/6-31G*、BH&HLYP/6-31G*、M06-2X/6-31G*、M06-2X/6-311G*を用いた。

2) 環境因子の影響

3-ヘキシルチオフェン8量体をユニットセルとした場合、及び、それと窒素分子、或いは、三重項酸素分子、水分子1個との相互作用系をユニットセルにした場合について、密度汎関数法 (M06-2X/6-31G*) を用いた一次元バンド計算法により、6個の k 点を考慮して構造最適化を実施した。但し、3-ヘキシルチオフェン8量体部分は平面構造に固定した。計算モデルは1本鎖であるが、実際には主鎖間スタッキング相互作用によって構造変化が小さくなると考えたからである。更に、得られた安定構造において 12 個の k 点を考慮してバンド構造を計算した。ホールの有効質量は、価電子バンドのエネルギー最高値近傍において、エネルギー E の二次微分値 $\partial^2 E / \partial k^2$ を数値微分によって計算し、それを \hbar^2 で割って求めた。また、相互作用分子から 3-ヘキシルチオフェン8量体へのホールドーブ量は、ユニットセルの両末端を水素原子で封止した構造について、静電ポテンシャルを再現する様に決定した ChelpG 電荷³⁾を、同じ密度汎関数 (M06-2X/6-31G*) を用いて計算し、3-ヘキシルチオフェン8量体に含まれる原子について和を取り求めた。相互作用安定化エネルギーも同じ構造で求めた。

上記1)、2)の計算には、量子化学計算プログラム Gaussian09⁴⁾を用いた。

結果および考察

1) HOMO エネルギー

①外挿法の比較

Fig.1 に示す19個の導電性高分子のモデル構造 (n=1~4) について、密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*) で計算した HOMO エネルギーから2種類の外挿法で求めた E_{∞} と、一次元バンド計算で求めた価電子バンドエネルギー最高値を比較した。1/n 外挿

法と exp 外挿法について、平均二乗誤差 (RMSE) 値は、それぞれ 0.13、0.19eV であり、1/n 外挿法の方が小さかった (Fig.2)。

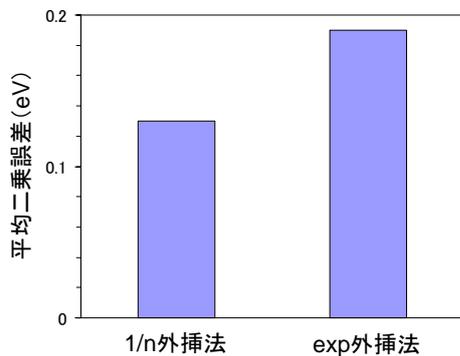


Fig.2 外挿法の比較

②実測イオン化ポテンシャルとの比較

一次元バンド計算で求めた価電子バンドエネルギー最高値の絶対値と実測イオン化ポテンシャルとの相関係数は、6-31G*基底関数を用いた場合、M06-2X、PBE0、HSEh1PBE、B3LYP、BH&HLYP 密度汎関数について、それぞれ 0.762、0.743、0.739、0.734、0.661 であり、M06-2X 密度汎関数が最も相関が良かった。また、M06-2X 密度汎関数の場合、基底関数を大きくして 6-311G*にすると、相関係数は 6-31G*基底関数の場合の 0.762 よりも若干低下し、0.746 となり、改善しなかった (Fig.3)。

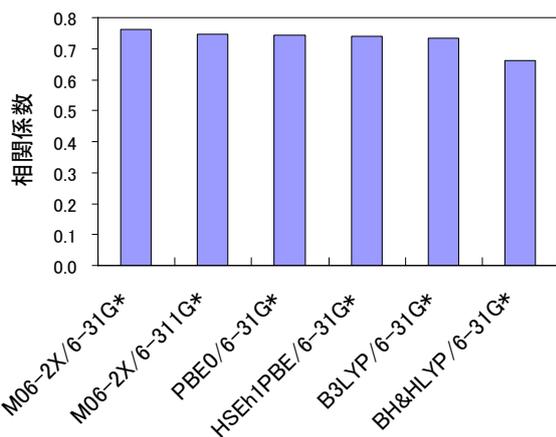


Fig.3 実測イオン化ポテンシャルと価電子バンドエネルギー最高値の絶対値との相関係数

実測イオン化ポテンシャルと M06-2X/6-31G*で計算した価電子バンドエネルギー最高値の絶対値との比較を Fig.4 に示す。

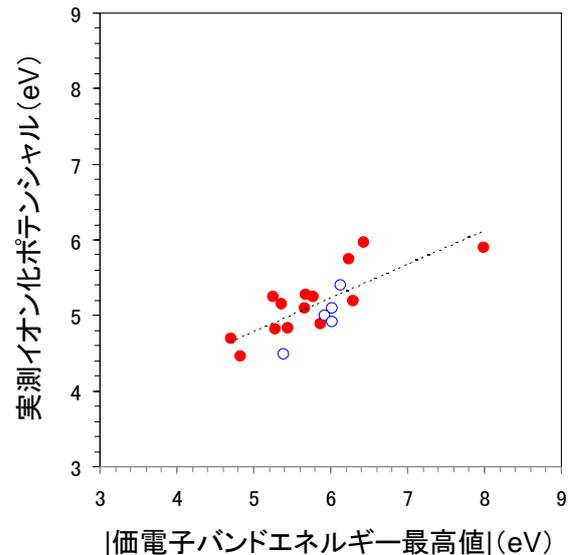


Fig.4 実測イオン化ポテンシャルと価電子バンドエネルギー最高値の絶対値 (M06-2X/6-31G*) との比較 (●: サイクリックボルタンメトリー法による実測値、○: 光電子分光法による実測値)

実測値と計算値の対応を改善するには、サイクリックボルタンメトリー法による実測値の場合は溶媒との相互作用、光電子分光法による実測値の場合は高分子鎖同士の相互作用、また両法ともに高分子鎖の乱れ等を考慮する必要があると考えられるが、今後の課題である。

2) 環境因子の影響

一次元バンド計算 (M06-2X/6-31G*) で求めた 3-ヘキシルチオフェン 8 量体と水分子、或いは、三重項酸素分子、窒素分子との相互作用構造を Fig.5、6、7 に示す。

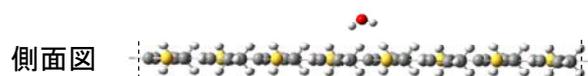
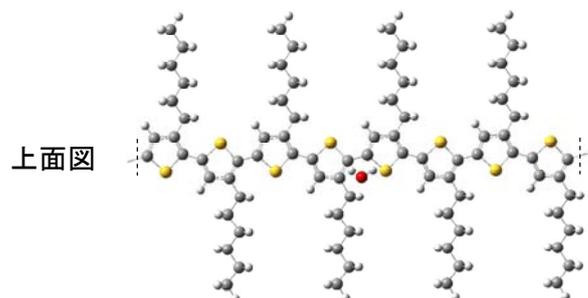


Fig.5 3-ヘキシルチオフェン 8 量体と水分子との相互作用構造の一次元ユニットセル

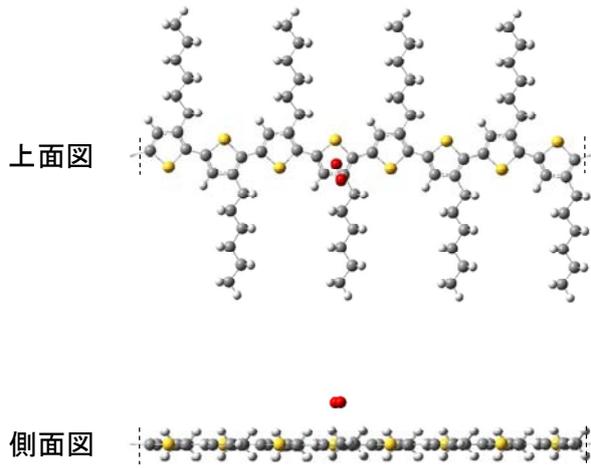


Fig.6 3-ヘキシルチオフエン8量体と三重項酸素分子との相互作用構造の一次元ユニットセル

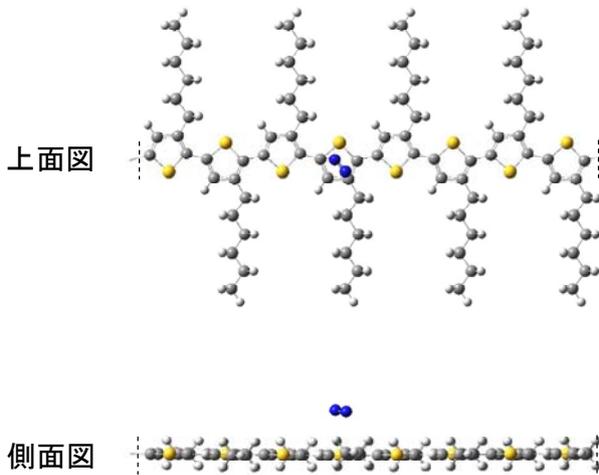


Fig.7 3-ヘキシルチオフエン8量体と窒素分子との相互作用構造の一次元ユニットセル

価電子バンドと伝導バンドのエネルギーを波数 k に対してプロットした図を Fig. 8、9、10 に示す（価電子バンドは上から5個、伝導バンドは下から5個を表示。実線が分子との相互作用状態、点線が 3-ヘキシルチオフエン8量体単独）。

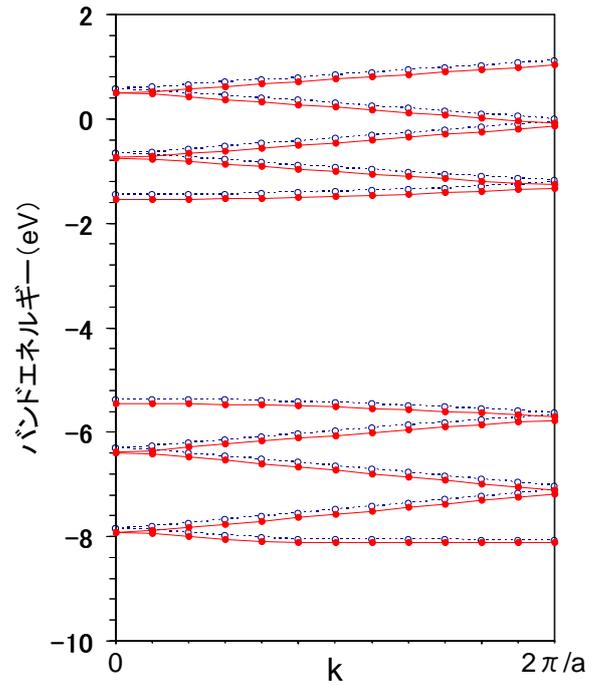


Fig.8 3-ヘキシルチオフエン8量体(点線)と、その水分子との相互作用構造(実線)のバンド構造比較

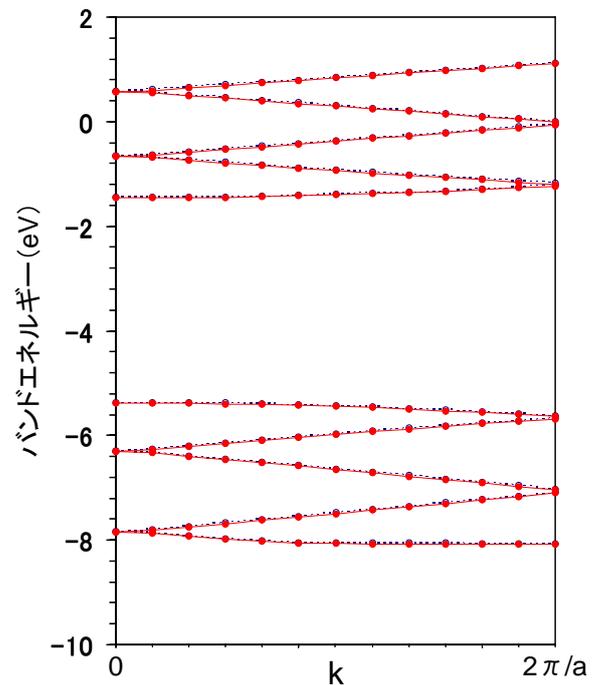


Fig.9 3-ヘキシルチオフエン8量体(点線)と、その三重項酸素分子との相互作用構造(実線)のバンド構造比較

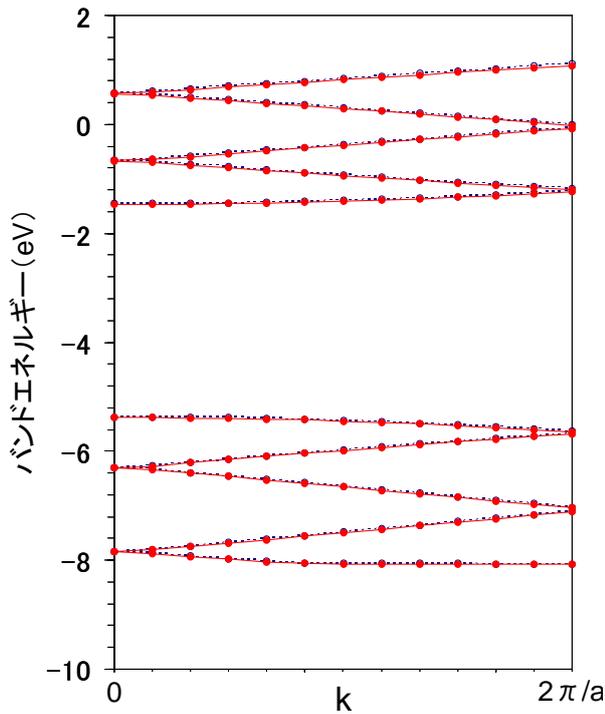


Fig.10 3-ヘキシルチオフェン8量体(点線)と、その窒素分子との相互作用構造(実線)のバンド構造比較

水分子との相互作用によりバンドエネルギーは若干低下すると予想されるが、これは、水分子の双極子モーメントとの相互作用が原因と考えられる。単独では双極子モーメントを持たない三重項酸素分子、或いは、窒素分子との相互作用では、バンドエネルギーの変化は小さいと予想される。

バンド構造から計算したホール有効質量は、3-ヘキシルチオフェン8量体(3-HT8)単独、3-HT8と窒素分子、三重項酸素分子、水分子との相互作用構造について、それぞれ、0.150、0.149、0.150、0.151(×電子質量)であり、上記分子との相互作用によって殆ど変化しないと予想された(Fig.11)。

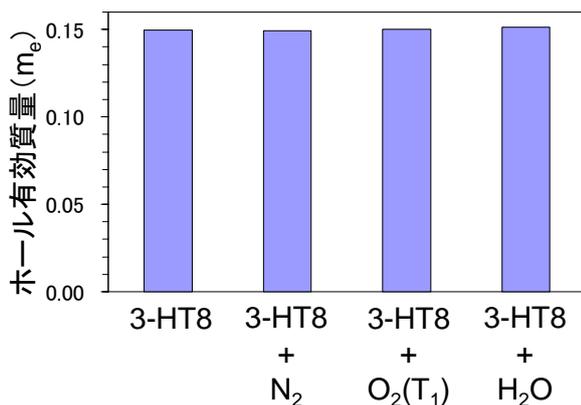


Fig.11 ホール有効質量の比較

一方、3-HT8 部分の総電荷量は、3-HT8 と窒素分子、三重項酸素分子、水分子との相互作用構造について、それぞれ+0.009、+0.010、+0.040 であり、相互作用分子から 3-HT8 にホールがドープされると予想される(Fig.12)。

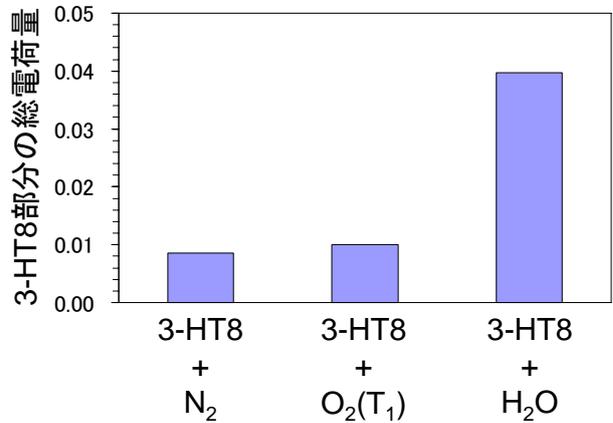


Fig.12 3-HT8 部分の総電荷量

3-HT8 と窒素分子、三重項酸素分子、水分子との相互作用安定化エネルギーは、それぞれ-3.2、-3.4、-7.1kcal/molと予想された(Fig. 13)。水分子の双極子モーメントによる相互作用が大きいと考えられる。

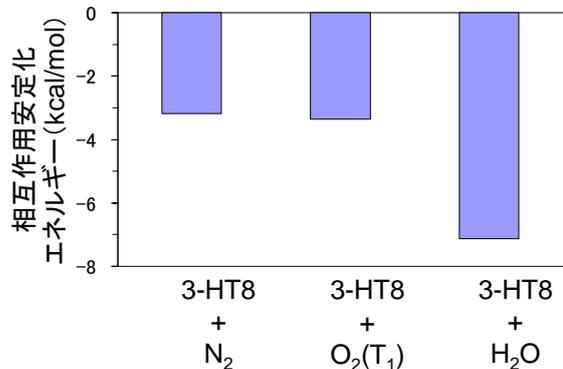


Fig.13 3-HT8 と分子の相互作用エネルギー

P3HT を用いた有機薄膜トランジスターの実測伝導度⁵⁾は、 N_2 下(0.78×10^{-3} S/cm) < 酸素4時間暴露後(1.49×10^{-3}) < wet- N_2 下(6.00×10^{-3})の順であり、上記計算電荷量の大小と傾向が一致する。また、wet- N_2 下と N_2 下において、環境の単位体積当たりの水分子数は窒素分子数より少ないと考えられるが、水分子の方がより強く相互作用するため、P3HT 周囲の水分子

数と窒素分子数との間に大きな差は無いと予想した。以上の結果から、環境因子による伝導度の変化は、ホール有効質量の変化ではなく、ホールドープが主因と推定した。

まとめ、今後の課題

TSUBAME を利用し、一次元バンド理論を用いた導電性高分子の物性予測について以下2つの検討を実施した。1) 19個の導電性高分子について、価電子バンドエネルギー最高値と1~4量体オリゴマー計算から外挿して求めたHOMO エネルギーを比較した結果、 $1/n$ 外挿法の方が exp 外挿法よりも良い一致が得られた。また、5種類の密度汎関数を用いて計算した価電子バンドエネルギー最高値と実測イオン化ポテンシャルを比較した結果、M06-2X 密度汎関数を用いた場合の相関が最も高かった。2) 代表的な導電性高分子である P3HT と水分子、三重項酸素分子、窒素分子との相互作用について検討した結果、上記分子の影響による実測導電率の変化は、上記分子からのホールドープが主因であると推定された。

今後の課題は、より現実的な系の計算である。導電性高分子は、実際の薄膜中では、今回のモデル計算のような理想的な構造をとっているとは限らない。高分子主鎖間相互作用等の影響を考慮する必要がある。また、有機太陽電池においては、アクセプター(PC₆₁BM 等)との相互作用も考慮する必要がある。TSUBAME を利用した大規模計算によって、分子設計に役立つ知見を得たいと考えている。

参考文献

- 1) J.C.Sancho-García, C.L.Foden, I.Grizzi, G.Greczynski, M.P.de Jong, W.R.Salaneck, J.L.Brédas, and J.Cornil, *J.Phys.Chem. B* 2004, 108, 5594-5599.
- 2) M.E.Köse, *Theor.Chem.Acc.* 2011, 128, 157-164.
- 3) C.M. Breneman and K.B. Wiberg, *J.Comp.Chem.* 1990, 11, 361-373.
- 4) Gaussian 09, Revision C.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.
- 5) S.Hoshino, M.Yoshida, S.Uemura, T.Kodzasa, N.Takada, T.Kamata, and K.Yase, *J.Appl.Phys.* 2004, 95, 5088- 5093.