

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

理研での所属研究室名 : 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、通常の分析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。

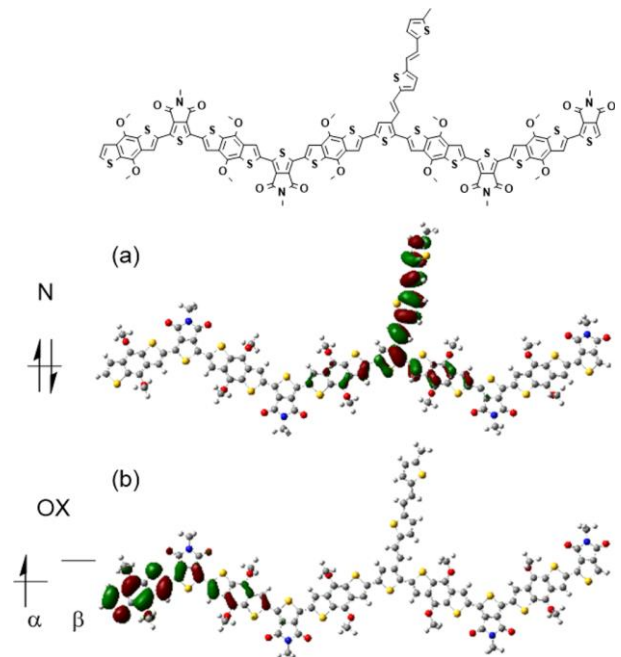
2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian09 および Gaussian16 計算パッケージを用いて、合成した半導体分子の安定コンフォメーション、分子軌道、ラジカルカチオン状態の計算を行った。また、GROMACS を用いた MD 計算によって、有機半導体薄膜の結晶構造の再現を試みた後、薄膜表面の構造が結晶構造に及ぼす影響についても検討した。

3. 結果

π 共役側鎖を持つ半導体ポリマーを合成し、有機太陽電池のドナー材料として用いると、還元によって π 共役が切れている場合に比べて光電変換効率の明らかな向上が見られた。この理由を明らかにするために、量子化学計算を用いて、下図に示すポリマー材料のモデル化合物について、安定コンフォメーションと、中性状態およびラジカルカチオン状態の電子エネルギー、および占有軌道を予測した。計算には

CAM-B3LYP/6-31G(d,p)を用いた。その結果、中性状態では HOMO の電子密度が側鎖部分に分布しているのに対して、ラジカルカチオン状態では主鎖に分布していることが明らかになった。この結果によって、 π 共役側鎖が分子間のホール移動を容易にしていることが予想され、太陽電池性能やホール移動度の変化など、得られた実験結果をうまく説明することができた。この成果は、論文として発表している (*Macromolecules*, 2017, 50, 3557-3564)。



4. まとめ

量子化学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。また、実験で得られた現象を説明するために計算結果が役立った。

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 29 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. Huang J.; Nakano K.; Suzuki K.; Chen Y.J.; Wang F.J.; Koganezawa T.; Tajima K.; π -Conjugation Effects of Oligo(thienylenevinylene) Side Chains in Semiconducting Polymers on Photovoltaic Performance, *Macromolecules*, **2017**, 50, 3557-3564.