

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.3 Functional Materials and Novel Devices

📅 Fri. Sep 20, 2024 1:00 PM - 3:30 PM JST | Fri. Sep 20, 2024 4:00 AM - 6:30 AM UTC 🏛️ B6 (Exhibition Hall B)

[20p-B6-1~9] 12.3 Functional Materials and Novel Devices

Yuki Nagao(JAIST), Shohei Horike(Kobe Univ.), Go Watanabe(Kitasato Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:00 PM - 1:15 PM JST | 4:00 AM - 4:15 AM UTC

[20p-B6-1]

Effects of dissolved oxygen and anion adsorption in chemical doping of polymeric semiconductors using aqueous solutions

○Shion Kaneko^{1,2}, Masaki Ishii¹, Kenichi Sakai², Hideki Sakai², Junichi Takeya³, Katsuhiko Ariga^{1,2,3}, Yu Yamashita^{1,3} (1.NIMS, 2.Tokyo Univ of Science, 3.Tokyo Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:15 PM - 1:30 PM JST | 4:15 AM - 4:30 AM UTC

[20p-B6-2]

Synthesis and characterization of octacyano-copper-phthalocyanine

○(M2)Momoka Isobe¹, Fumiya Abe¹, Hiroto Oi¹, Kaname Kanai¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[20p-B6-3]

Synthesis and characterization of Fe-phthalocyanine-based metal organic framework

○(M1)Hiroto Oi¹, Momoka Isobe¹, Riko Kishikawa¹, Fumiya Abe¹, Norihiro Morishita¹, Shunsuke Takagi¹, Shota Nakayama¹, Kaname Kanai¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award 📌 Highlighted Presentation

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[20p-B6-4]

Formation of an Organized Structure and Improved Ion Conductivity of Sulfonated Polyimide Thin Films by adding Organic Solvent in Li-ion Battery

○Kentarō Aoki¹, Suwansontorn Athchaya¹, Mitsuo Hara², Katsuhiko Yamamoto³, Nobuyuki Zettsu^{4,5}, Shusaku Nagano⁶, Yuki Nagao¹ (1.JAIST, 2.Fac. of Eng. and Design, Kagawa Univ., 3.Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. Tech., 4.ARG, Shinshu Univ., 5.Fac. of Eng., Shinshu Univ., 6.Grad. Sch. of Sci., Rikkyo Univ.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[20p-B6-5]

Azobenzene polymer nanoparticle manipulation using local surface plasmons for formation of nano liquid networks

○(M1)Kota Hosotsubo¹, Kazunari Shinbo¹, Yasuo Ohdaira¹ (1.Niigata Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[20p-B6-6]

Machine Learning-Based Approach for Determining Molecular Packing of Organic Semiconductors

○Takuya Seki¹, Yudai Shinozaki¹, Shunsuke Sato¹, Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{2,3}, Toshihiro Okamoto⁴, Go Watanabe^{1,5,6} (1.Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ., 2.Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo, 3.NIMS, 4.Sch. of Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech, 5.Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ., 6.KISTEC)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[20p-B6-7]

Prediction of Organic Semiconductor Crystal Structure by Using Computational Science and Machine Learning

○Yudai Shinozaki¹, Takuya Seki¹, Shunsuke Sato¹, Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{2,3}, Toshihiro Okamoto⁴, Go Watanabe^{1,5,6} (1.Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ., 2.Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo, 3.NIMS, 4.Sch. of Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech., 5.Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ., 6.KISTEC)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[20p-B6-8]

Analysis of Structural Stability of Assembly Structures Formed by Bowl-Shaped Molecules Using Molecular Dynamics Simulation

○Shunsuke Sato¹, Barun Dhara², Daigo Miyajima³, Go Watanabe^{1,4,5} (1.Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ., 2.CEMS, RIKEN, 3.Sch. of Sci. and Eng., The Chinese Univ. of Hong Kong, 4.Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ., 5.KISTEC)

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[20p-B6-9]

Evaluation of Proton Conductivity of Nafion Thin Films at Electrode Interfaces

○Yuki Nagao¹, Rahul Bhardwaj¹, Isao Shitanda² (1.JAIST, 2.Tokyo Univ. Sci.)

ポリマー半導体の水溶液を用いた化学ドーピングにおける 溶存酸素とアニオン吸着の影響

Effects of dissolved oxygen and anion adsorption

in chemical doping of polymeric semiconductors using aqueous solutions

物質・材料研究機構 MANA¹, 東理大院創域理工², 東大院新領域³

○(M1)金古 梓吟^{1,2}, (P)石井 政輝¹, 酒井 健一², 酒井 秀樹²,
竹谷 純一³, 有賀 克彦¹⁻³, 山下 侑^{1,3}

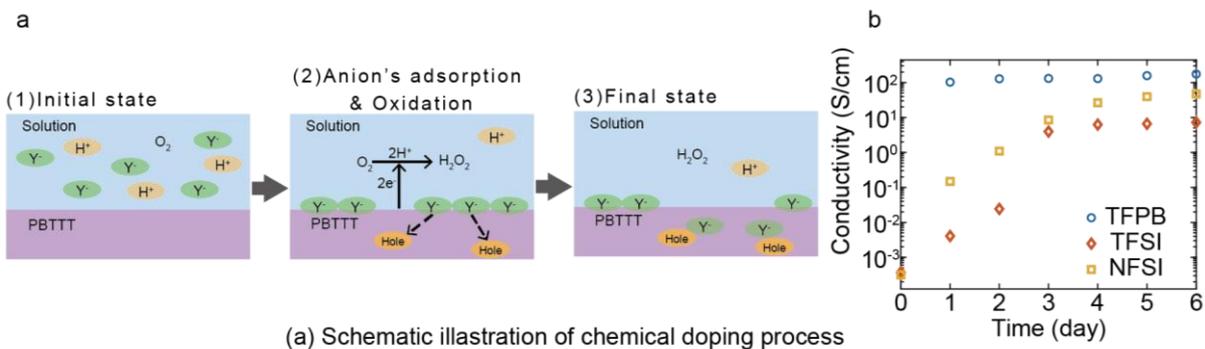
NIMS MANA¹, Tokyo Univ of Science², Tokyo Univ.³

○Kaneko Shion^{1,2}, Masaki Ishii², Kenichi Sakai², Hideki Sakai²,
Junichi Takeya³, Katsuhiko Ariga¹⁻³, Yu Yamashita^{1,3}

E-mail: 7224516@ed.tus.ac.jp

化学ドーピングでは、酸化還元試薬との間で生じる電子移動反応を利用して有機半導体のキャリア密度を制御する手法である。従来は真空またはグローブボックス中において化学ドーピングは実施されており、これは水や酸素との酸化還元反応による試薬の劣化が問題となるからであった。最近に我々は大気下水溶液を用いた化学ドーピング手法の開発に成功した [1]。pH 制御によって酸化還元電位を制御することにより水溶液中で安定なドーピング手法を開発した。

酸素による酸化反応は反応速度が遅いため、ドーピング量に対する影響は小さいことが示唆されていた。しかしながら、溶存酸素がどの程度の影響を及ぼし、また、どのような条件において大きなドーピング効果を生じるかは明らかでなかった。本研究では酸素分子とドーパントアニオンによる半導体膜への吸着作用に着目してドーピング反応の速度を明らかにするとともに、溶存酸素を酸化剤とした大気下水溶液中でのドーピングプロセスも確立した。そこで図 a に示すように、半導体ポリマーである PBTTT に疎水性アニオンが吸着後、溶存酸素と PBTTT が酸化還元反応をすることで効率的な酸素による化学ドーピングに成功した。本手法では各ドーパントアニオンを含む水溶液に PBTTT 薄膜を浸漬することでドーピングを行い、電気伝導度測定により半導体のキャリア密度を確認した。アニオンの水溶性によりドーピングに必要な時間は変化し、より嵩高く疎水的な TFPB が最もキャリア密度が高くなった(図 b)。



(a) Schematic illustration of chemical doping process

(b) Conductivity measurement of PBTTT soaked the solution with each anion

[1] Ishii, M., Yamashita, Y., Watanabe, S., Ariga, K. & Takeya, *Nature* **622**, 285-+ (2023).

オクタシアノ銅フタロシアニンの合成と物性評価

Synthesis and characterization of octacyano-copper-phthalocyanine

東理大・創域理工物理¹ ○(M2)磯部 桃花¹, (M1)阿部 史弥¹, (M1)大井 裕翔¹, 金井 要¹

Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science¹

○Momoka Isobe¹, Fumiya Abe¹, Hiroto Oi¹, Kaname Kanai¹

E-mail: 6223504@ed.tus.ac.jp

金属フタロシアニン (MPc) は、代表的な光伝導体・有機半導体であり、可視紫外領域に強い吸収を持つ。MPc は、堅牢な骨格を持ち、化学的・熱的にも優れた安定性を持つことから、太陽電池材料や有機 EL、有機電界効果トランジスタなど、光電子機能性材料として様々な用途に活用されている。MPc は、中心金属 (M) と分子末端基の選択性があり、これらを変更することで電子状態の制御が可能である。前回、我々は、強い電子求引性を持つシアノ基を分子末端に持つオクタシアノ鉄フタロシアニン ($\text{FePc}(\text{CN})_8$) の合成と評価について報告した^[1]。 $\text{FePc}(\text{CN})_8$ は、シアノ基の影響で、FePc に比べフロンティア軌道が安定することで、強い n 型の特性を有し、高い電気伝導性を示すことを明らかにした^[2]。そこで、本研究では、中心金属を銅とした $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ を合成し、その電子状態や、諸種の物性について調べた。

図 1(a) に、本研究で合成した $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ の分子構造を示す。 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ は、TCNB (tetracyanobenzene) と CuCl_2 を原料とし、適切な加熱プロセスによる熱重合によって合成した。図 1(b) には、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ と CuPc の THF (tetrahydrofuran) 溶液の可視紫外吸収分光 (UV-vis) スペクトルを示した。 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ も CuPc と同様、フタロシアニンに特有な Q-band と S-band と呼ばれる吸収帯が見られる。 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ のこれらの吸収帯は、 CuPc に比べ、長波長シフトしていることがわかる。これは、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ のフロンティア軌道がシアノ基の影響によって安定化していることを示している。講演では、 CuPc と $\text{FePc}(\text{CN})_8$ との違いに焦点を当て、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ の結晶構造や電子状態、電気特性などの諸物性について議論する。

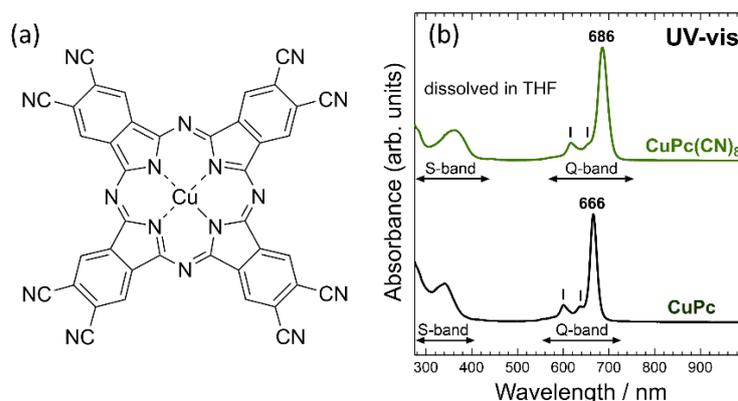


Figure1. (a) Molecular structure of $\text{CuPc}(\text{CN})_8$. (b) UV-vis spectra of $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ and CuPc solutions.

[1] 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 15p-B409-9.

[2] M. Isobe, K. Kanai *et al.*, ACS Omega, **8**, 27264–27275, (2023).

鉄フタロシアニンポリマーの合成と物性評価

Synthesis and characterization of Fe-phthalocyanine-based metal organic framework

東理大・創域理工物理 ○(M1)大井 裕翔, (M2)磯部 桃花, (B)岸川 莉子,

(M1)阿部 史弥, (B)森下 玄寛, 高木 俊輔, 中山 頌太, 金井 要

Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of
Science,

○Hiroto Oi, Momoka Isobe, Riko Kishikawa, Fumiya Abe, Norihiro Morishita,

Shunsuke Takagi, Shota Nakayama, Kaname Kanai

E-mail: 6224507@ed.tus.ac.jp

金属フタロシアニン (MPc) は中心に金属が配位している環状化合物であり、代表的な有機半導体・光伝導体として知られている。また、MPc の中心金属と分子末端基は容易に変更することができ、これにより電子状態を変化させることができるため、用途に合わせた機能を付加することが可能な分子である^[1]。上記の特徴を有するMPcが分子末端のベンゼン環で縮合した構造を持つ金属フタロシアニンポリマー (MPc-MOF: Figure 1) は、微小なエネルギーギャップをもつ半導体になり、金属が正方格子に周期的に配列しているため、二価の中心金属がスピンを持つ場合、強磁性や反強磁性などの様々な磁性の発現が理論的に予測されている^[2]。また、MPc-MOF は Lieb 格子と呼ばれる特異な構造を持つことから、フェルミ準位近傍に波数に対して線形な分散を持つディラックバンドと、局在性の高いフラットバンドを持つことが予測されている^[3]。これらの特徴から、MPc-MOF は新たな電子機能性材料としての応用が期待されるが、先行研究で合成されている粉末試料は結晶性が低く、基礎物性評価はほとんど行われていない。

そこで、本研究では、中心金属を鉄とした鉄フタロシアニン (FePc)を二次元ポリマー骨格内に取り込んだ粉末状の二次元材料 FePc-MOF (Fig. 1)を合成し、結晶構造解析や物性測定等を行った。講演では、作製した試料の構造や電気特性等の基礎物性について詳細な議論を行う。

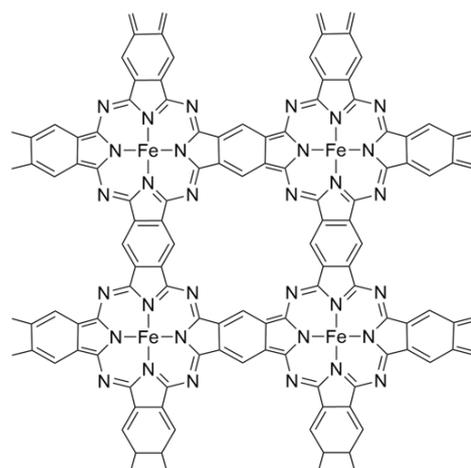


Figure 1. Molecular structure of FePc-MOF

[1] R. R. Cranston, *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 21716-21737 (2021)

[2] J. Zhou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15113-15119 (2011)

[3] W. Jiang, *et al.*, *Nano Lett.*, **20**, 1959-1966 (2020)

スルホン化ポリイミド薄膜の Li イオン電池用有機溶媒滴下による組織構造形成とリチウムイオン伝導度の向上

Formation of an Organized Structure and Improved Ion Conductivity of

Sulfonated Polyimide Thin Films by adding Organic Solvent in Li-ion Battery

北陸先端大¹, 香川大創造工², 名工大院工³, 信大アクア・リジェネレーション機構⁴, 信大工⁵, 立教大院理⁶ ○青木 健太郎¹, Athchaya Suwansoontorn¹, 原 光生², 山本 勝宏³, 是津 信行^{4,5}, 永野 修作⁶, 長尾 祐樹¹

JAIST¹, Fac. of Eng. and Design, Kagawa Univ.², Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. Tech.³, ARG, Shinshu Univ.⁴, Fac. of Eng., Shinshu Univ.⁵, Grad. Sch. of Sci., Rikkyo Univ.⁶,

°Kentarō Aoki¹, Athchaya Suwansoontorn¹, Mitsuo Hara², Katsuhiro Yamamoto³, Nobuyuki Zettsu^{4,5}, Shusaku Nagano⁶, Yuki Nagao¹

E-mail: aokik@jaist.ac.jp

Li イオン電池の性能向上に向けて、活物質の分解や電解液との副反応を抑制する人工カソード電解質界面(CEI)が注目を集めている。我々はリオトロピック液晶性を示す Li 型アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI-2-Li、図 1)極薄膜を人工 CEI に活用することで、放電レート特性向上を見出した¹。この原因解明に向けて、本発表では電池用有機溶媒の炭酸エチレン(EC)-ジメチル炭酸(DMC)混合溶媒(EC-DMC)添加による Li 型 ASPI 薄膜の構造およびイオン伝導性評価を行った。

図 1 に示す主鎖骨格(芳香族(赤)および脂環式(青)ポリイミド)や側鎖運動性の異なる Li 型 ASPI 薄膜(膜厚:約 500 nm)を作成し、EC-DMC 添加前後のイオン伝導度を検討した。その結果、EC-DMC 滴下後は溶媒和による Li イオン伝導度向上を見出した(図 2)。特に、ASPI-8-Li は EC-DMC の添加により、 10^7 倍の特異的なイオン伝導度向上を示した。また、斜入射 X 線散乱測定から、EC-DMC 滴下を滴下することで、先行研究の含水による組織構造よりも秩序性の高いラメラ構造形成を明らかとした。

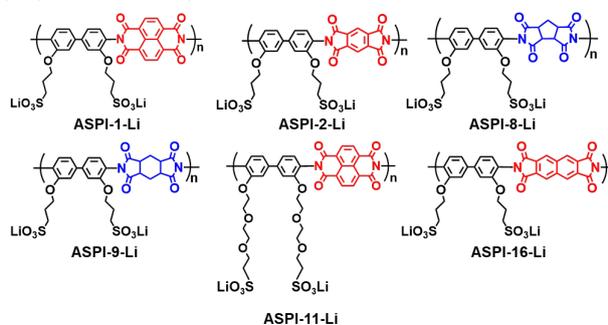


Figure 1. Chemical structures of ASPIs.

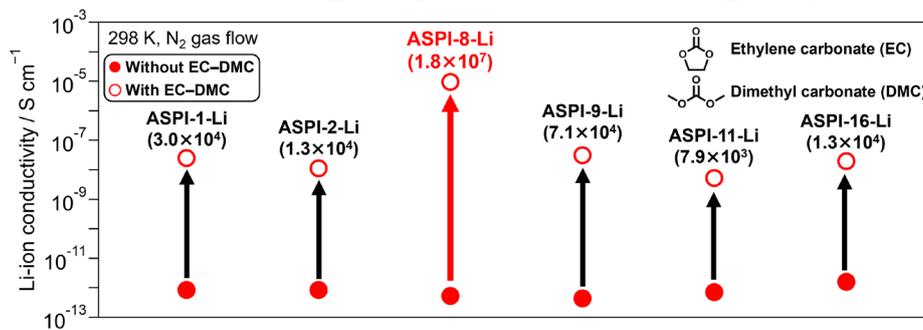


Figure 2. Li-ion conductivity of ASPIs with and without EC-DMC.

Reference: ¹Mayeesha Marium *et al.*, 2022 The Electrochemical Society of Japan Fall Meeting, 2G02.

Acknowledgement: This work was supported by JST CREST JPMJCR21B3.

ナノ液体ネットワーク形成のための局在表面プラズモンによる アゾポリマー微粒子操作

Azobenzene polymer nanoparticle manipulation using local surface plasmons for formation of nano liquid networks

新潟大¹ ◯(M1) 細坪 航大¹, 新保 一成¹, 大平 泰生¹

Niigata Univ.¹ ◯Kota Hosotsubo¹, Kazunari Shinbo¹, Yasuo Ohdaira¹

E-mail: ohdaira@eng.niigata-u.ac.jp

【はじめに】 ナノ液体の形状の可変性と光学応答の多様性は、光ニューラルネットワークデバイスへの応用が期待できる。光異性化により形状操作できるアゾベンゼン微粒子[1]は、ナノ領域の液体分布を操作するアンカーとして有用である。本研究では、近接場光の局所偏光[2]で励起した金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを用いた、アゾ微粒子形状の局所制御とナノ液体ネットワーク形成法の開発を目的としている。合成エバネッセント波の局所偏光で励起した金ナノ粒子の局在表面プラズモンによる、アゾ薄膜からのアゾ微粒子生成と形状の偏光依存性について調べた。

【実験方法】 実験系の概要を図 1 に示す。PMMA-co-DR1 アゾポリマー溶液をスピコート法によりガラス基板上にアゾ薄膜を製膜した。アゾ薄膜上にリン酸緩衝液中に分散した直径約 40 nm の金ナノ粒子を 30 ml 滴下し自然乾燥させた。サンプル基盤をプリズムに結合し、波長 532 nm、強度 100 mW のレーザー光で発生させた合成エバネッセント波の局所偏光を 30 秒間照射した。このとき生じるアゾ薄膜上の金微粒子近傍の形状変化を原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。

【結果と考察】 局所偏光照射後のサンプル表面の AFM 像を図 2 に示す。局所偏光の空間分布に対応した周期約 380 nm の格子構造がアゾ薄膜上に形成され、格子の山部分において金ナノ粒子の近傍の形状に異方性が生じた。格子に平行または直交する傾向があるため、金ナノ粒子近傍の直線偏光で局在表面プラズモンが励起され、その増強電場による光異性化反応でアゾ分子が金ナノ粒子を覆うように変形したものと考えられる。局所形状を制御できるアゾ微粒子はナノ液体の空間分布を操作するアンカーとしての有用性が期待できる。本研究ではさらに熱処理による金属微粒子とアゾ微粒子の複合構造の自己組織化について調べている。詳細は当日報告する予定である。

【参考文献】 [1] Y. Ohdaira et al., *Applied Phys.* 103104 (2019), [2] Y. Ohdaira et al., *Opt. Express*, 2915 (2008)

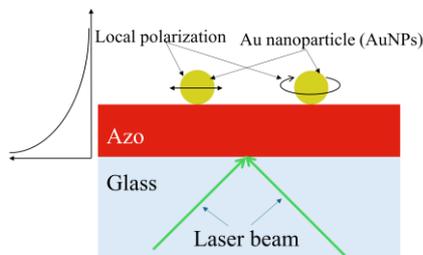


Fig. 1 experimental setup

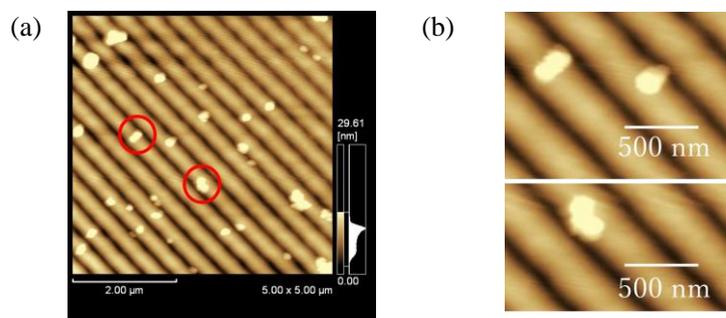


Fig. 2 (a) AFM image of azo thin film with AuNPs after irradiating local polarization of optical near-fields, (b) enlarged view near AuNPs indicated by red circles in Fig. 2 (a).

機械学習による有機半導体の充填構造予測

Machine Learning-Based Approach for
Determining Molecular Packing of Organic Semiconductors北里大院理¹, 東大院新領域², 物材機構³, 東工大物質理工⁴,北里大未来工⁵, 神奈川県産総研⁶○(D) 關 拓和¹, 篠崎 雄大¹, 佐藤 俊輔¹, 伊藤 良将¹, 竹谷 純一^{2,3}, 岡本 敏宏⁴,渡辺 豪^{1,5,6}Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo², NIMS³, Sch. of Mater.
and Chem. Tech., Tokyo Tech⁴, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁵, KISTEC⁶○Takuya Seki¹, Yudai Shinozaki¹, Shunsuke Sato¹, Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{2,3},Toshihiro Okamoto⁴, Go Watanabe^{1,5,6}

E-mail: seki.takuya@st.kitasato-u.ac.jp

実用的な有機半導体の実現には、高いキャリア移動度、熱的・化学的安定性を有する有機半導体分子の開発が必須である。特に低分子の有機半導体単結晶の機能は、 π 共役系分子間の電子軌道の重なりを左右する結晶構造に大きな影響^[1]を受ける。現状、有機半導体開発は実験研究者の知識・経験則に基づいた分子設計が主に展開されている。材料開発の効率化の観点から、分子構造のみから結晶構造を予測できる計算科学的手法の確立が期待されているが、有機結晶特有の構造的自由度の高さに起因して容易ではない。そこで、本研究では有機半導体の π 共役骨格の2次元のパッキング構造を予測可能な機械学習モデルを構築し、分子シミュレーション手法と組み合わせることで精緻な結晶構造予測^[2]を目指した。

既報の有機半導体 210 分子の結晶構造から、分子構造とパッキング構造のライブラリを作成し、それを用いて分子が電荷輸送に有利なヘリングボーン (HB) 様式の充填構造を取るかどうかを予測する機械学習モデル (Fig. 1) を構築した。2 種類の分子記述子 (MACCS keys、mordred) と 3 種類の機械学習モデル (artificial neural networks、LightGBM、random forest) の組み合わせを検証した結果、分子記述子は MACCS keys、学習モデルは LightGBM を用いることで、正解率 91.0 %にて HB パッキングを高精度かつ合理的に予測できることを確認した。

また、構築した学習モデルに対して SHAP 値を算出したところ、特定の部分構造の有無が HB パッキングの決定に重要な役割を有していることも明らかになった。

加えて、当グループで提案している分子力学計算と分子動力学計算による結晶構造予測の手法^[3]と今回の提案する機械学習モデルの予測結果を組み合わせることで結晶構造を一意に決定できる可能性を見出したが、その詳細については当日報告する。

[1] S. Kumagai *et al.*, *Acc.Chem. Res.* (2022).[2] T. Seki *et al.*, submitted.

[3] 渡辺 豪 他, 特開 2024-004296, 2022-0628.

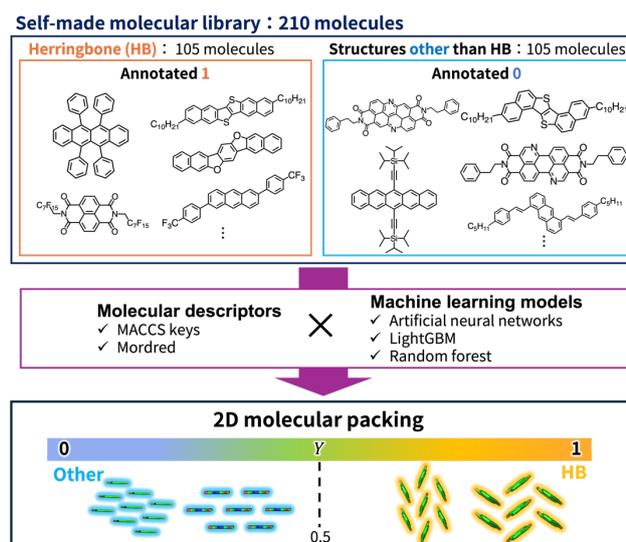


Fig. 1 Schematic representation of the proposed method for classifying the type of 2D molecular packing of organic semiconductors using the self-made library.

計算科学と機械学習に立脚した有機半導体結晶の 高効率かつ高精度な結晶構造予測

Prediction of Organic Semiconductor Crystal Structure by Using Computational Science and Machine Learning

北里大院理¹, 東大院新領域², 物材機構³, 東工大物質理工⁴,
北里大未来工⁵, 神奈川県産総研⁶

○(M2) 篠崎 雄大¹, 關 拓和¹, 佐藤 俊輔¹, 伊藤 良将¹, 竹谷 純一^{2,3}, 岡本 敏宏⁴,
渡辺 豪^{1,5,6}

Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo², NIMS³,
Sch. of Mater. and Chem. Tech., Tokyo Inst. of Tech.⁴, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁵, KISTEC⁶

○Yudai Shinozaki¹, Takuya Seki¹, Shunsuke Sato¹, Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{2,3},
Toshihiro Okamoto⁴, Go Watanabe^{1,5,6}

E-mail: shinozaki.yudai@st.kitasato-u.ac.jp

軽量かつフレキシブルな次世代有機デバイスへの応用が期待されている有機半導体には、有機溶媒への可溶性、化学的・熱的ロバスト性、高キャリア移動度を有していることが求められている。実際に有機半導体を合成し、結晶構造の同定から物性測定までを行うには多くの労力と時間を要する。もし分子構造のみから結晶構造の予測が可能となれば新規有機半導体の分子設計の大幅な効率化が期待できる。そこで本研究では、分子力学計算に基づいた結晶構造探索手法と機械学習、そして分子動力学 (MD) シミュレーションを併用した高精度な有機半導体の結晶構造予測手法の開発に取り組んだ。

対象とした分子は Fig. 1 に示す屈曲型 π 共役骨格 DNBBDT 骨格にアルキル鎖を導入した分子群、 C_n -DNBBDT-NW^[1]である。結晶構造探索プログラムである CONFLEX (ver. 9 Rev.A) を用い、分子力場には MMFF94s、空間群は有機半導体に多く見られる $P2_1$ 、 $P1$ 、 $P1$ 、 Pc という条件で結晶の候補構造を得た。別途、分子構造のみから得られる情報を基に、機械学習による結晶中での隣接分子の二面角を予測し、類似する候補構造をスクリーニングした。スクリーニングした構造について、GROMACS 2016.3 を用いた全原子 MD シミュレーションを実施した^[2]。シミュレーション結果をもとに、各原子の熱的揺動を表す B-factor や系全体の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和から構造の安定性を調べた。実際の結晶構造に類似する構造は、MD シミュレーションを行うことにより熱的にも安定であることを確認した。また、二面角によるスクリーニングを行うことで有機半導体の結晶構造予測に要する時間を大幅に削減することに成功した。

さらに開発した手法を応用することで、これまでない結晶構造を取りうる新規分子の提案を目指している。

[1] C. Mitsui, *et al.*, *Adv. Mater.* (2014).

[2] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.* (2020).

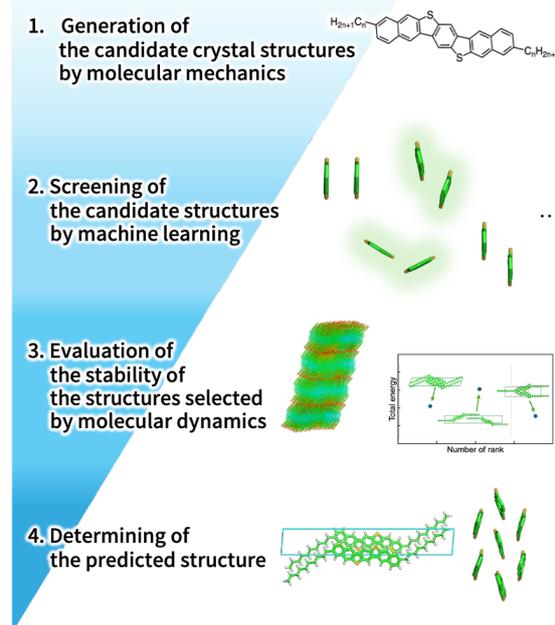


Fig.1 Overview of the crystal structure prediction procedure of C_n -DNBBDT-NW

お椀型分子が形成する集合体構造に対する 分子動力学シミュレーションによる構造安定性の比較解析

Analysis of Structural Stability of Assembly Structures Formed by Bowl-Shaped Molecules Using Molecular Dynamics Simulation

北里大院理¹, 理研 CEMS², 香港中文大理工³, 北里大未来工⁴, 神奈川県産総研⁵

○(D) 佐藤 俊輔¹, Barun Dhara², 宮島 大吾³, 渡辺 豪^{1,4,5}

Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, CEMS, RIKEN², Sch. of Sci. and Eng.,

The Chinese Univ. of Hong Kong³, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁴, KISTEC⁵,

○Shunsuke Sato¹, Barun Dhara², Daigo Miyajima^{2,3}, Go Watanabe^{1,4,5}

E-mail: sato.shunsuke@st.kitasato-u.ac.jp

有機結晶はフレキシブルで低環境負荷な新規材料として期待されているが、有機分子の構造の僅かな違いが分子の相互作用の複雑な変化を引き起こし、結晶構造や材料特性に大きく影響する。このため、分子構造から結晶構造を予測する手法の開発が進められているが、精度や適用範囲には未だ課題が多い。本研究では、信頼性が高く幅広い対象に適用可能な結晶構造予測手法の確立のために、熱的な効果や単位格子よりも大きなスケールの構造変化を考慮して、集合体構造の安定性を高精度に評価できる分子動力学 (MD) シミュレーションのモデルと解析手法を検討した。

まず本研究では、サブファロシヤニン (SubPc) 誘導体を対象とした。SubPc 誘導体は、その“お椀型”の立体構造に起因して1次元的に積層したカラムを形成し、置換基の種類や位置に応じて隣接するカラムの向きなどが異なった結晶構造をとる^[1]。Fig. 1 に示した2種類の位置にそれぞれハロゲン原子を導入すると、立体異性体を同数含むラセミ体と一方の立体異性体のみを含むエナンチオ体とで、隣り合うカラムの配列方向やカラムにおける立体異性体の積層パターンが異なることがわかっている (Table 1)。そこで、SubPc 誘導体の分子構造の違いが集合体構造に及ぼす影響を定量的に評価可能なモデルと解析手法を構築するため、実験結果と MD シミュレーションでの評価結果が一致するような高精度な計算系の確立に取り組んだ。

Table 1 に示した各系について、実験で得られている構造に加えて、カラムの配列方向と積層パターンが異なる構造もモデリングし、合計 18 種類の初期構造を作成した。MD プログラムは GROMACS 2020.5、分子力場は generalized Amber force field (GAFF) を用い、100 K から 400 K の間の 100 K 刻みの 4 つの温度を設定し、それぞれ MD シミュレーションを実行した。

一例として SubPc(Cl) のラセミ体について、エネルギーランドスケープを求めたところ、実際に結晶構造が得られている集合構造が、結晶構造として優位であることを示す位置にプロットされ、実験と良く一致する結果が得られた。さらに各原子の熱的揺動の大きさを B-factor として表すと、B-factor の分布が均一で分子配列も維持されている集合構造が実際の結晶構造と一致していた (Fig. 2)。他の系でも同様の結果が得られたことから、本手法により有機結晶の安定性を高い信頼性で評価できると考えられる。

[1] C. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 3216 (2021).

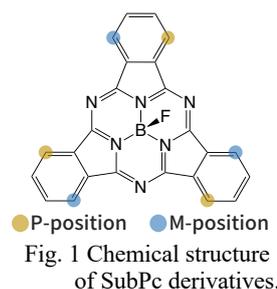
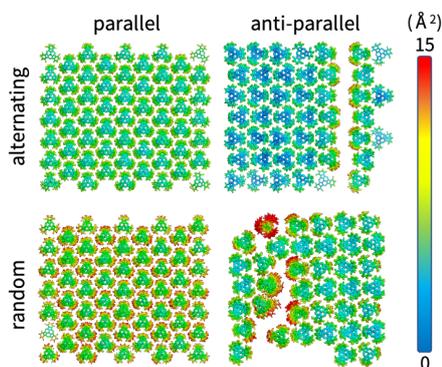


Table 1 Crystal structures of SubPc derivatives substituted with halogens.

Molecules	System	Alignment of columns	Molecular arrangement
SubPc(F)	racemate	parallel	random
	enantiomer	parallel	-
SubPc(Cl)	racemate	parallel	alternating
	enantiomer	anti-parallel	-
SubPc(Br)	racemate	parallel	alternating
	enantiomer	anti-parallel	-

* Brackets indicate substituent atoms.



電極界面における Nafion 薄膜のプロトン伝導度の評価

Evaluation of Proton Conductivity of Nafion Thin Films at Electrode Interfaces

北陸先端大¹, 東理大創域理工² °長尾 祐樹¹, Rahul Bhardwaj¹, 四反田 功²

JAIST¹, Tokyo Univ. Sci.², °Yuki Nagao¹, Rahul Bhardwaj¹, Isao Shitanda²

E-mail: ynagao@jaist.ac.jp

緒言

高分子材料の柔軟性や自己修復性は、折り曲げ可能でロバストな全固体電池の開発に寄与する。この実現には、固体電解質と電極および活物質との界面設計が不可欠である。イオンの電極への輸送における界面の拡散律速が、エネルギーデバイス性能向上の課題である。我々はこの課題解決のために、高分子の新たな分子設計を用いて電極界面におけるプロトンおよびアニオン伝導チャンネルの設計に取り組んできた。¹⁾ 高伝導性電極における電解質のイオン伝導度評価は、電極の高い伝導性のためにインピーダンス法では困難であった。本研究の目的は、電極とイオン伝導性高分子の界面におけるプロトン伝導度を評価し、固体エネルギーデバイスの界面設計に役立つ知見を得ることである。

実験方法

石英基板上にリソグラフィ技術で図 1 の楕形電極を作成し、炭素電極パッドを白金楕形電極に電氣的に絶縁して埋め込んだ。¹⁾ 炭素電極パッドを備えたものを **Pt-C IDE** (Pt-C Interdigitated Electrode)、持たないものを **Pt-Q IDE** (Pt-Quartz IDE) と定義する。ベンチマーク材料の Nafion 薄膜はスピコートで作製し、不要部分を除去した。

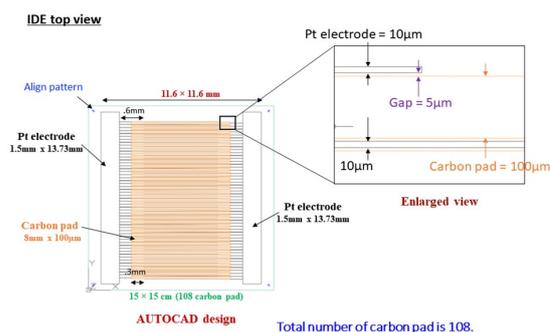


図 1 炭素電極パッド付楕形電極の設計図

プロトン伝導度評価は、窒素雰囲気下の湿度制御チャンバーでインピーダンス測定を実施した。

結果

窒素下相対湿度(RH)制御における Nafion 薄膜のインピーダンス応答により、Pt-C IDE および Pt-Q IDE 共に高周波領域で薄膜抵抗に帰属する半円が得られた。Pt-C IDE では、石英界面と炭素電極界面の二成分の薄膜抵抗由来の半円が予測されたが、実際には石英上の Nafion 薄膜の一成分のみが観測された。炭素電極パッド上の薄膜抵抗が観測されなかった理由は、電気二重層キャパシタンスの影響と考えられた。炭素電極パッドの長さを短くしてこのキャパシタンスを低減したところ、二成分目の薄膜抵抗を観測できることが確認された。これにより、炭素電極上の Nafion 薄膜のプロトン伝導度を 96%RH において $20\text{-}30 \text{ mS cm}^{-1}$ と評価した。炭素電極上のイオン伝導性高分子薄膜のプロトン伝導度を評価する手法を見出した。

Reference

1) R. Bhardwaj, K. Karan and Y. Nagao: ECS Trans., 109 (2022) 303.