

狭バンドギャップ高分子の設計に適したキノイド性指標の開発

東工大物質理工

○林 慶浩, 佐々木 遼馬, 川内 進

Development of Quinoidal Index for Designing of Narrow-Bandgap polymers

○Yoshihiro Hayashi, Ryoma Sasaki, Susumu Kawauchi

School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 An index based on energetics for designing narrow-bandgap polymers was developed. It is known that a conjugated polymer having an intermediate structure between an aromatic type and a quinoid type monomer unit exhibits a narrow-bandgap. In this study, a simple index for designing narrow-bandgap polymers was developed by evaluating the stability of quinoid form of monomer units with an isodosmic reaction. Since this index can be calculated only from monomer calculation, it can be calculated more easily and faster than conventional index based on the bond alternation that requires PBC calculation. In addition, this index can be uniquely determined for polymers containing heterocyclic rings and polycyclic units which are difficult to evaluate with conventional indexes. Furthermore, this index can be applied to copolymers, and it was also possible to select the suitable combination of monomers to design narrow-bandgap copolymers.

【序】 高分子半導体の性能はそのバンドギャップに強く依存する。狭バンドギャップ高分子の設計指針の一つに、芳香環型とキノイド型の中間的構造を目指すアプローチが提案されている[1-3]。これは、このような構造は結合交替が小さく、結合交替が小さいほど狭バンドギャップを示すことによる。例えば Fig. 1 に示す poly(isothianaphthene) は狭バンドギャップ (1.0 eV) 高分子であり、芳香環型とキノイド型の中間的な構造である [2]。この設計指針に基づく高分子設計のために、結合交替に基づく指標が提案されている[3]。

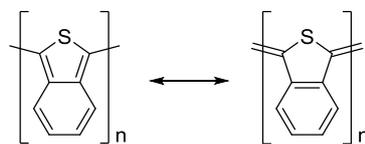


Fig. 1. Chemical and resonance structure of poly(isothianaphthene).

本研究では、分子構造そのものではなく、モノマーのイソデスミック反応を用いた簡便なバンドギャップ予測指標を提案する[4]。このような指標は、結合交替の構造に基づく評価が難しかった複素環を含んだ高分子や多環の高分子に対しても一意に決めることができる。また、この指標を共重合体のバンドギャップ予測に適用することができれば、狭バンドギャップを発現するために最適なモノマーの組み合わせを選ぶことも可能となる。

【方法】 バンドギャップ予測の指標として Fig. 2 に示すイソデスミック



Fig. 2. Isodesmic reaction of a dimethylated monomer with oligo-acetylene

反応のエネルギー変化を用い、これをキノイド化安定エネルギー (QSE) と定義した。QSE が正值であれば、高分子化したときに芳香環型構造をとり、負値であればキノイド型構造をとると考えられる。計算には Gaussian 09 を用い、QSE の計算には ω B97X-D/6-311G(d,p)、バンドギャップの PBC 計算には B3LYP/6-31G(d,p) を用いた。

【結果・考察】 268 種のホモポリマーのバンドギャップの計算値を、QSE に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。QSE = 0 付近でバンドギャップは最低となった。QSE = 0 の状態は芳香環型とキノイド型の中間的な構造であることを示している。すなわち、QSE = 0 付近では結合交替が小さくなり狭バンドギャップとなったと考えられる。

QSE とホモポリマーのバンドギャップの関係を単環の高分子と多環の高分子を分けてプロットしたところ、多環の高分子のほうが同程度の QSE でもより狭バンドギャップとなった。このことから QSE にはサイズ効果があることが示唆された。

そこで、モノマーの π 電子数を用いて、QSE のサイズ効果を補正した。Fig. 4 に様々なホモポリマーのバンドギャップの計算値をサイズ補正済み QSE (QSE_{sc}) に対してプロットした。QSE と比較して QSE_{sc} は高分子のバンドギャップの計算値との間の相関が改善された。このことから、QSE からバンドギャップを予測するにはサイズ補正が重要であることが分かった。

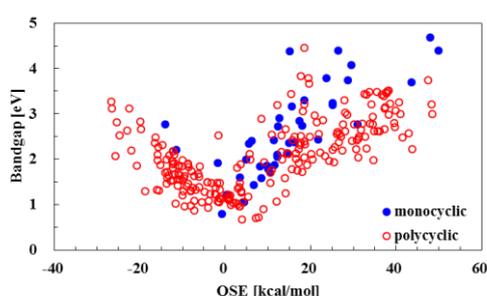


Fig. 3. Correlation between QSE and a bandgap in 268 homopolymers.

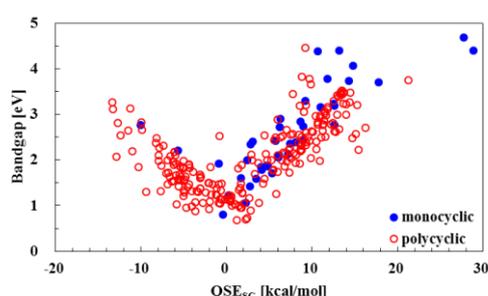


Fig. 4. Correlation between size-corrected QSE (QSE_{sc}) and a bandgap in 268 homopolymers.

さらに、QSE と QSE_{sc} を交互共重合体へ拡張した。交互共重合体の QSE (QSE_{co}) 及び QSE_{sc} (QSE_{sc,co}) は、構成するモノマーの QSE 及び QSE_{sc} の平均値であると仮定した。Fig. 5 に様々な交互共重合体のバンドギャップの計算値を QSE_{co} と QSE_{sc,co} に対してプロットした。交互共重合体においては QSE_{co} 及び QSE_{sc,co} が 0 付近で最も狭バンドギャップとなった。この結果から、狭バンドギャップの交互共重合体を設計するには、QSE_{co} が 0 付近になるようモノマーを組み合わせるといふ、狭バンドギャップ高分子設計のための指針が得られた。軌道や機械学習による解析の詳細は当日発表する。

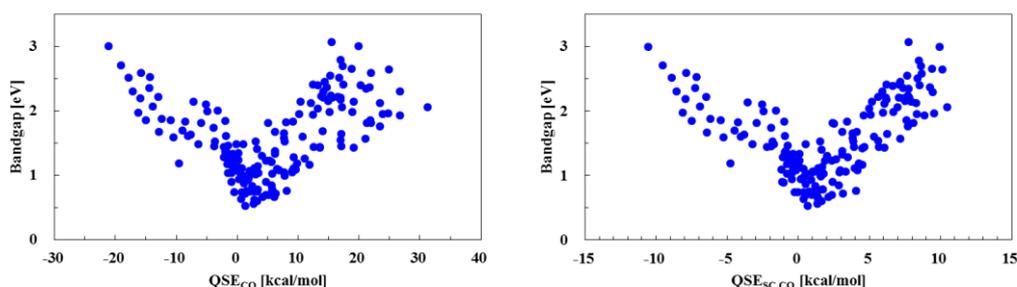


Fig. 5. (left) Correlation between QSE_{co} and a bandgap of the 179 alternate copolymers. (right) Correlation between QSE_{sc,co} and a band gap of the alternate copolymers.

【参考文献】

- [1] Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.*, **17**, 115-121 (1987).
- [2] Lee, Y. S.; Kertesz, M. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, **21**, 163 (1987).
- [3] Bérubé, N.; Gaudreau, J.; Coité, M. *Macromolecules*, **46**, 6873-6880 (2013).
- [4] 大槻 恒太, 林 慶浩, 川内 進 *J. Comput. Chem., Jpn.*, **16**, 123-125 (2017)