

## TSUBAME 共同利用 平成 26 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/>

第一原理バンド計算により、チオフェン系高分子の固体状態では、一部の例外を除き、スタッキング相互作用によって孤立状態よりもヘテロ環間の捩れ角が小さいという結果を得た。この捩れ角減少に伴い、フルオレン系高分子も含めたイオン化ポテンシャルの固体状態における実測値と高分子鎖1本に関する計算値との間の相関係数は 0.778 から 0.949 に向上した。固体状態モデルから切り出した高分子鎖3本について計算したイオン化ポテンシャルは、高分子鎖間の分子軌道相互作用により、高分子鎖1本を切り出した場合より小さくなるが、固体状態における実測値との相関係数は 0.953 であり、向上幅は僅かであった。

With first-principles band calculations, the torsion angle between heterocycles in the solid state thiophene-type conducting polymer is predicted to be smaller than that in the isolated state except a few cases. By this change in torsion angles, the correlation coefficient between the experimental ionization potentials of solid state polymers and the calculated ones for single polymer chains is improved from 0.778 to 0.949. The ionization potential calculated for the three polymer chains extracted from the solid state model is lower than that calculated for the single chain because of the molecular orbital interaction between polymer chains. The correlation coefficient for the three polymer chains model is 0.953, which is almost the same as that for the single polymer chain model.

**Keywords:** 有機エレクトロニクス材料／導電性高分子／イオン化ポテンシャル／密度汎関数法

## 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。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を適用可能なため、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。有機半導体のイオン化ポテンシャルは、上記ホール注入性に関係があると考えられており、有機半導体材料を設計する上で重要な指標である。

本プロジェクトでは、2013 年度、高分子系有機半導

体について、密度汎関数法を用いて計算した孤立状態の1分子構造を固定し、複数分子間の相対配置のみを分子力場法で最適化して固体状態モデルを構築し、イオン化ポテンシャルを計算した。その際、チオフェン系高分子について、アルキル側鎖の炭素原子を、それが属するヘテロ環平面上に固定すると、ヘテロ環間の捩れ角が小さくなり、フルオレン系高分子も含めたイオン化ポテンシャルの実測値と計算値の相関が高くなることを見出した<sup>1)</sup>。一方、X線回折実験に基づいて、上記アルキル側鎖はヘテロ環平面上にないと推定した研究がある<sup>2)</sup>。以上のことから、固体状態では、ヘテロ環間の捩れ角は孤立状態における捩れ角よりも小さいが、その原因は、アルキル側鎖がヘテロ環平面上に存在することではなく、分子間のスタッキング相互作用にあると推定した。

そこで本年度は、高分子間の相対配置だけでなく、分子間スタッキング相互作用による高分子の構造変化

も考慮した計算を、第一原理バンド計算法を用いて実施した。その結果、チオフエン系高分子の固体状態におけるヘテロ環間の捩れ角は、孤立状態における捩れ角よりも小さいと推定された。また、フルオレン系高分子も含めたイオン化ポテンシャルの実測値と計算値の相関は、孤立状態の構造で計算するよりも高くなった。

## 概要

### 1) 高分子系有機半導体の固体状態モデルの構築

高分子の構造は、第一原理バンド計算プログラム VASP<sup>3)</sup> を利用し、周期的境界条件下、密度汎関数法を用いて計算した。密度汎関数には、ファンデルワールス力を考慮した PBE-D2<sup>4)</sup> を採用した。

孤立状態の構造は、大きなユニットセルを設定し、高分子間の相互作用が十分小さい状態で計算した。計算対象とした高分子の側鎖は炭素数6以上で、高分子間の相互作用を小さくするには、かなり大きなユニットセルを設定する必要があるため、計算時間がかかるため、側鎖を全て n-Pr で置換した(孤立状態の場合、n-Pr よりアルキル側鎖を長くしてもヘテロ環間の捩れ角とイオン化ポテンシャルの計算値の変化は小さい)。

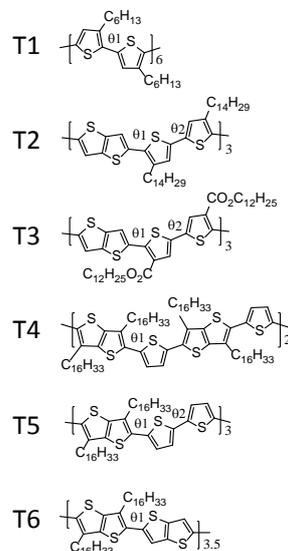
固体状態の構造を計算する場合は、実際の側鎖を用いた。高分子間のスタッキング相互作用に側鎖間の相互作用も加わるため、n-Pr に置換すると高分子間の距離が変化し、その結果、イオン化ポテンシャルの計算値も変化するからである。構造は複数構築した中から最も安定なものを選択した。

### 2) 高分子系有機半導体のイオン化ポテンシャルの計算

1) で求めたユニットセルを拡張してスーパーセルを構築し、その中からチオフエン環12個程度の長さの部分を取り出し、末端を水素原子で封止してモデル高分子鎖とした(図1)。孤立状態の構造については、高分子鎖1本から電子を1個取り去った状態と元の状態とのエネルギー差を密度汎関数法(密度汎関数 B3LYP<sup>5)</sup>、基底関数 6-31G\*<sup>6)</sup>) で計算し、イオン化ポテンシャルとした。固体状態については、高分子鎖1本、或いは、スタッキングした高分子鎖3本をスーパーセルから切り出し、イオン化ポテンシャルを計算した。イオン化ポテンシャルの計算には

Gaussian09 プログラム<sup>7)</sup>を用いた。イオン化ポテンシャル実測値(固体状態、光電子分光法による測定)は文献を参照した<sup>8)</sup>。

#### チオフエン系高分子



#### フルオレン系高分子

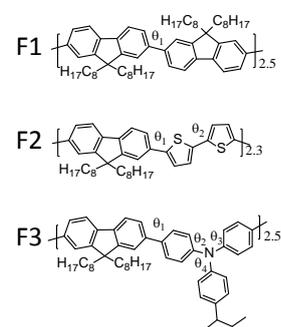


図1. 計算した高分子系有機半導体のモデル

## 結果および考察

各高分子の固体状態モデルの構造を図2～図10に示す(上下方向にスタッキングした高分子鎖は2本のみ示し、それぞれの高分子鎖を色分けした)。チオフエン系高分子では、高分子主鎖間でヘテロ環同士が $\pi-\pi$ スタックするが、フルオレン系高分子では、フルオレン環の上下に出たアルキル側鎖のため、 $\pi-\pi$ スタックが起こらない構造が計算された。

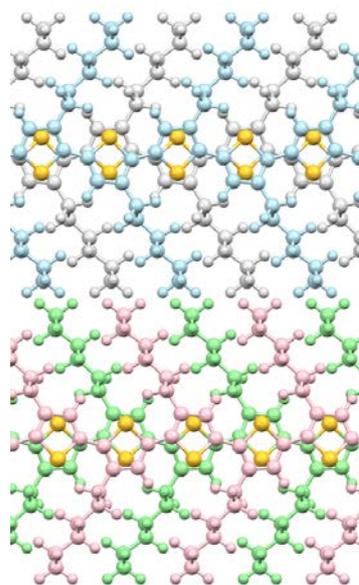


図2. T1(図1)の固体状態モデルの構造

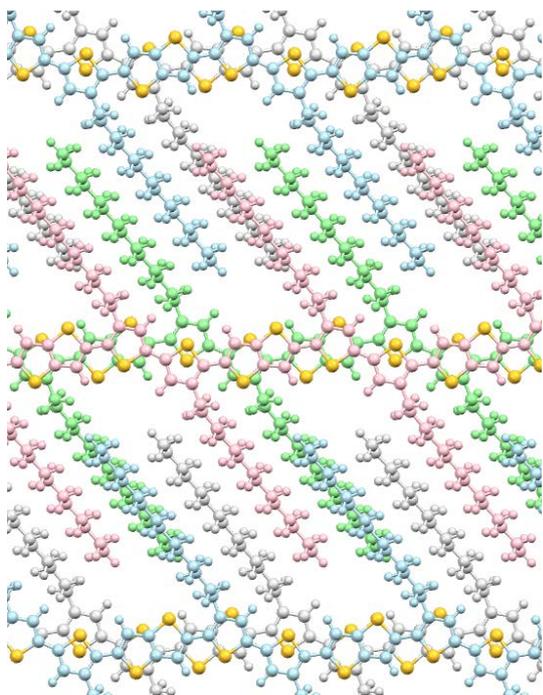


図3. T2(図1)の固体状態モデルの構造

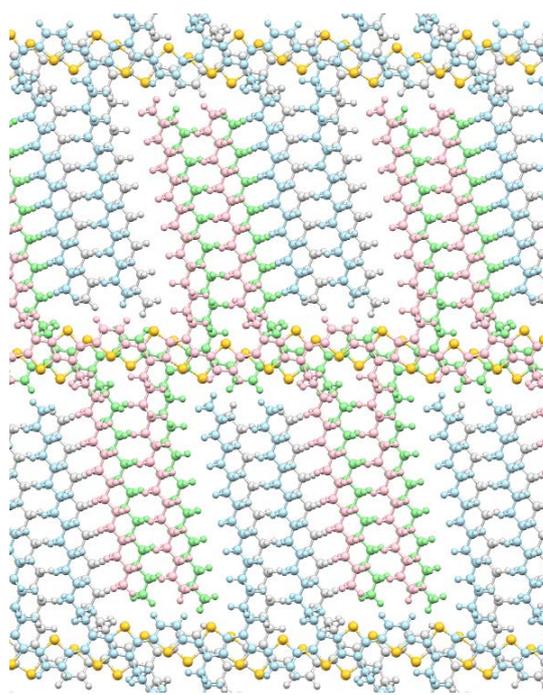


図5. T4(図1)の固体状態モデルの構造

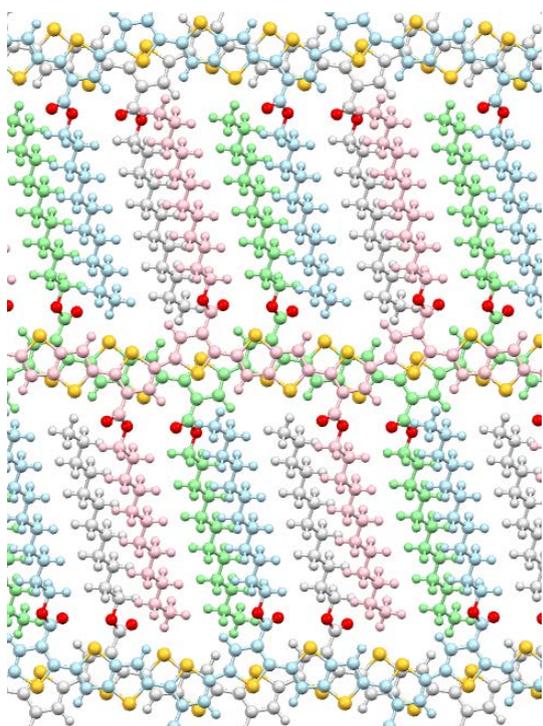


図4. T3(図1)の固体状態モデルの構造

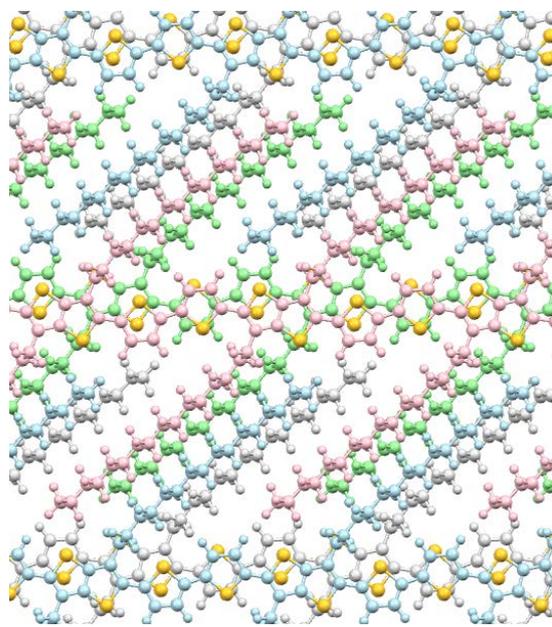


図6. T5(図1)の固体状態モデルの構造

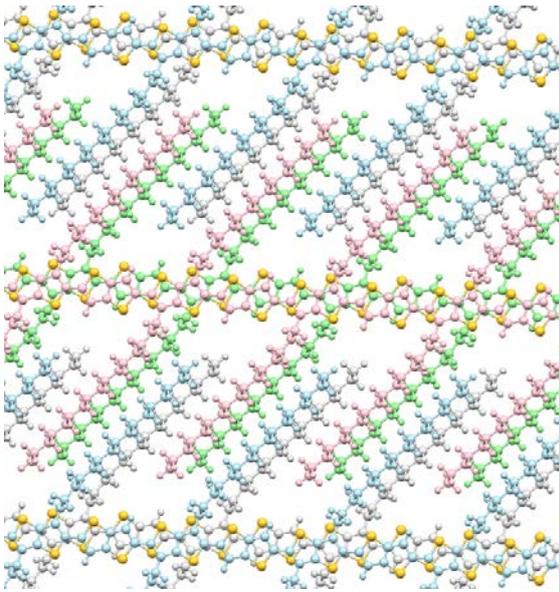


図7. T6(図1)の固体状態モデルの構造

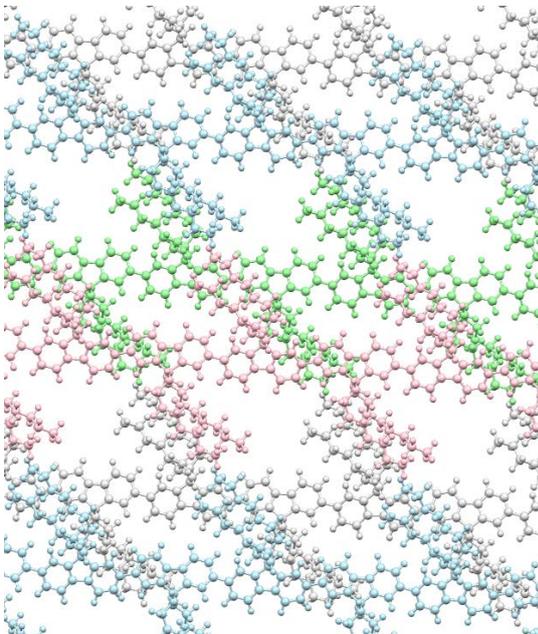


図8. F1(図1)の固体状態モデルの構造

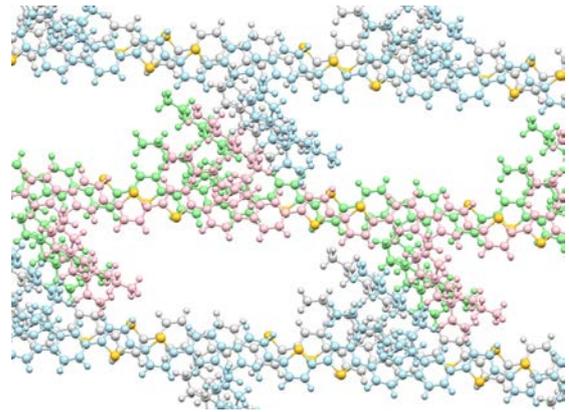


図9. F2(図1)の固体状態モデルの構造

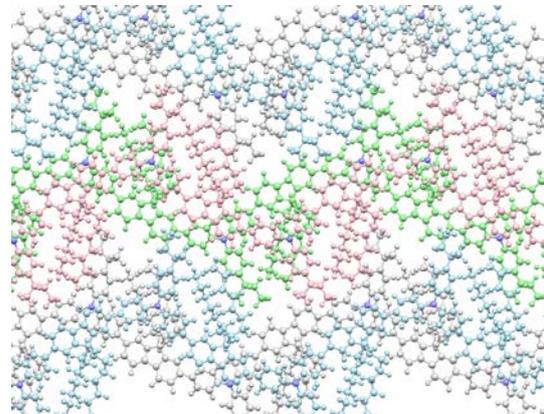


図10. F3(図1)の固体状態モデルの構造

図 1 1 に孤立状態と固体状態の共役環間の捩れ角計算値の差を示す。チオフェン系高分子ではT4 以外は固体状態の捩れ角の方が孤立状態の捩れ角よりも小さい。これは高分子鎖間のスタッキング相互作用が原因と考えられる。

図 1 2 に孤立状態モデルの高分子鎖 1 本、図 1 3 に固体状態モデルから切り出した高分子鎖 1 本、

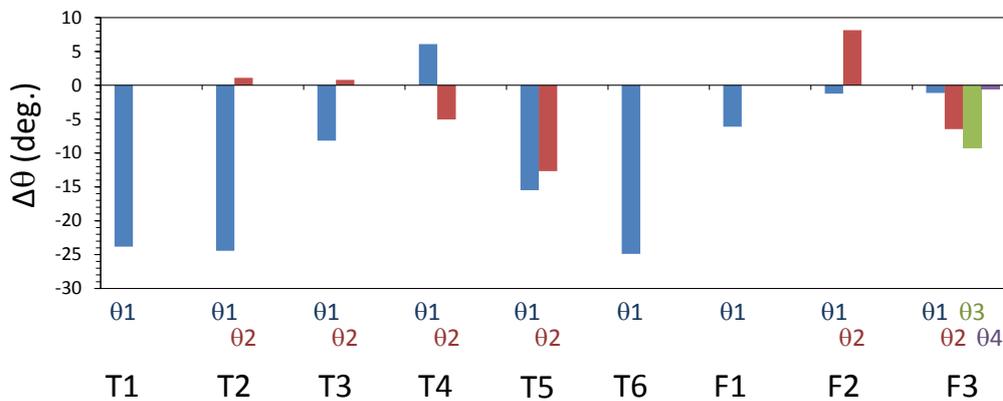


図11. 固体状態と孤立状態の共役環間の捩れ角の差 ( $\theta 1 \sim 4$  の定義は図1参照)

図 1 4 に固体状態モデルから切り出した高分子鎖 3 本のイオン化ポテンシャル計算値に対し、固体状態の高分子のイオン化ポテンシャル実測値をプロットした。相関係数は、それぞれ 0.778、0.949、0.953 である。孤立状態から固体状態になる際の共役環間の捩れ角の変化により、相関が大幅に向上した。高分子鎖間の分子軌道相互作用によりイオン化ポテンシャルの計算値は小さくなるが、相関係数の向上幅は小さい。

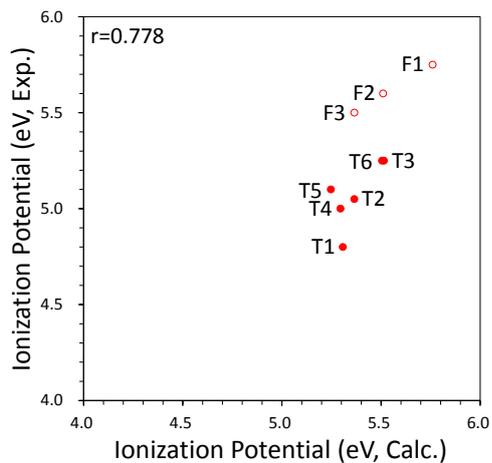


図12. 固体状態における高分子のイオン化ポテンシャル実測値と孤立状態モデルの高分子鎖1本のイオン化ポテンシャル計算値との関係

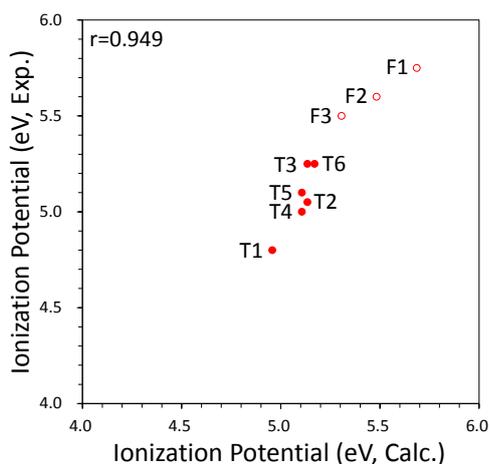


図 1 3 . 固体状態における高分子のイオン化ポテンシャル実測値と固体状態モデルから切り出した高分子鎖1本のイオン化ポテンシャル計算値との関係

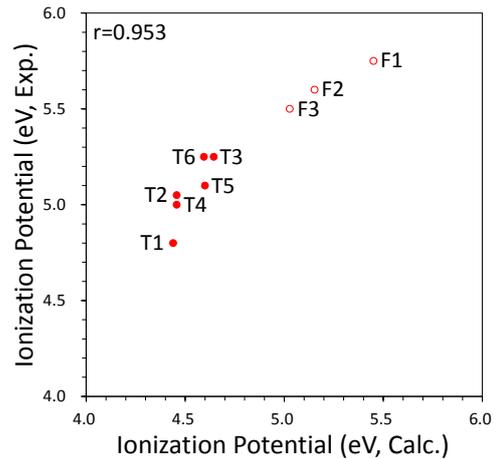


図14. 固体状態における高分子のイオン化ポテンシャル実測値と固体状態モデルから切り出した高分子鎖3本のイオン化ポテンシャル計算値との関係

#### まとめ、今後の課題

第一原理バンド計算により、チオフェン系高分子の固体状態では、一部の例外を除き、スタッキング相互作用によって孤立状態よりもヘテロ環間の捩れ角が小さいという結果を得た。この捩れ角減少に伴い、フルオレン系高分子も含めたイオン化ポテンシャルの固体状態における実測値と高分子鎖1本に関する計算値との間の相関係数は 0.778 から 0.949 に向上した。固体状態モデルから切り出した高分子鎖3本について計算したイオン化ポテンシャルは、高分子鎖間の分子軌道相互作用により、高分子鎖1本を切り出した場合より小さくなるが、固体状態における実測値との相関係数は 0.953 であり、向上幅は僅かであった。

今後の課題は、イオン化ポテンシャルの実測値と計算値の差がより小さい計算モデルと計算方法の探索である。図13においては、実測値と計算値の差は比較的小さいが、より現実に近いモデルに関する図14では差が大きい。また、別系統の高分子系有機半導体についても検討し、チオフェン系、及びフルオレン系と比較する予定である。

## 参照文献

- 1) 栗田靖之, 平成26年度東京工業大学TSUBAME産業利用シンポジウム, 203-208 (2014).  
([http://www.gsic.titech.ac.jp/sites/default/files/H25\\_sangyo\\_sumitomo-chem.pdf](http://www.gsic.titech.ac.jp/sites/default/files/H25_sangyo_sumitomo-chem.pdf))
- 2) Y. Olivier, D. Niedzialek, V. Lemaire, W. Pisula, K. Müllen, U. Koldemir, J. R. Reynolds, R. Lazzaroni, J. Cornil, and D. Beljonne, *Adv. Mater.*, **26**, 2119-2136 (2014).
- 3) a) G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558-561 (1993).  
b) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169-11186 (1996).
- 4) a) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).  
b) S. Grimme., *J. Comp. Chem.*, **27**, 1787-1799 (2006).
- 5) a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).  
b) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988).
- 6) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 217-219 (1972).
- 7) Gaussian 09, Revision D.01, 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.
- 8) a) T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, and K. Saito, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 759-761 (2009).  
b) I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, and W. Zhang, *Adv. Mater.*, **21**, 1091-1109 (2009).  
c) J. Hwang, E.-G. Kim, J. Liu, J.-L. Brédas, A. Duggal, and A. Kahn, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1378-1384 (2007).