

課題名 (タイトル) : 有機半導体高分子の電子状態計算

利用者氏名 : ○但馬 敬介・黄 建明・大野 玲・Hsiao Fang Lee

所属 : 創発物性科学研究センター・創発機能高分子研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機半導体は、有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池への応用が期待されている。有機合成によって材料を開発する上で、基礎的な電子物性や、溶液・薄膜中での高次構造が重要な情報である。本プロジェクトでは、有機半導体ポリマーを用いた電子デバイス（有機薄膜太陽電池、有機トランジスタなど）の特性を向上させるため、有機合成による網羅的な材料開発に加えて、モノマーユニットの組み合わせによる電子状態の変化を予測しながら進めることを目的としている。Gaussian を始めとする量子化学計算パッケージを用いて、DFT などの計算方法によって短期間で合成と並行しながら分子軌道の形状・エネルギーや励起状態エネルギーなどの特性予測を行うことで、より効率的に材料探索を進めることができる。また、材料中の構造を MD 計算によって予測することで、通常の実験では解析が困難な材料中の構造に関する情報を得ることができると期待される。

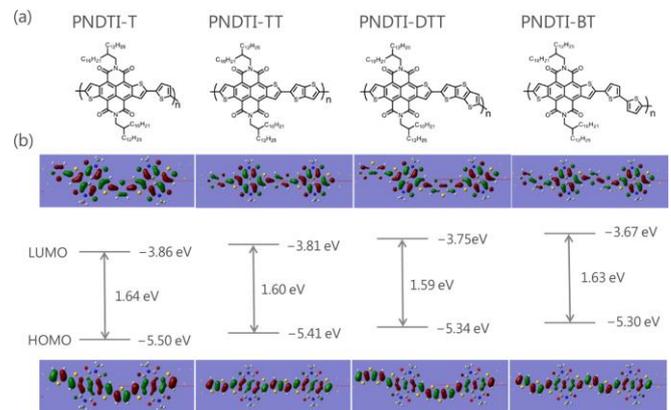
2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian09 計算パッケージを用いて、半導体分子の安定コンフォメーション、分子軌道、励起状態の計算を行った。また、GROMACS を用いた MD 計算によって、有機半導体薄膜の混合状態において、界面の構造についての情報を得た。具体的な手順としては、

- ① Gaussian を用いた B3LYP/6-311+G(2d,2p)を用いて 2 面角など既存の OPLS-AA 力場では未定義の力場の決定
- ② Gaussian を用いた ESP による点電荷の決定、再配置エネルギーの計算
- ③ GROMACS を用いた半導体ポリマーの構造最適化計算
- ④ GROMACS を用いて半導体ポリマーの表面にアクセプター分子を配置させ、側鎖の位置によって分子の偏在が確認できるか検証

3. 結果

量子化学計算を用いて、下図に示す一連の電子アクセプター材料の安定コンフォメーションと、電子軌道のエネルギーを予測した。計算には Periodic Boundary Condition を用いた。その結果、有機太陽電池および電界効果トランジスタの性能と分子構造の相関を議論する上で有用な情報を得ることができた。この成果は、論文として発表している (*Macromolecules*, **2016**, *49*, 1752-1760)。



さらに、MD 計算によって、フラーレン化合物と半導体高分子の混合薄膜中での相対位置に関する安定性についての有用な情報を得た。これは、その他の分析方法では得られない貴重な情報であり、今後固体 NMR 実験との対応について検討を進める予定である。

4. まとめ

量子化学計算および MD 計算と有機合成を組み合わせることで、有機太陽電池に応用可能な有機半導体材料の効率的な探索が可能となった。

5. 今後の計画・展望

その他、計算によって有機半導体として有望と考えられた物質についての合成を進めており、計算と実験によって得られた物性（イオン化ポテンシャル、吸収スペクトル等）との一致についてさらに検討をすすめる。

平成 28 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1. Nakano K.; Nakano M.; Xiao B.; Zhou E.J.; Suzuki K.; Osaka I.; Takimiya K.; Tajima K.; Naphthodithiophene Diimide-Based Copolymers: Ambipolar Semiconductors in Field-Effect Transistors and Electron Acceptors with Near-Infrared Response in Polymer Blend Solar Cells, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 1752-1760.