

ポリチオフェン誘導体のナノファイバー形成メカニズムのシミュレーション

Simulation of nanofiber formation mechanism of the derivatives of polythiophenes

伊藤 大樹¹、三浦 俊明²、下村 武史¹(1. 農工大院工、2. 産総研)Taiki Ito¹, Toshiaki Miura², Takeshi Shimomura¹(1. Grad. Sch. Eng., Tokyo Univ. Agric. Technol., 2. AIST)

E-mail: s156700x@st.go.tuat.ac.jp

[緒言] Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)に代表されるポリチオフェン誘導体は有機高分子半導体材料であり、フレキシブル、軽量、低コスト、などのメリットがあるが、無機半導体と比較するとキャリア移動度が低いというデメリットがある。そこで、キャリア移動度向上の手法として、ナノファイバー化が行われてきた。[1,2]本研究ではダイナミクスの追跡に優れた分子動力学シミュレーションを用いて、ポリチオフェン誘導体のナノファイバー形成過程を核形成段階とファイバー成長段階の2段階に分けてシミュレートすることにより、ポリチオフェン誘導体の特に側鎖の構造が、ナノファイバー化の構造制御因子として各段階に与える影響について調査した。

[実験]シミュレーションにはGROMACSを用いた。主に側鎖の一次構造に注目し、P3HTに加え、側鎖の長さや密度が異なる poly(3,3'-dihexylquaterthiophene) (PQT6), poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT), poly(3,3'-didodecylquaterthiophene) (PQT12)を扱った。これら4種類について、周期境界条件を適用したボックスの中にランダムに16分子ずつ配置した初期配置モデルを作成した。力場にはAMBERを用い、核形成段階の分子動力学シミュレーションを行った。主鎖ベクトル、側鎖ベクトル、チオフェン環平面の法線ベクトルを配向度の指標として算出し、配向度の時間変化を調査した。また、P3HTとP3DDTについては結晶界面をモデル化し、その近傍に新たな1分子配置した初期モデルを作成した。力場にはAMBERを用い、結晶モデル界面に近傍1分子が整合する様子を観察することで、ナノファイバー成長段階の分子動力学シミュレーションを行った。近傍1分子の主鎖方向と結晶モデル界面の主鎖方向が成す角度の時間変化を算出し、整合状態および正常に達するまでの時間を調査した。また、エネルギーの時間変化も合わせて調査した。

[結果と考察] 核形成段階の結果について示す。短い側鎖のポリチオフェン誘導体よりも、長い側鎖のポリチオフェン誘導体のほうが π - π スタッキング形成に要する時間が2~3倍長くなることがわかった。また、長い側鎖のものは π - π スタッキング形成よりも先に、1分子内で側鎖が主鎖にまとわりつくことがわかった。以上より、長い側鎖は主鎖にまとわりつき、主鎖の配向が阻害されるため、ナノファイバーが形成しにくいと考えられ、核形成段階においては側鎖の短いもののほうが有利であると考えられる。

次にナノファイバー成長段階の結果について示す。まず近傍1分子が結晶モデル界面に付着し、そして面上を揺れ動く。近傍1分子の主鎖方向と結晶モデル界面の主鎖方向が成す角度が 0° に近づいたときに、瞬間的に整合することがわかった。また、整合する際にエネルギーが安定化することもわかった。P3HTとP3DDTの結果を比較すると、結晶モデル界面上の側鎖の乱れは、側鎖が長いP3DDTのほうが大きく、分子の整合を阻害していると考えられる。以上より、ナノファイバー成長段階においても側鎖の短いもののほうが有利であると考えられる。また、PQT系の成長段階のシミュレーションから、側鎖の密度の影響について調査したので当日発表する。

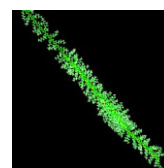
[参考][1] Z. Pan *et al.*, *Polym. Phys.*, **51**, 1268 (2013).[2] T. Shimomura *et al.*, *Phys. Rev. B*, **83**, 115314 (2011).

Fig.1 Aggregate of P3HT

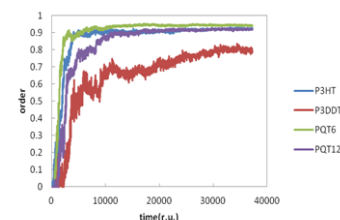


Fig.2 Order of the main chain vector

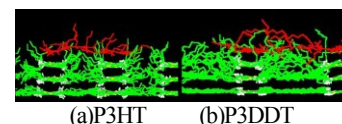


Fig.3 Roughness of crystal surface

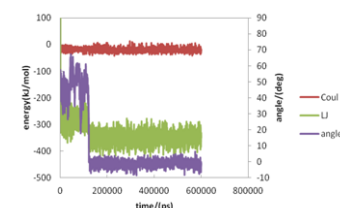


Fig.4 Change of angle and energy (P3HT)