

論文内容要旨 (和文)

2022 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 岡田 智悠



論文 題 目

理論計算及び AI を使用した高性能有機半導体分子の設計及び高移動度の要因解明

本論文では、有機半導体材料の探索・設計、及び高移動度の要因に関して議論する。有機半導体はフレキシブルセンサーや有機ELディスプレイ等のデバイスに不可欠な材料である。コンピューターやスマートフォンに使用される無機半導体と比較すると、柔軟、印刷でデバイス作製可能等の特徴がある。第1章では有機半導体及び、材料を効率的に開発することを目的とする研究分野「マテリアルズインフォマティクス」に関してまとめる。有機半導体研究やマテリアルズインフォマティクスに関する先行研究紹介、基本的な知識等を含めている。

第2章では、「網羅的バンド計算によるn型有機半導体のバーチャルスクリーニング」について議論する。ケンブリッジ結晶構造データベース (CSD) から、従来は有機半導体として使用されていないが有機半導体として使用可能な材料を探索することを目的として研究を行った。スクリーニングは複雑な計算を含まない一次スクリーニング、LUMOのエネルギー準位による二次スクリーニング、有効質量によるスクリーニングを通して行われた。n型有機半導体の場合、大気安定性や電極の仕事関数との関係上、LUMOのエネルギー準位が-4.0 eV以下の材料が望ましい。そのため、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって約22万個の材料から461個にスクリーニングを行った。その461個の材料に対して有効質量計算を行い、有効質量の大きさと等方性から有望な有機半導体に関して議論した。

第3章では「AIを使用した高性能有機半導体材料の設計」に関して議論する。第2章では、データベース内の既知の材料からの探索に留まったが、第3章では未知の分子に探索範囲を広げ、高性能有機半導体を設計することを目標とした。高性能有機半導体の条件として、有効質量の絶対値が小さい、p型の場合HOMOのエネルギー準位が-5.4~-5.0 eV、n型の場合はLUMOのエネルギー準位が-4.0 eV以下、有機溶媒に対する溶解性が高い、合成が容易であること等が挙げられる。課題となるのが、有効質量計算に必要な結晶構造が未知である点、有機半導体のような複雑な構造の有機溶媒に対する溶解度を予測する手法が確立されていない点である。前者の課題は、未知物質の結晶構造を予測するか、結晶構造を使用せずに機械学習モデルによって有効質量を予測することが必要となる。本研究では、後者の方法を採用する。機械学習には大量のデータが必要になる。したがって、有効質量計算の高速化が必要となるため、強束縛近似法と移動積分を使用したバンド計算プログラムの作成を行った。ペンタセンの計算においては従来法で16時間かかっていた

たところ、本手法では0.3時間まで1/5以下の計算時間で完了した。後者の課題の方では、有機溶媒に対する溶解度データが少ないため、転移学習を使用して少数データからの溶解度予測を試みた。はじめに、溶解度と同様に分子間力に影響する物性値である融点を前学習として機械学習モデルを構築する。その後、そのモデルの内部パラメータの一部を溶解度データに合うようにフィッティングを行った。これらの研究の詳細及び今後の展望に関してまとめる。

第4章では、「アルキル鎖長が異なる有機半導体の電子物性差異に関する分子動力学及び量子化学計算」について報告する。p型有機半導体として使用される「2-C_n-BTNT」はアルキル鎖長が6と14の場合で移動度が変化することが実験的に明らかにされており、2-C₁₄-BTNTの方が移動度が高くなる。しかしながら、その要因に関しては明確にはされていなかった。そこで、分子動力学(MD) 計算を行い、常温常圧下で結晶中の分子がどのような挙動を示すかをシミュレーションする。その後、アルキル鎖長の異なる影響を古典力場計算による分子間相互作用の計算、二面角の分布、DFT計算から求められる移動積分の値から要因を解析した。相互作用計算から、アルキル鎖が長鎖の場合は相互作用が大きくなり、ファスナー効果により分子間距離が小さくなっていると考えられる。二面角分布の解析から短鎖の場合、熱揺らぎによる分子運動が大きいと考えられる傾向が確認された。移動積分の分布では、2-C₁₄-BTNTの方が平均値は大きく、標準偏差が小さい結果となった。これは熱揺らぎによる影響が小さくなることで、キャリア分散が抑制された結果このような傾向が表れたと考えられる。これらのことから、2-C₆-BTNTの場合は熱揺らぎが多く分子間距離も離れているため、キャリア分散が多く、移動積分の平均値も小さくなった。2-C₁₄-BTNTの場合は、ファスナー効果によって密にパッキングすることで、熱揺らぎが少なく、分子間距離も小さくなる。結果、2-C₁₄-BTNTの方が高い移動度を示すと考えられる。

論文内容要旨 (英文)

2022 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 関田 智悠



論 文 題 目 Searching and designing high-performance organic semiconductors using theoretical calculations and AI and clarifying the factors of high mobility

In this paper, we search and design high-performance organic semiconductors (OSCs) and clarify the factors of high mobility. I described the history of research on OSCs and materials informatics in chapter 1.

I report on virtual screening of n-type OSCs using exhaustive band structure calculations in chapter 2. We extracted desired OSCs from Cambridge Structural Database using calculation based on density functional theory (DFT). N-type OSCs with LUMO level less than -4.0 eV are desired because of atmospheric stability and work function of electrodes. Therefore, we calculated LUMO levels of about 220,000 molecules by DFT calculation. 461 substances had LUMO levels less than -4.0 eV. Finally, the effective mass of 461 substances were calculated and extracted candidates of high-performance n-type OSCs.

I described on designing high-performance OSCs by artificial intelligence in chapter 3. It is important to predict properties of OSCs such as effective mass and solubility. To calculate effective mass needs crystal structures. However, it is difficult to predict

crystal structures of unknown substances. Therefore, we use machine learning to solve the problems. We made a program to calculate effective mass fast to collect a large amount of data for machine learning. The calculation time of pentacene crystal reduced to one-fifth. In near future, we are going to build machine learning model to predict effective mass. We also tried predicting solubility in toluene using transfer learning. The details, including the methods, and future prospects are described.

Molecular dynamics simulations and DFT calculations to analyze electronic properties of OSCs with different alkyl chains are reported in chapter 4. We analyzed interactions between an alkyl chain and neighboring molecules and transfer integrals. According to these results, we considered that alkyl chain length affects the lattice constant, thermal motion of the alkyl chain and transfer integrals and gives the difference of mobilities.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2025年 2月13日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 松井 弘之 印
副査 東原 知哉 印
副査 片桐 洋史 印
副査 印
副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 岡田 智悠		
論文題目	理論計算及びAIを使用した高性能有機半導体分子の設計及び高移動度の要因解明		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2025年 2月 4日～ 2025年 2月13日
論文公聴会	2025年 2月13日	場 所	工学部11号館2階未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2025年 2月13日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は、理論計算およびデータ科学を用いた高性能有機半導体分子のスクリーニングや設計手法開発および高移動度有機半導体の要因解明を行ったものである。有機半導体は常温・常圧下で塗布成膜可能であり柔軟性を持つことから、次世代エレクトロニクスへの応用が期待されている。従来は研究者の経験と勘を基にした研究が主流であったが、近年のデータ科学や計算機性能の発展に伴い、より効率的な材料開発に期待が寄せられている。

本論文の第2章では、網羅的バンド計算によるn型有機半導体のバーチャルスクリーニングについて述べられた。従来、大規模に有機半導体のバンド計算を行った例はなかったところ、今回はn型有機半導体の候補材料を適切にスクリーニングした後に、400種以上の化合物でバンド計算を行った。結果として得られた小さな有効質量を示す化合物群は、既の実験で高移動度を示すことが知られているF₂TCNQなどを含む他、有機半導体として実験で用いられたことのない化合物を多く含むことが分かった。

第3章では、機械学習を用いた高性能有機半導体の設計について述べられた。有効質量の機械学習には多数の有効質量の訓練データが必要であり、強束縛近似を用いることで有効質量データを高速に収集することを可能とした。また、塗布型有機半導体に重要である有機溶媒に対する溶解度の予測を、融点からの転移学習によって実現した。

第4章では、アルキル鎖長が異なる有機半導体の電子物性差異に関する分子動力学及び量子化学計算について述べられた。アルキル鎖長の違いはファスナー効果による分子間距離および分子の熱揺らぎの差異を生じ、それらがキャリア移動度に関わる移動積分の平均値と標準偏差に影響を与えることが明らかとなった。

研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。従って、本学位論文は審査基準を満たしているものと判断し、合格と判定した。

研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き

研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続きについて確認します。手続きの有無について該当する項目の□にチェックの上、手続きを要した場合は、手続きの内容を記入してください。

☐ 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。

内容：

☒ 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

学位論文を中心とし、関連のある科目について口頭により最終試験を行った結果、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断された。また、筆頭著者として査読付き論文2報（国際誌1報、国内誌1報）を発表済みである。以上より、最終試験を合格と判定した。