

# 計算科学を用いた 材料の機能予測と設計

住友化学株式会社

先端材料探索研究所

石田 雅也

栗田 靖之

中園 明子

## Materials Design and Prediction Using Computational Science

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Advanced Materials Research Laboratory

Masaya ISHIDA

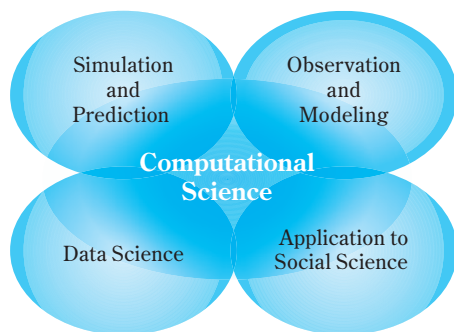
Yasuyuki KURITA

Akiko NAKAZONO

Recent progress in simulation and computer technology has helped the growth of computational materials science. Computer aided design of materials with high functionality based on theories of materials science has become an important and essential part of research and development in our company. Here, we introduce our work on the computational analysis of inorganic fluorescent and organic semiconductor materials. Also, we show how recent progress in this field can influence the directions of our research in the future.

### はじめに

近年、計算科学は、計算機を用いた科学研究の方法論として、実験・理論と対比して「第3の科学」と呼ばれており、Fig. 1に示すような4つの領域から成る<sup>1)</sup>。当社における計算科学は「現象の理解と予測」において、当社の様々な技術開発における有用な研究手段の一つと位置づけられ、効率的に化合物をスクリーニングするための指標提案や、高い機能を有する材料の構造提案など、研究開発の方向を提示するのに活用されてきた。



**Fig. 1** Schematic overview of four functions of computational science pictured by the author based on reference 1

当社は、後述するように、計算で分子の構造や機能を予測する分子設計の活用において、長い歴史と経験を有している。当社における分子設計技術は、当初、農薬の設計に適用されたが、その後の技術革新と計算機の著しい進化とともに、より複雑で大きな構造を計算の対象とする材料設計技術（以下、計算材料科学。Fig. 1のSimulation and Predictionに相当）へと発展し、当社の材料開発にとって重要な位置を占めるに至った。

現在、計算科学を取り巻く状況は大きく変化しつつある。特に、2000年以降、汎用並列計算機の普及によって、多くの計算科学ソフトウェアが並列計算に対応するようになり、産業界における科学技術計算の高速化と大規模化が加速した。これと並行して、国内大型計算機の産業利用の普及が図られ、国立研究開発法人 海洋研究開発機構の地球シミュレータや東京工業大学のTSUBAMEなどの産業利用が進むとともに、2012年9月には、国立研究開発法人 理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」(以下、「京」スパコン) が本格稼働を開始し、その飛躍的に向上した計算能力を産業界でも利用することが可能となった<sup>2)</sup>。当社も「京」スパコンの稼働当初から産業利用率を活用して、材料構造と電子状態に関する大規模電子状態計算の将来的な基礎技術確立に向けた検討を行っている。

本稿では、分子設計から材料設計に至る当社の計算

科学の取り組みを実際の解析事例とともに紹介し、計算材料科学の手法が材料開発においてどのように活用されているか、そして、今後どのような方向へ発展すべきかを考察する。本稿の構成は、以下の通りである。次章において、当社の計算科学の歴史を概観し、筑波地区研究所での計算材料科学の取り組み事例を紹介する。最後に、最近の計算材料科学の動向を概観し、それらを踏まえて当社の計算科学が今後目指す姿を提示する。

## 当社の計算科学の取り組み

### 1. 当社の計算科学の歴史

当社の計算科学の起源は、1970年代に宝塚地区の研究所で開始した農薬の構造活性相関研究にある。農薬の活性（殺虫活性、殺菌活性、除草活性）と農薬の基本化学構造の一部を置換する置換基の疎水性パラメータ、電子吸引性パラメータ、立体パラメータ等との関係を重相関解析するHansch-Fujita法<sup>3)</sup>が除草剤Sumiherb<sup>®4)</sup>等の開発に活用された。置換位置が複数ある場合、活性を最高にする置換基の組み合わせを見出すのは困難な作業である。この問題を解決するため、高山と吉田らは、構造活性相関解析で得られた相関式に、置換基パラメータデータベースから置換基パラメータを代入し、種々の置換パターンの活性を予測して、活性の高い順に出力する計算機プログラムPREHACを開発した<sup>5)</sup>。PREHACは、現在世界的に注目を集めているマテリアルズ・インフォマティクスの先駆けの一つであると言える。その後、1980年代に、当社は日本電気(株)と共同で、PREHAC等を発展させたコンピューター・ケミストリーシステムACACS<sup>6)</sup>を開発し、農薬の構造活性相関解析<sup>7)-11)</sup>ばかりでなく、合成染料等の特性解析にも活用した。1990年に、ACACSの開発者の一人である吉田は筑波研究所に異動し、善甫（現在は法政大学教授）らと共にコンピューター・ケミストリーの範囲を材料設計とデバイス設計にまで広げて計算材料科学とし<sup>12)</sup>、現在に至っている。

### 2. 当社の計算材料科学の取り組み事例

企業における材料開発は、素材としての特性や機能に優れる分子や材料を探索するだけでなく、目的の製品形態において所望の特性や機能が発現されるように材料の最適化を図り、システムに組み込んで最終製品として市場に出すまでの一連のアプローチから成る。これは、物質が階層構造を形成していることと密接に関連しており、例えばエレクトロニクス関連材料では、ミクロな素材が凝集してより複雑な高次構造を形成し、最終的にそれが連続体である素子に組み込まれてデバイス特性を発現する。

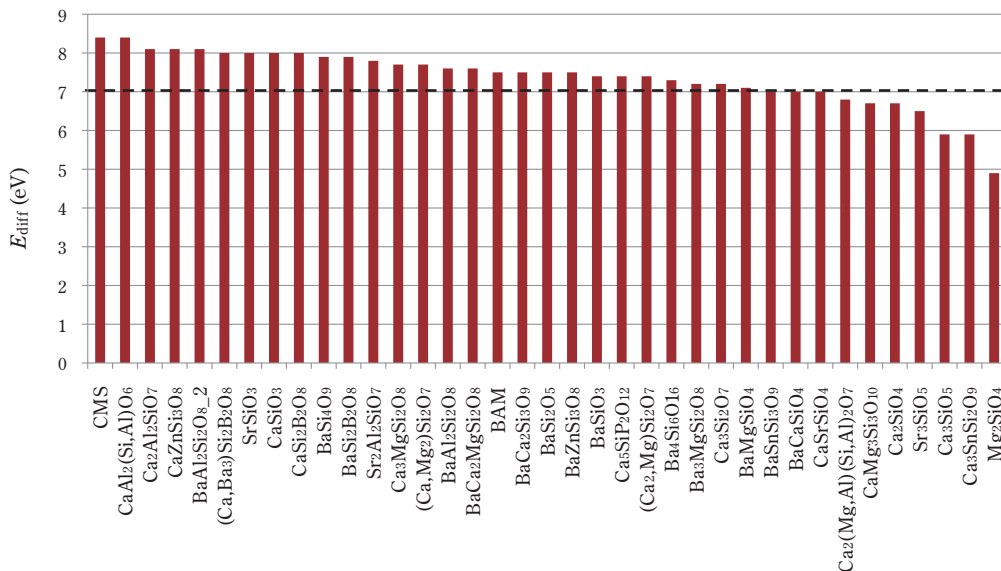
計算材料科学に求められる役割の一つは、このような一連の開発段階における物質の様々な形態に由来する現象の本質を明らかにし、それに基づいて材料素材やその凝集構造が発現する特性や機能を予測することで新たな着想のヒントを与え、新規あるいは高機能な材料や革新的プロセスの創出に寄与し、研究開発の効率化を図ることである。

本節では、当社における計算材料科学の取り組み事例を四つ紹介する。最初に、無機蛍光体材料の光学バンドギャップ予測による材料探索手法を紹介し、次に東京工業大学TSUBAMEや「京」スパコンを活用した有機半導体材料の伝導特性や光学特性に関する手法の検討結果を、最後に塗布プロセスにおいて重要となる化合物の溶解性予測の検討結果について紹介する。

#### (1) 無機蛍光体材料の光学バンドギャップ予測による材料探索手法

無機蛍光体材料は、蛍光灯などの照明用途のほか、プラズマディスプレイやシンチレーション材料などにも用いられており、ドーピングする希土類元素の種類とその価数によって赤、緑、青の発光色を得ることが可能である。ここで紹介する無機蛍光体は、Eu<sup>2+</sup>をドーピングしたシリケート系材料で、真空紫外線励起（波長147nmおよび172nm）により青色発光を示すものである<sup>13)</sup>。一般的に無機蛍光体材料の光吸収・発光過程では、酸化物等の母結晶が真空紫外線を吸収した後、そのエネルギーがドーピングした希土類元素に移動し、希土類元素が発光すると考えられている<sup>14)</sup>。したがって、材料探索の観点からは、真空紫外線の2種類の励起波長に対応した光学バンドギャップを有する母結晶をいかに見出すかが重要なポイントとなる。

母結晶の光学バンドギャップは、いわゆる固体のバンド計算と呼ばれる第一原理電子状態計算手法を用いて求められる。計算のもとになる理論に含まれる近似の問題で、光学バンドギャップの絶対値は実測値に比べて小さめに計算されるが、物質の違いによる定性的な傾向はよく再現することが知られている<sup>15)</sup>。我々は、バンド計算を用いて様々なシリケート系母結晶の光学バンドギャップを計算し、147nmおよび172nmの励起波長に適合するシリケート系母結晶の探索を行った<sup>16)</sup>。ここでは、無機結晶構造データベースから各種組成のシリケート系結晶構造データを約30種類取得し、それらすべてについてバンド計算による構造最適化計算を行い、その時の光学バンドギャップを求めた。光学バンドギャップは、状態密度分布の価電子バンド端とdバンド第一ピークとのエネルギー差 ( $E_{diff}$ ) で算出した。その結果をFig. 2に示す。このうちFig. 2左端のCMS (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)は147nm吸収を持つことが知られているため、この結晶の光学バンドギャップ計算値を147nm



**Fig. 2** The host excitation energies of various non-doped silicate hosts, estimated by using the energy difference ( $E_{diff}$ ) between the VB top and the first maximum intense d band calculated using the VASP code<sup>17)</sup>. The scissors operator of 1.4 eV for all unoccupied bands is uniformly applied. The dashed line at 7 eV indicates the uncorrected value of  $E_{diff}$ . © IOP Publishing. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.

(8.4eV) の吸収エネルギーに一致するように補正して、すべての光学バンドギャップを比較してある。

既存の青色無機蛍光体材料として知られるアルミン酸塩系母結晶BAM(BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)は172nm吸収を有するが、補正後のBAMの光学バンドギャップの計算値は、その励起エネルギー (7.2eV) によく対応していることがわかる。この計算結果に基づくと、BAMの近傍に位置するBaCa<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>やBaCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>などが、172nm励起に適合するシリケート系母結晶の候補構造であると期待される。実際、BaCa<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>は172nm励起に対応した無機蛍光体母結晶として開発され、計算結果はその実験事実を支持する結果となっている。

このように理論計算を用いて一連の化合物や物質に固有の特性を計算し候補構造を絞り込むやり方を、我々は計算機スクリーニングと呼んでいる。現状では、計算精度の問題などがあるものの、このような手法をより広範な化合物の探索に適用すれば、材料探索の効率化に繋がると期待される。

なお、無機蛍光体の光励起および発光機構に関する詳細解析については、文献16)に譲ることとする。

## (2) 有機半導体材料の設計

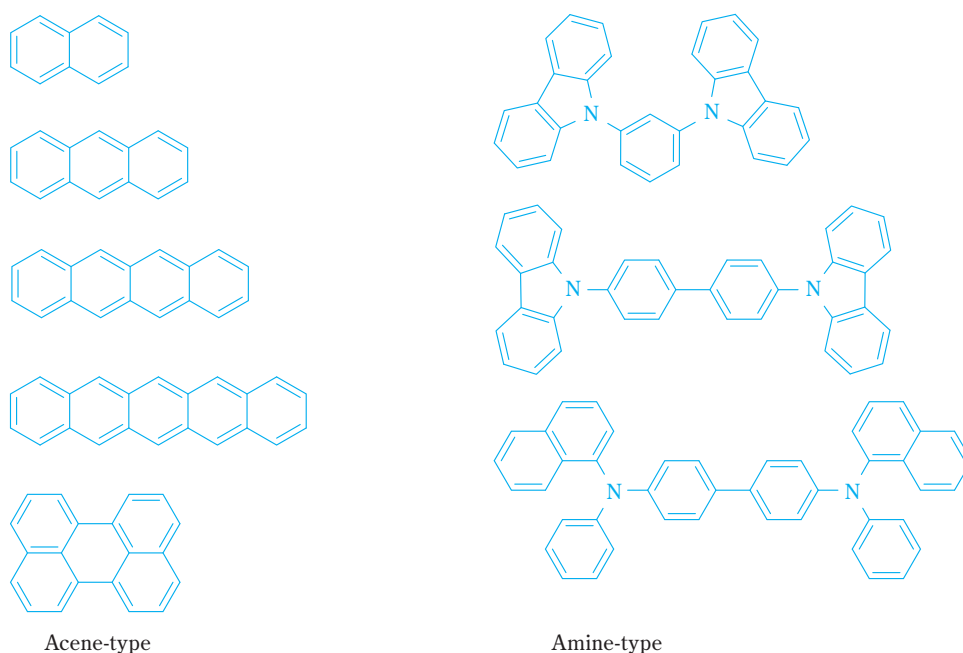
有機EL(電界発光)ディスプレイや有機トランジスタ、有機太陽電池は、インクジェット法や印刷法等の比較的安価なプロセスで作製可能であり、軽い、薄い、フレキシブルといった特徴を有する次世代デバイスとして注目を集めている。上記デバイスを構成するキーマテリアルが有機半導体である。

有機半導体が機能を発現する際に重要なのが、電極からのキャリア(電子、あるいはホール)注入と有機半導体中のキャリア伝導である。これに加え、有機ELディスプレイでは、電子とホールの結合消滅によって起こる発光、有機太陽電池では、光吸収によって生じる励起状態からの電子-ホール対生成が重要である。また、有機半導体分子の凝集構造の特徴(結晶性等)が、上記過程に大きな影響を及ぼすことが知られている。以下、ホール注入性とホール伝導性に関する我々の検討について記す。

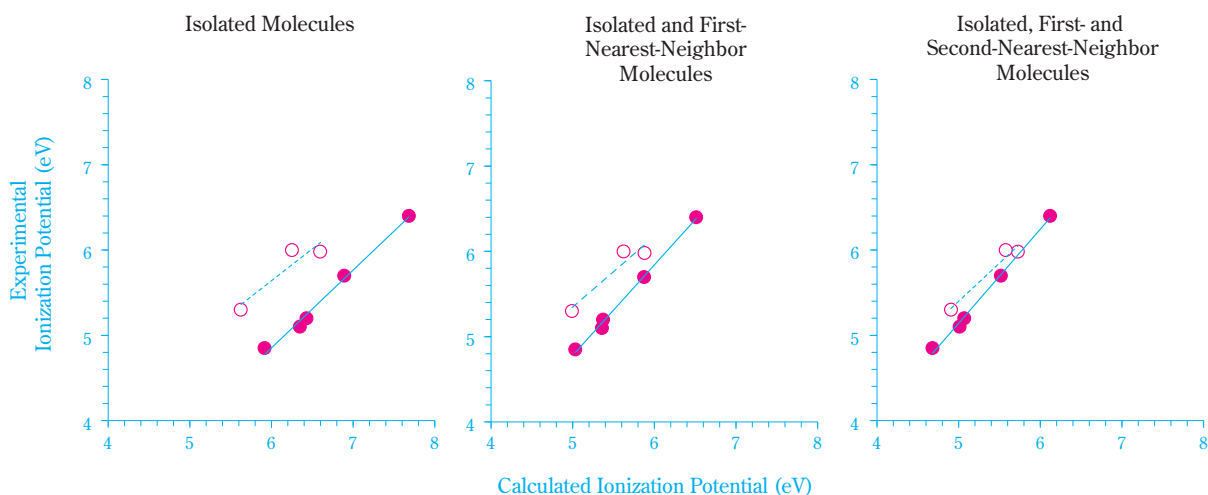
### ① 電極から有機半導体へのホール注入性

電極から有機半導体へのホールの注入性に影響する因子の一つとして、電極材料のフェルミエネルギーと有機半導体の価電子バンド上端エネルギーの差がある。このエネルギー差が小さいほどホール注入が起こり易くなり、電気抵抗が小さくなる。これは、省電力の観点から好ましい。

実験では、有機半導体の価電子バンド上端エネルギーは、光電子分光法により測定されるイオン化ポテンシャルのマイナス値として評価される。一方、理論計算では、単分子のHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)レベルを計算して評価されることが多い。しかし、有機半導体は、多数の有機半導体分子の集合体であるため、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等の分子間相互作用の影響があり、単分子のHOMOレベル計算値では実測イオン化ポテンシャルの傾向を説明できないことがある。以下に例<sup>18)</sup>を挙げる。



**Fig. 3** Molecular structures of organic semiconductors for ionization potential calculations

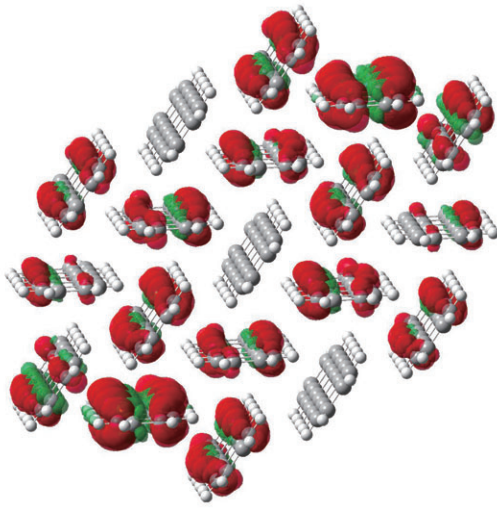


**Fig. 4** Experimental and calculated ionization potentials

我々は、上記ホール注入性を予測するための基礎として、低分子系有機半導体のイオン化ポテンシャルについて検討した。Fig. 3に示す低分子系有機半導体を構成する単一分子について、Gaussian09プログラム<sup>19)</sup>を用い、密度汎関数法 (B3LYP/6-31G\*レベル) で中性状態とカチオンラジカル状態のエネルギー差として計算したイオン化ポテンシャルと実測イオン化ポテンシャル<sup>20)</sup>の関係をFig. 4に示す。アセン系低分子 (●) とアミン系低分子 (○) は、異なる相関直線で記述される。ところが、実測単結晶構造<sup>21)</sup>における第一近接分子まで含めてイオン化ポテンシャルを計算すると、アセン系低分子とアミン系低分子の相関直線は近づき、更に第二近接分子まで含めて計算すると、両者の相関

直線はほぼ重なる。この時、アセン系低分子とアミン系低分子を合わせた実験値と計算値の相関係数は、1分子モデル、第1近接モデル、第2近接モデルについて、それぞれ0.73、0.89、0.98である。

以上の結果から、種々の有機半導体のイオン化ポテンシャルの傾向を統一的に理解するためには、単一分子に関する計算では不十分であり、少なくとも第二近接程度までの分子を含めた分子集合体としての計算モデルを用いる必要があることが分かる。これは、Fig. 5に示すペンタセンの例から分かる様に、イオン化した際、スピン密度が複数分子に非局在化することが原因と考えられる。



**Fig. 5** Spin density calculated for isolated, first- and second-nearest-neighbor pentacenes

## ② 有機半導体中のホール伝導性

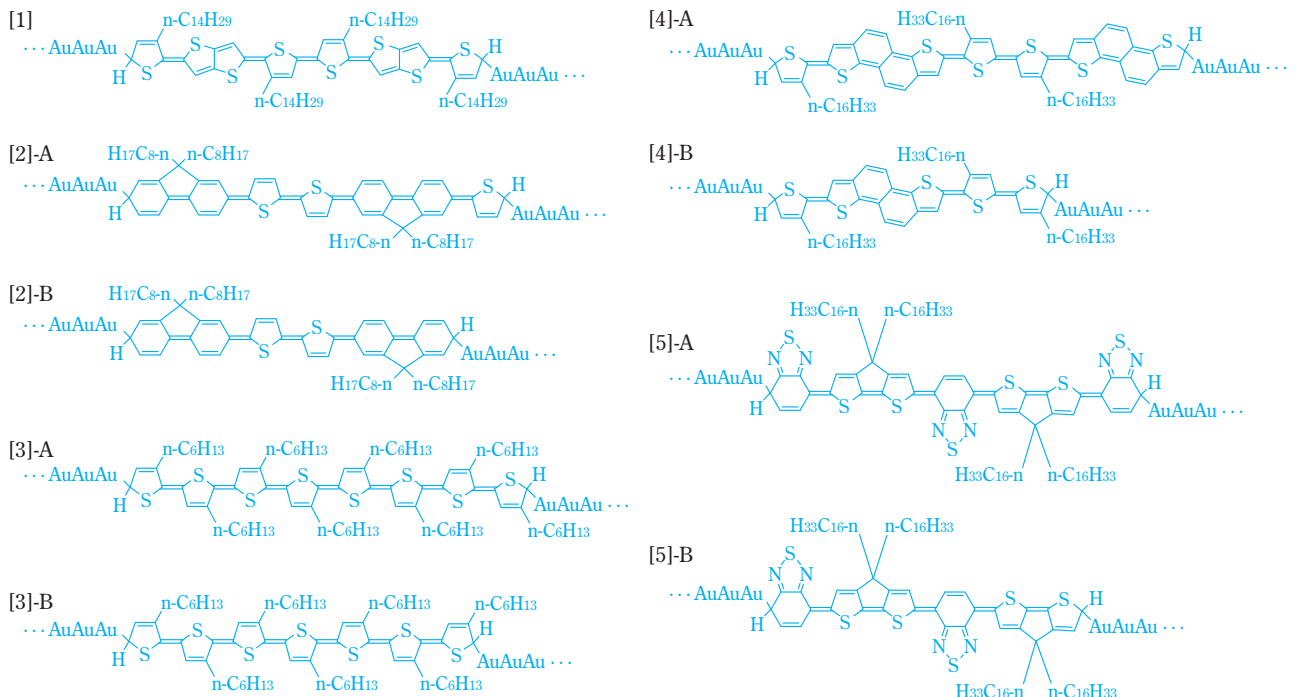
有機半導体中のキャリア移動度を向上させることは、先に挙げた3つのデバイスの中では、有機トランジスターを高性能化する上で重要である。電極間の電圧が一定の場合、キャリア移動度を大きくすることにより、電流を増やすことができる。有機トランジスターは、フレキシブルな有機ELディスプレイの画素の明るさ調節等への応用が考えられているが、省電力の観点から、低電圧で、ある値以上の電流を流す必要があるため、キャリア移動度の向上が課題となっている。

有機半導体中のキャリア伝導を計算するための理

論・方法としては、Marcus理論<sup>22)</sup>、バンド理論<sup>23)</sup>、非平衡グリーン関数法<sup>24)</sup>、時間依存Schrödinger法<sup>25)</sup>等がある。以下、我々が、高分子の主鎖内伝導度の指標として、非平衡グリーン関数法により計算される主鎖内電流、主鎖間伝導度の指標として主鎖HOMO間の共鳴積分を用いた例<sup>26)</sup>を記す。

非平衡グリーン関数法の分子系への適用は、1997年にDattaらが始めた<sup>24)-a)</sup>。グリーン関数による量子力学の記述は波動関数による記述、すなわちSchrödinger方程式と数学的に等価である。グリーン関数は、ある時間にある点で起こった事象が、その後、別の点に伝播する確率を表現するため、伝導現象の記述に適している。

主鎖内電流は、以下の手順で計算した。まず、高分子モデルの両端の炭素原子に金原子を1個ずつ付加した構造について、Gaussian09プログラム<sup>19)</sup>を用い、密度汎関数法 (B3LYP/3-21G\*, Lanl2DZ(Au)レベル) で安定構造を計算した。次に、前記末端原子2個を結ぶ直線と平行な直線で末端の原子に結合した金原子を通る直線を引き、その直線上において他端と逆の方向に無限に続く金原子列を結合させ次元金電極を形成した。次元金電極の形成は、2個の端の原子についてそれぞれ行い、隣接金原子間距離は金結晶中の実測値2.884Åとした。そしてPBE密度汎関数とDZP基底関数、Troullier-Martins擬ポテンシャルを用い、TranSIESTAプログラム<sup>24)-c)</sup>で、0.3Vの電圧を加えた時の電流値を計算した。主鎖内電流を計算したモデル構造をFig. 6に示す。[1]以外は2個のモデルAとBを設定した



**Fig. 6** Model structures for calculations of the intra-chain current

のは、電流の主鎖長依存性を考慮し、式(1)によって[1]の長さ相当の電流値  $I_{A-B}$  を計算するためである。

$$I_{A-B} = \exp\left[\frac{\{\ln(I_A) - \ln(I_B)\}(L_S - L_B) + \ln(I_B)}{L_A - L_B}\right] \quad (1)$$

式中、 $I_A$ と $I_B$ は、それぞれモデルAとBにおいて、0.3Vの電圧を印加した際に流れる電流計算値、 $L_A$ 、 $L_B$ 、 $L_S$ は、それぞれモデルA、モデルB、[1]の金原子が結合した両末端原子間距離である。

キャリア伝導がホッピング伝導の場合、Marcus理論を適用可能であり、分子間のホールホッピングの確率はHOMO間共鳴積分の2乗に比例する。ホール移動度はホールホッピング確率に比例するため、HOMO間共鳴積分が大きいほどホール移動度は大きくなる。また、キャリア伝導がバンド伝導の場合、バンド理論を適用可能であり、ホールの有効質量はHOMO間共鳴積分が大きいほど小さい。ホール移動度は、ホールの有効質量に反比例するため、やはりこの場合もHOMO間共鳴積分が大きいほどホール移動度は大きくなる。

HOMO間共鳴積分  $H_{AB}$  は式(2)で計算した。

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \psi_{HOMO}^A | KS^{AB} | \psi_{HOMO}^B \rangle \quad (2) \\ &= \left| \sum_i \sum_j C_{i,HOMO}^A C_{j,HOMO}^B \langle \psi_i^{AB} | KS^{AB} | \psi_j^{AB} \rangle \right| \\ &= \left| \sum_i C_{i,HOMO}^A C_{i,HOMO}^B \varepsilon_i^{AB} \right| \end{aligned}$$

$KS^{AB}$ は分子Aと分子Bのスタッキング安定構造におけるKohn-Sham演算子、 $\Psi_{HOMO}^A$ と $\Psi_{HOMO}^B$ は、それぞれスタッキング安定構造と同一の空間配置を独立にとった状態における分子AとBのHOMOであり、スタッキング安定構造における分子軌道  $\Psi_i^{AB}$  を用いて式(3)で表現される。

$$\psi_{HOMO}^A = \sum_i \psi_i^{AB} C_{i,HOMO}^A \quad (3)$$

$$\psi_{HOMO}^B = \sum_j \psi_j^{AB} C_{j,HOMO}^B$$

$C_{i,HOMO}^A$ と $C_{j,HOMO}^B$ は展開係数を表す。 $\varepsilon_i^{AB}$ はスタッキング安定構造におけるi番目の分子軌道のエネルギーを表す。2分子のスタッキング安定構造とHOMO間共鳴積分は、Gaussian09プログラム<sup>19)</sup>を用い、密度汎関数法(MPW1K/6-31G\*レベル)で求めた。スタッキング構造を計算したモデル構造をFig. 7に示す。

高分子系有機半導体のモデル構造について計算したHOMO間共鳴積分の2乗値と主鎖内電流の大きさを2次元プロットするとFig. 8の様になる。各プロット点に記載した数字はホール移動度の実測値<sup>27)</sup>である。このプロットを見ると、HOMO間共鳴積分の2乗値が大

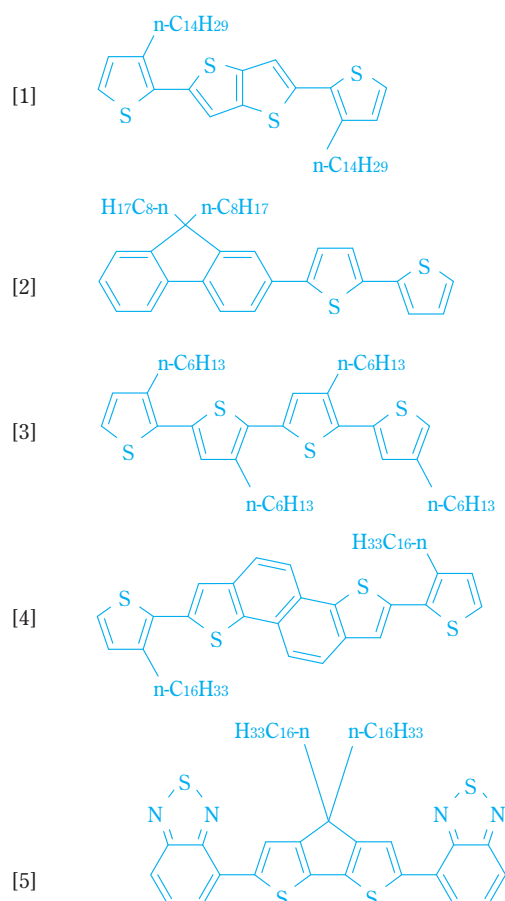


Fig. 7 Model structures for calculations of stacking structures and  $H_{AB}$

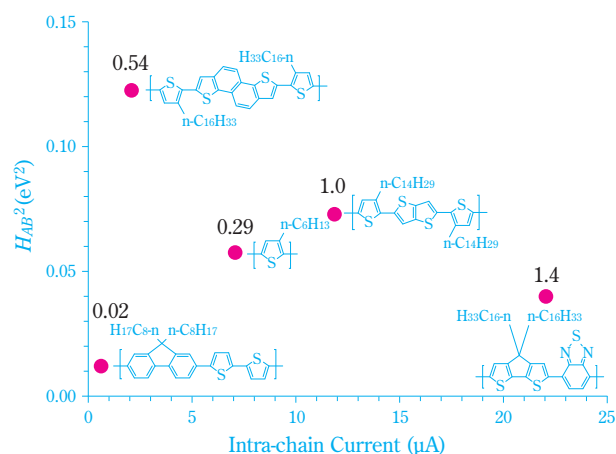
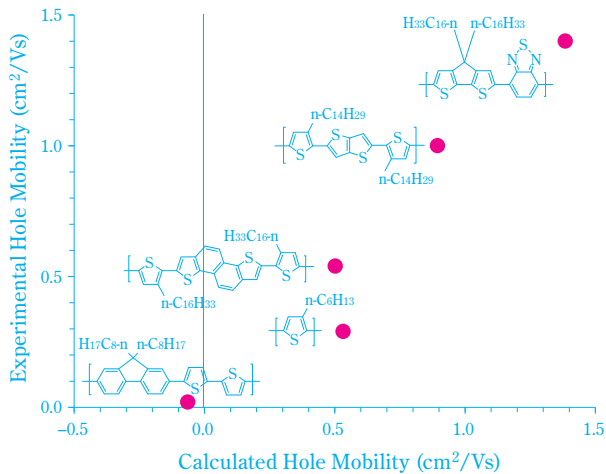


Fig. 8  $H_{AB}^2$  and intra-chain current calculated for polymer models

きいか、或いは主鎖内電流が大きいとホール移動度が高い傾向があることが分かる。

上記2個のパラメータを用いて実測ホール移動度を重相関解析し、得られた相関式から計算されるホール移動度に対して実測ホール移動度をプロットしたのがFig. 9である。重相関係数は0.97と良好であり、上記傾向が裏付けられた。



**Fig. 9** Experimental and calculated hole mobilities

### (3) 「京」スパコンを活用した高分子有機半導体材料の光学スペクトル解析

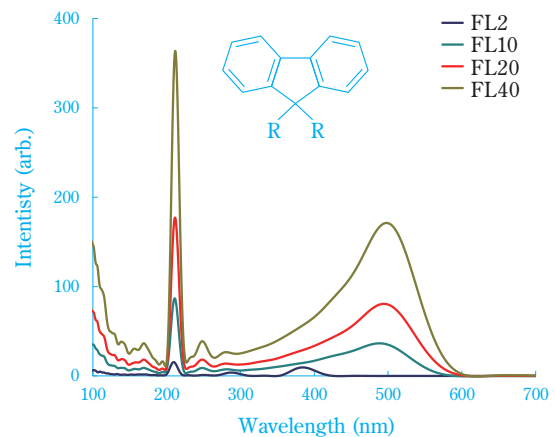
前節において、結晶性など有機半導体分子の凝集構造の特徴が、デバイス特性発現の素過程に大きな影響を与えることから、計算においても分子集合体モデルを用いる必要があることを明らかにした。このことは、高分子系有機半導体材料の計算においても同じであると考えられる。

しかしながら高分子系モデルは、一本の主鎖だけでなく少なくともモノマーユニット10量体程度（数百原子）で構成されるため、その主鎖を複数本含む集合体モデルでは構成原子数が数千～数万原子になる。これに加えて我々が興味ある点は、そのような集合体構造における電子状態であるが、現状では、数千～数万原子を含むモデル系の電子状態計算を社内の計算機で実施することは現実的でない。我々は、そのような大規模電子状態計算については、地球シミュレータや「京」スパコンなど社外の大型計算機を活用して、先端技術獲得と将来の基盤技術確立に向けた検討を行ってきた。本節では、「京」スパコンを活用した高分子系有機半導体材料の光学スペクトルに関する解析事例を紹介する。

我々は、最初にスペクトル計算に用いる実空間実時間型の時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法プログラム<sup>28), 29)</sup> RSRT<sup>30), 31)</sup>を「京」スパコンに移植した。RSRTは地球シミュレータでも動作実績のある第一原理計算プログラム<sup>32)</sup>であるが、「京」スパコン上に移植後、産業利用支援員の協力を得てチューニングを実施し、プログラムの大幅な変更を伴わずに実行時間で1.4倍の高速化を達成した<sup>33)</sup>。

次に、典型的な有機EL材料の一つであるフルオレン (FL) の9位側鎖をメチル基で簡略化した直鎖状一本鎖モデルを用いて、高分子鎖長が電子状態に与える影響をRSRTによる吸収スペクトル計算で検討した<sup>34)</sup>。

スペクトル計算の結果をFig. 10に示す。「京」スパコンの活用により、40量体（約30nm）サイズの高分子鎖モデルの第一原理スペクトル計算を実現できた。この時、分子鎖長を2量体から10、20、40量体と変化させると、最も長波長側の吸収ピーク位置は、鎖長が伸びるとともに長波長シフトするが、10量体以上ではほぼ同じピーク位置を示す。理想的な直鎖構造の場合、10量体程度の分子鎖長モデルで共役系の電子状態を表現できると考えられる。これは、PPVにおけるソリトンやポーラロンの研究から、不對 $\pi$ 電子や電荷がPPVのフェニル環4個程度に広がっているとすると結果と定性的には矛盾しないと考えている<sup>35)</sup>。

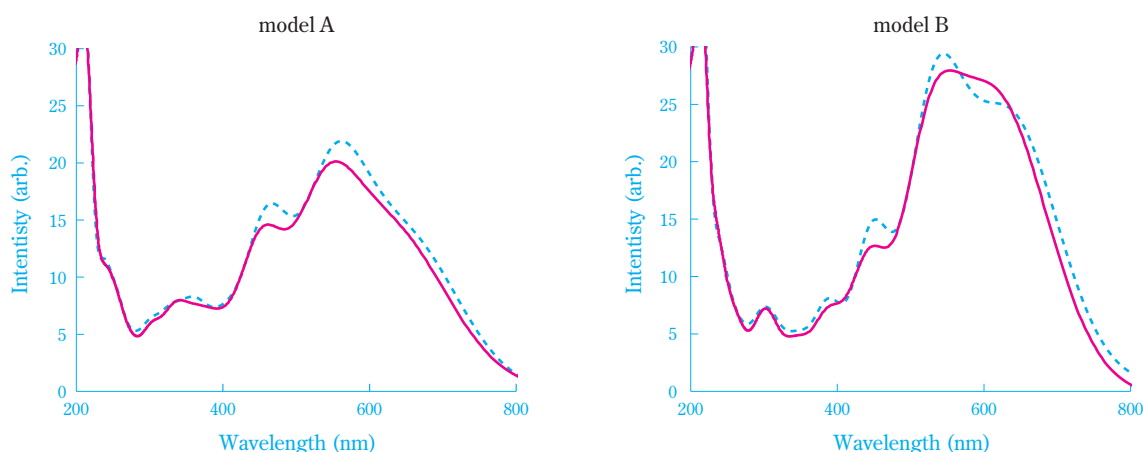


**Fig. 10** Calculated optical spectra of fluorene models using TDDFT/RSRT program. FL2, FL10, FL20 and FL40 stand for dimer, decamer, icosamer and tetracontamer of the models, respectively. Inset picture: chemical structure of fluorene monomer.

また、我々は、高分子鎖が凝集した分子集合体構造の電子状態を理解するために、集合体の電子状態をその構成要素である高分子鎖一本ずつの電子状態と関係づけて理解することを試みている。ここでは、FLの9位側鎖にオクチル基を有する10量体一本鎖が複数本凝集するモデルにおいて、分子鎖の配向が乱れたモデル構造Aと分子鎖が比較的配向したモデル構造Bの吸収スペクトルをRSRTで計算し、それら吸収スペクトルを別途RSRTで計算した構成要素の高分子一本鎖モデルの吸収スペクトルの和と比較してみた。

凝集構造モデルは、計算に用いる格子内にFL10量体の分子鎖モデルを三本配置して周期境界条件のもとで分子動力学計算を行った後、エネルギー的に安定状態となった時の三本鎖が凝集した構造を取り出して、RSRTによる吸収スペクトル計算に用いた。その結果をFig. 11に示す。

分子鎖の配向が乱れたモデル構造Aでは、分子集合



**Fig. 11** Calculated optical spectra using TDDFT/RSRT for disordered aggregation model A (left) and oriented aggregation model B (right). Solid line: spectrum of aggregation model including three molecular chains; Dashed line: sum of three spectrum from individual molecular chain.

体の吸収スペクトル形状は、構成要素の高分子一本鎖の吸収スペクトル和の形状と類似する結果となった。一方、分子鎖が比較的配向したモデル構造Bでは、両者の吸収スペクトル形状は、最も長波長側のピーク形状が異なる結果となった。両者におけるスペクトルの違いの一要因を分子間相互作用の大きさと仮定すると、モデル構造Aの凝集構造におけるスペクトルには単分子鎖の特徴が反映されているのに対し、モデル構造Bの凝集構造におけるスペクトルには、単分子鎖の特徴だけでなく分子配向による分子間相互作用の影響が反映されていることが示唆される。

計算の精度やそれぞれのモデルにおける構造的特徴と電子状態のより詳細な解析は今後の課題であるが、近年、単一分子分光研究が進展し<sup>36)</sup>、単分子鎖の折れ曲り構造やセグメント間の接触等のコンフォメーションが、エネルギー移動や発光機構と関連していることが報告されており<sup>37)</sup>、材料構造と電子状態の関連性をこのような大規模計算を用いて理解することは、今後の有機エレクトロニクス材料の設計・開発にとっても重要であると考えている。

#### (4) 溶解性の予測

溶液塗布プロセスを特徴とする有機デバイス材料開発等では、化合物の溶解性をコントロールすることは重要な技術である。そのため、我々は実用的な溶解性予測のための指標として溶解度パラメータ (Solubility parameter: 以下SP値) に着目している。溶解度パラメータはHildebrandによって導入された正則溶液 (化学的相互作用や会合の無い非電解質溶液) 論により定義される値である<sup>38)</sup>。正則溶液においては、A,B2種の材料の混合エネルギー $\Delta E^{mix}$ が、モル蒸発エネルギー (凝集エネルギー)  $\Delta E_A^V, \Delta E_B^V$ 、モル体積 $V_A, V_B$ 、モル数 $n_A, n_B$ に対して、式(4)のように表される。

$$\Delta E^{mix} = \frac{n_A V_A \cdot n_B V_B}{n_A V_A + n_B V_B} \left[ \left( \frac{\Delta E_A^V}{V_A} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_B^V}{V_B} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (4)$$

SP値は、凝集エネルギー密度の平方根として表される量であり、その値が近いものほど良く混合すると考えられる (式(4)より)。SP値は、実際の材料に対して理論的に必ずしも厳密ではないが、簡易的に溶解性予測をするのに便利なパラメータである。物質に対して定まる量なので、例えば溶質、溶媒の組み合わせ毎に計算することなく、溶質、溶媒の値の一覧を相対比較することによって組み合わせを選択することができる。

SP値の推算方法として、原子団寄与法が一般的に用いられる<sup>39)-41)</sup>。実測値に基づいて原子団の値が決まれば、足し合わせで求める方法である。汎用ポリマーのように実測値が多い材料の類似化合物であれば原子団寄与法で推算可能である。しかし、有機デバイス材料で扱う共役骨格を持つような化合物は実測値が少なく、原子団寄与法を新規化合物の溶解度予測に適用できないことがある。

そこで、我々は、分子動力学法 (MD) により分子集合体の分子間相互作用から凝集エネルギー密度を直接計算する方法を用いたSP値推算法を検討した。MDによる推算では、置換基の位置などの形状の効果、分子同士のパッキングの効果、温度依存性等の原子団寄与法では考慮されにくい効果を反映させることが可能である。

MD計算によるSP値推算法は次のとおりである。① SP値を予測したい材料単一系で、ランダムに配置した分子集合体の初期状態を作成する。② NPTアンサンブルにより、エネルギーと体積が平衡状態となるまでMD計算を行う。③ 体積と形状を固定してNVTアンサンブルによりMD計算を行い、サンプリングする。④ 統計処理によって式(5)によりSP値 $\delta$ を求める。式(5)にお



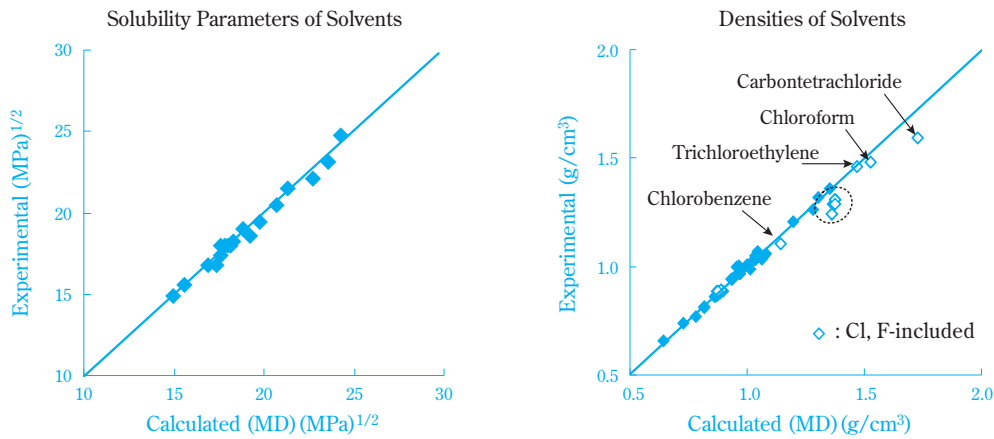
いて、 $V$ は分子集合体の体積、 $E_{coh}$ は凝集エネルギー、 $E_{集合体}$ は集合体のエネルギー、 $E_{孤立分子}$ は集合体を構成する各分子のエネルギーである。

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}, E_{coh} = -(E_{集合体} - \sum E_{孤立分子}) \quad (5)$$

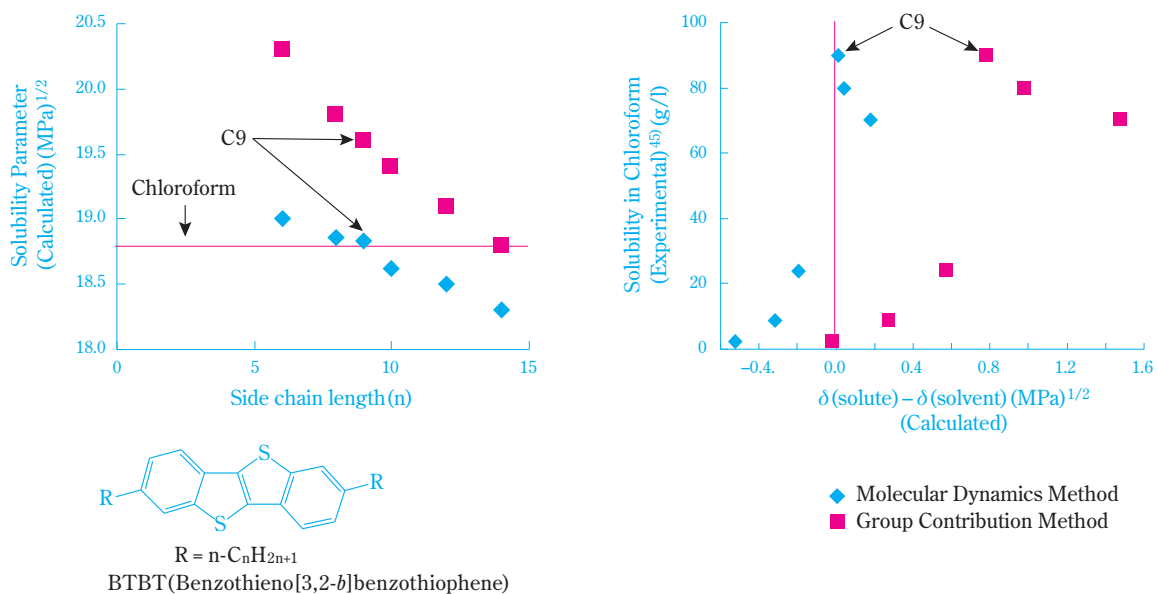
実材料において、分子間相互作用には多くの種類があるが、主に、vdW力（分散力）とクーロン力（静電相互作用力）に分類される。各相互作用ごとに大きさが近いものほどよく混合すると考えられるため、我々は、SP値を式(6)のようにvdW成分とクーロン成分に分けた2次元表示（以下2D-SP値）を行うことを考えた。式(6)において、 $(E_{coh})_{vdW}$ は分子集合体の凝集エネルギーのvdW成分、 $(E_{coh})_{Coulomb}$ はクーロン成分である。

$$\delta_{vdW} = \left[ \frac{(E_{coh})_{vdW}}{V} \right]^{1/2}, \delta_{Coulomb} = \left[ \frac{(E_{coh})_{Coulomb}}{V} \right]^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 $\delta_{vdW}$ と $\delta_{Coulomb}$ を2次元グラフで表示することにより、材料間の溶解性、親和性の程度をグラフ上の距離で表現することができる。分子間相互作用の種類を考慮して溶解性を表現する同様の方法として、Hansen<sup>42)</sup>やHoy<sup>43)</sup>の方法がある。これらはSP値を、分散力、双極子相互作用、水素結合力の独立な3成分で表示するものである。しかし、我々は、これまでに水素結合力の大きな材料を含む一連の材料検討においても上記の2成分に分ける方法で十分な予測ができた例があり、また3成分より2成分の方が表示しやすいことから、2D-SP値が溶解性の有効な指標となると考えている。



**Fig. 12** Solubility parameters (left) and densities (right) of solvents calculated by MD (Experimental data: Polymer Handbook 4th<sup>44)</sup>)



**Fig. 13** Solubility parameters vs. side-chain lengths of BTBT (left) Experimental solubilities in chloroform vs. Calculated solubility parameters of solute ( $\delta(\text{solute})$ ) and solvent ( $\delta(\text{solvent})$ ) (right)

このようにして推算したSP値は、これまでに新規化合物の溶解性予測、可溶性溶媒の選択の他、2種混合系の最適割合、濡れ性を考慮した溶媒選択等にも利用してきた。

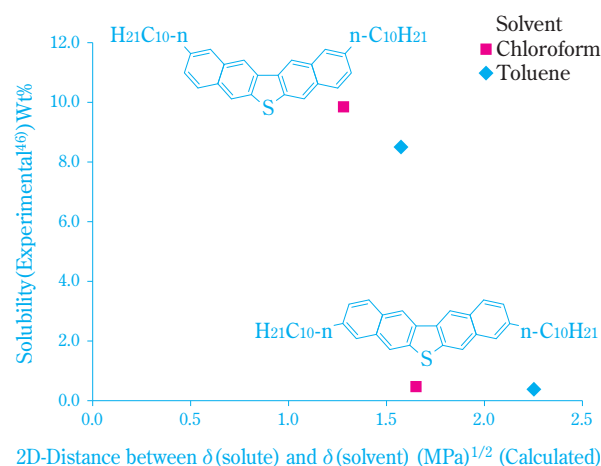
MD計算により溶媒のSP値と密度を計算した例をFig. 12に示す。溶媒等の汎用低分子化合物については、計算値から実測値<sup>44)</sup>を精度良く予測できる。ただし、含Cl、含F溶媒の密度は若干大きめに計算される。

有機トランジスター材料のように配向性があると考えられる材料は、分子軸が適度な角度の範囲で一方向に揃った(ネマティック)構造を初期構造とし、NPTアンサンブルによる計算の際に、セル形状が可変となるようにすることで、分子形状やパッキング性を考慮した計算が可能である。SP値推算法を低分子系有機トランジスター材料のBTBTに適用した例を示す。MD法、原子団寄与法共に、側鎖アルキル長が長いほどSP値が小さくなる傾向は一致する(Fig. 13左)。しかし、原子団寄与法では側鎖長が長くなるほど溶質と溶媒のSP値差が小さく溶解しやすいという予測になるのに対し、MD法ではアルキル側鎖の炭素原子数9(C9)の場合がクロロホルムに最も溶解しやすいという実測溶解度<sup>45)</sup>の傾向と一致する予測となる(Fig. 13右)。これはMD計算により、配向性、パッキング性等の集合体としての性質が考慮されたからである。

溶解性に対する置換基位置の効果の予測は、原子団寄与法では不可能であるが、MD法では可能である。低分子系有機トランジスター材料は、側鎖位置のみの違いで溶解性が大きく異なる。側鎖位置の異なる2種のDNTに対するMD計算によるSP値は大きく異なり、溶

媒への溶解性予測結果は実測値<sup>46)</sup>の傾向と一致した(Fig. 14)。両者のMD計算のsnap shotを見ると、溶解性が大きい方の化合物はパッキングしにくい傾向が見られ、パッキング性が溶解性に関わっていると考えられる。(Fig. 15)

また、高分子と低分子混合系での有機トランジスター材料において、高分子、低分子のSP値から、トランジスター特性を良くする組み合わせを選択する検討も行った。ある一定の条件下でのMD計算から求めた高分子と低分子のSP値差がトランジスター特性と関係することを見出している<sup>47)</sup>。



$$2D\text{-Distance between } \delta(\text{solute}) \text{ and } \delta(\text{solvent}) = ((\delta(\text{solute})_{vdW} - \delta(\text{solvent})_{vdW})^2 + (\delta(\text{solute})_{Coulomb} - \delta(\text{solvent})_{Coulomb})^2)^{1/2}$$

Fig. 14 Experimental solubilities vs. Calculated solubility parameters for 2 structures of DNT (dinaphtho [2,3-*b*:2',3'-*d*] thiophene)

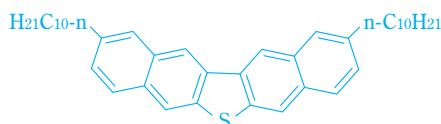
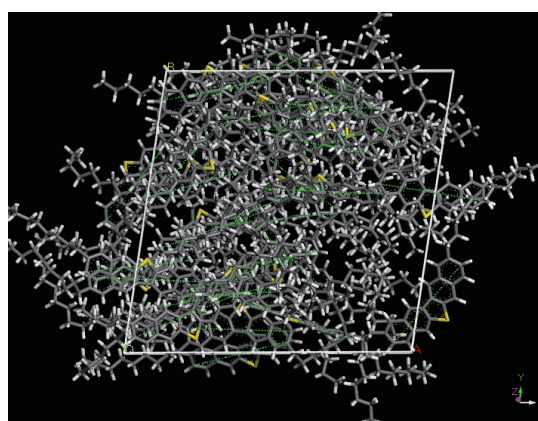
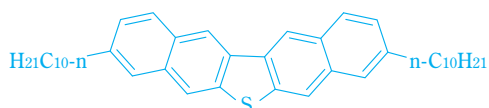
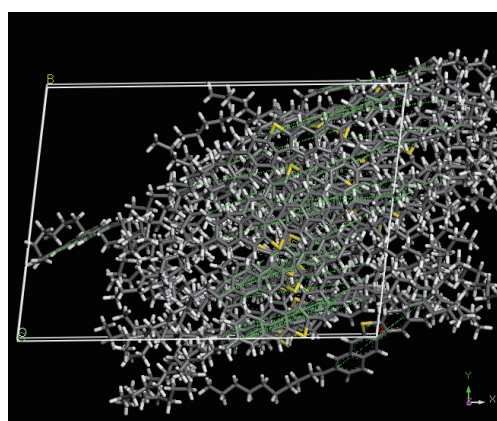


Fig. 15 MD Snap-Shot of DNTs

溶解性予測法として、MD計算によるSP値推算については、以下のような課題がある。

- ① 高分子については、モデルの鎖長により計算値が異なり、絶対値の推定が困難。同種の高分子同士の相对比较は可能であるが、低分子材料との大小比較等は困難。
- ② 計算結果が初期モデルに依存。
- ③ 計算に時間が掛かる。

今後、SP値推算においては計算精度と速度の向上および、秩序構造等、構造パラメータをより考慮したMD計算の検討、さらに、SP値以外の他の溶解性に関わるパラメータを加味した溶解性推算式の検討等を行っていく予定である。

## おわりに

2011年、米国ではオバマ大統領が、米国内産の競争力強化に向けて“2X faster & 2X cheaper”をキャッチフレーズにMaterials Genome Initiativeを発行した<sup>48)</sup>。その中では、一般的に材料開発からそれが製品として市場に出るまでに、およそ10~20年かかるということが指摘されている。この期間をできるだけ短縮するために、材料固有の特性を計算機シミュレーションであらかじめ計算して対応する実測データとともにデータセットとして集積し、そのデータセットの中から目的の特性や機能を実現する材料の構造を導き出すマテリアルズ・インフォマティクスアプローチが、近年注目を集めている<sup>49)</sup>。従来の実験およびモデル構造を用いた理論計算による材料特性の理解と予測により、目的の機能を有する材料物質を設計しようとする演繹的なアプローチに対して、マテリアルズ・インフォマティクスでは、材料特性に関する膨大な量のデータセットをインフォマティクス手法で解析し、そこから得られる知識に基づいて目的の機能を有する材料物質を発見的に得ようとする帰納的なアプローチをとる。

本稿の冒頭で、計算科学は「第3の科学」と呼ばれらると記したが、現在はこのようなデータ中心科学が「第4の科学」として提唱され大きな分野を形成してきている。材料科学の分野においても、材料組成の膨大な組み合わせの中から如何にして最適な組み合わせを迅速に見出すかという問題に対して、このデータ中心科学が奔流となってマテリアルズ・インフォマティクスの動きを加速していると言えよう。

前章において、当社のエレクトロニクス材料開発における計算材料科学の取り組みを中心に四つの事例を紹介したが、我々の取り組みは、まだ従来の演繹的アプローチの枠組みにある。今後、マテリアルズ・インフォマティクスのような帰納的アプローチの実現に向けては、計算材料科学に携わる我々自身が、データ中

心科学に立脚した考え方を意識して取り組むことが必要であろう。これまで蓄積してきた要素技術をさらに深化させるだけでなく、そのような観点に基づいた取り組みを加速させて行きたいと考える。

## 謝辞

本稿の第2章第2節前半における有機半導体材料の解析事例は、東京工業大学TSUBAME産業利用のH25年度課題番号13IBGで得られたものである。また、本稿の第2章第3節における「京」スパコン活用事例は、国立研究開発法人 理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものである（課題番号：hp120028およびhp140089）。

## 引用文献

- 1) “岩波講座 計算科学 第1巻 計算の科学”, 宇川 彰, 押山 淳, 小柳 義夫, 杉原 正顯, 住 明正, 中村 春木 編集, 岩波書店 (2013), p.3.
- 2) a) 西川 武志, 情報管理, **55** (12), 882 (2013).  
b) 一般財団法人 高度情報科学技術研究機構, “京の利用案内”, <http://www.hpci-office.jp/pages/guide> (参照2015/4/16).
- 3) C. Hansch and T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1616 (1964).
- 4) 桐野 修, 日本農薬学会誌, **9**, 571 (1984).
- 5) C. Takayama, Y. Miyashita, S. Sasaki and M. Yoshida, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, **2**, 121 (1983).
- 6) 吉田 元二, 有機合成化学, **42**, 743 (1984).
- 7) Y. Kurita, K. Tsushima and C. Takayama, “Probing Bioactive Mechanisms (ACS Symposium Series No.413)”, American Chemical Society (1989), p.183.
- 8) T. Katagi and Y. Kurita, *J. Pesticide Sci.*, **14**, 93 (1989).
- 9) K. Watanabe, K. Umeda, Y. Kurita, C. Takayama and M. Miyakado, *Pestic. Biochem. Physiol.*, **37**, 275 (1990).
- 10) Y. Kurita, C. Takayama, T. Katagi and M. Yoshida, “Computer Aided Innovation of New Materials”, Elsevier Science (1991), p.455.
- 11) C. Takayama, N. Meki, Y. Kurita and H. Takano, “Classical and Three-Dimensional QSAR in Agrochemistry (ACS Symposium Series No. 606)”, American Chemical Society (1995), p.154.
- 12) 後藤 文郷, 石飛 昌光, 遠藤 智明, 石田 雅也, 中園 明子, 善甫 康成, 吉田 元二, 住友化学, **1994-II**, 50 (1994).

- 13) T. Kunimoto, R. Yoshimatsu, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi, *IEICE Trans. Electron.*, **E85-C**, 1888 (2002).
- 14) G. Bizarri and B. Moine, *J. Lumin.*, **115**, 53 (2005).
- 15) M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl and A. Görling, *Phys. Rev. B*, **59**, 10031 (1999).
- 16) a) M. Ishida, Y. Imanari, T. Isobe, S. Kuze, T. Ezuhara, T. Umeda, K. Ohno and S. Miyazaki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 384202 (2010).  
b) M. Ishida, Y. Imanari, T. Isobe, S. Kuze, T. Ezuhara, T. Umeda, K. Ohno and S. Miyazaki, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **454**, 012062 (2013).
- 17) G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1999).
- 18) 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, **2014**, 203.
- 19) Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 20) a) P. K. Nayak and N. Periasamy, *Org. Elec.*, **10**, 532 (2009).  
b) P. K. Nayak and N. Periasamy, *Org. Elec.*, **10**, 1396 (2009).
- 21) a) S. C. Capelli, A. Albinati, S. A. Mason and B. T. M. Willis, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11695 (2006).  
b) C. P. Brock and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B46**, 795 (1990).  
c) D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger and K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3399 (1999).  
d) S. Haas, B. Batlogg, C. Besnard, M. Schiltz, C. Kloc and T. Siegrist, *Phys. Rev. B*, **76**, 205203 (2007).  
e) C. Näther, H. Bock, Z. Havlas and T. Hauck, *Organometallics*, **17**, 4707 (1998).  
f) Y.-H. Sun, X.-H. Zhu, Z. Chen, Y. Zhang and Y. Cao, *J. Org. Chem.*, **71**, 6281 (2006).  
g) P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook and B. Brown, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2304 (2005).  
h) J.-A. Cheng and P.-J. Cheng, *J. Chem. Cryst.*, **40**, 557 (2010).
- 22) a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956).  
b) R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta*, **811**, 265 (1985).  
c) W.-Q. Deng and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8614 (2004).  
d) S.-H. Wen, A. Li, J. Song, W.-Q. Deng, K.-L. Han and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8813 (2009).  
e) I. Yavuz, B. N. Martin, J. Park and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2856 (2015).
- 23) a) J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 062111 (2011).  
b) H. Kobayashi, N. Kobayashi, S. Hosoi, N. Koshitani, D. Murakami, R. Shirasawa, Y. Kudo, D. Hobarra, Y. Tokita and M. Itabashi, *J. Chem. Phys.*, **139**, 014707 (2013).
- 24) a) S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson and C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2530 (1997).  
b) W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson and C. P. Kubiak, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2874 (1998).  
c) M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor and K. Stokbro, *Phys. Rev. B*, **65**, 165401 (2002).  
d) Z. Li, M. Smeu, T.-H. Park, J. Rawson, Y. Xing, M. J. Therien, M. A. Ratner and E. Borguet, *Nano Lett.*, **14**, 5493 (2014).  
e) K. H. Khoo, Y. Chen, S. Li and S. Y. Quek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 77 (2015).
- 25) P. Prins, F. C. Grozema and L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14659 (2006).
- 26) 住友化学(株), JP 2012-241038 A.
- 27) a) T. Fujiwara, J. Locklin and Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 232108 (2007).  
b) D. A. Lyashenko, A. A. Zakhidov, V. A. Pozdin and G. G. Malliaras, *Org. Elec.*, **11**, 1507 (2010).  
c) I. Osaka, T. Abe, S. Shinamura and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6852 (2011).  
d) B. H. Hamadani, D. J. Gundlach, I. McCulloch and M. Heeney, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 243512 (2007).  
e) H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **21**, 209 (2009).
- 28) E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- 29) Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi and Y. Kurita, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 064231 (2008).
- 30) K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B*, **54**, 4484 (1996).
- 31) J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu and Y. Saad, *Phys. Rev. B*, **50**, 11355 (1994).
- 32) 石田 雅也, 秋野 喜彦, 善甫 康成, 浦下 真治, 新宮 哲, 数納 広哉, 西川 憲明, 平成21年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書地球シミュレータ戦略活用プログラム, p.29 (2010).
- 33) Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, E. Tomiyama and H. Yamamoto, *J. Phys. Conf. Series*, 投稿中.

- 34) 石田 雅也, “H25年度「京」産業利用 (実証利用) 成果報告”, <https://www2.hpci-office.jp/output/hp120028/outcome.pdf> (参照2015/4/16).
- 35) 黒田 新一, 応用物理, **76**, 795 (2007).
- 36) 増原 宏, 高分子, **60**, 53 (2011).
- 37) 羽瀨 聡史, Martin Vacha, 高分子, **60**, 54 (2011).
- 38) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, “The Solubility of Non-Electrolytes”, Reinhold Publishing Corp. (1949).
- 39) P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 77 (1953).
- 40) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147&472 (1974).
- 41) D.W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, “Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1972).
- 42) C. M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters”, CRS Press (2000).
- 43) K. L. Hoy, *J. Paint. Technol.*, **42**, 76 (1970).
- 44) J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, “Polymer Handbook 4<sup>th</sup>”, Wiley (2003).
- 45) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui, “*J. Am. Chem. Soc.*”, **129**, 15732 (2007).
- 46) T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamaguchi, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Matsushita, T. Uemura and J. Takeya, *Adv. Mater.*, **25**, 6392 (2013).
- 47) 住友化学(株), JP 2009-267372A (2009), JP 5480510 B2 (2014).
- 48) the WHITE HOUSE PRESIDENT BARACK OBAMA, “Materials Genome Initiative for Global Competitiveness, June 2011”, [https://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/materials\\_genome\\_initiative-final.pdf](https://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/materials_genome_initiative-final.pdf) (参照 2015/4/16).
- 49) 独立行政法人 科学技術振興機構 研究開発戦略センター, “データ科学との連携・融合による新世代物質・材料設計研究の促進 (マテリアルズインフォマティクス)” (2013), <http://www.jst.go.jp/crds/pdf/2013/SP/CRDS-FY2013-SP-01.pdf> (参照 2015/4/16).

## PROFILE



石田 雅也  
*Masaya ISHIDA*

住友化学株式会社  
先端材料探索研究所  
主席研究員



中園 明子  
*Akiko NAKAZONO*

住友化学株式会社  
先端材料探索研究所  
主席研究員



栗田 靖之  
*Yasuyuki KURITA*

住友化学株式会社  
先端材料探索研究所  
主席研究員  
博士 (農学)