

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

理研における所属研究室名: 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や、電子状態測定に加えて、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時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。

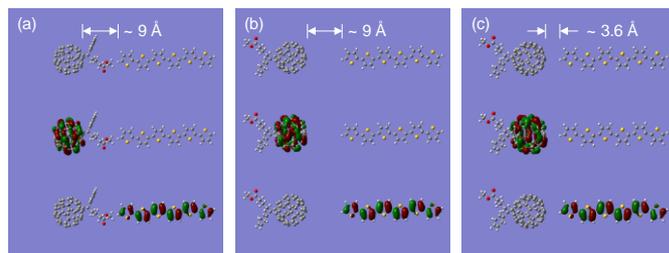
2. 具体的な利用内容、計算方法

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・アニオン状態、電荷移動励起 (CT) 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引き続き検討した。

3. 結果

自由キャリアを効率的に生成することができるドナー/アクセプター (D/A) 界面を設計することは、高効率な有機太陽電池 (OPV) の開発にとって重要な研究目標である。多くの報告が、D/A 界面におけるドナーの分子配向が自由電荷の発生および再結合に影響を与えることを示唆しているが、これらの過程に対するアクセプター配向の効果は明らかになっていない。この研究では、可溶化フラーレン化合物 (PC₆₁BM) が結晶化の際にフィルム表面でその分子配向を変化させ、側鎖が表面に露出することを実証した。非晶

性および結晶性の PC₆₁BM /セグシチオフェン (6T) 界面の光電子スペクトルおよび電荷移動吸収範囲における二層型 OPV の外部量子効率およびエレクトロルミネセンスの解析によって、PC₆₁BM の配向変化が CT 状態のエネルギーを D/A 界面で上昇させることを明らかにした。さらに、結晶性 PC₆₁BM/6T 界面での PC₆₁BM 側鎖の存在は、電荷移動状態と基底状態の間の電子結合を低減し、光電流を犠牲にすることなくキャリアの再結合を抑制した。これら 2 つの要因は、その非晶質対応物と比較して、結晶性 PC₆₁BM/6T による OPV のより高い開放電圧をもたらした。この結果は、DFT 計算による電荷移動状態のエネルギー計算の結果からも裏付けられた(下図および表)。PC₆₁BM の 6T との界面での配向性や距離を変えて計算した結果、PC₆₁BM 側鎖の向きが界面 CT エネルギーに影響することを支持する結果が得られた。



汎関数/基底関数	CT 状態エネルギー [eV]		
	(a)	(b)	(c)
B3LYP/6-31G(d)	1.58	1.52	1.43
B3LYP/6-31G+(d,p)	1.41	1.34	1.25
CAM-B3LYP/6-31G+(d,p)	3.19	3.12	2.92

4. まとめ

これらの実験・計算両面からの研究により、界面構造と光起電力特性を直接結び付け、OPV の効率を決定する際の受容体の配向性の役割を明確に示すことができた。

5. 今後の計画・展望

界面構造と CT 状態について、実験の結果と合わせた DFT 計算を更に進める。分子配向性に加えて、環境の誘電率の影響なども考慮に入れた計算も試みる予定である。

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Akaike K.; Kumai T.; Nakano K.; Abdullah S.; Ouchi S.; Uemura Y.; Ito Y.; Onishi A.; Yoshida H.; Tajima K.; Kanai K.; Effects of Molecular Orientation of a Fullerene Derivative at the Donor/Acceptor Interface on the Device Performance of Organic Photovoltaics, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 8233-8243.