

プロジェクト名(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・王 威智・落合 優登・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. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

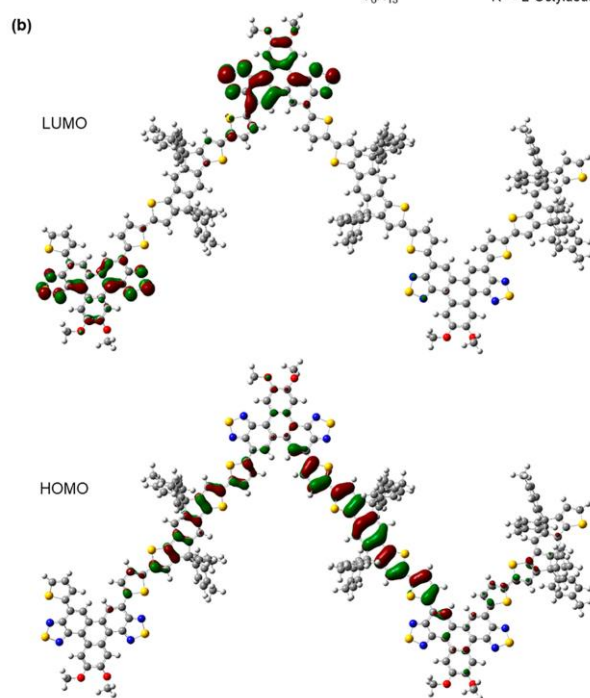
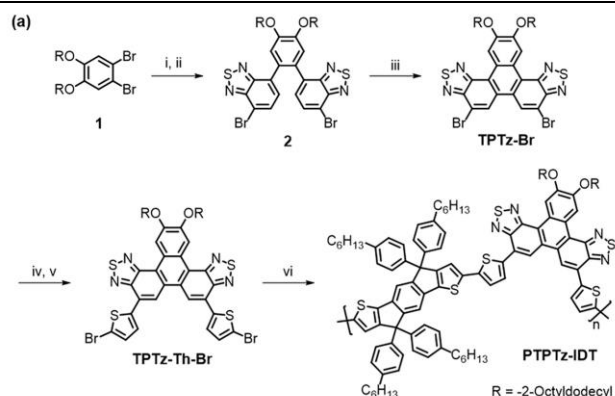
有機半導体は、有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池への応用が期待されている。有機合成によって材料を開発する上で、基礎的な電子物性や、溶液・薄膜中での高次構造が重要な情報である。本プロジェクトでは、有機半導体ポリマーを用いた電子デバイス(有機薄膜太陽電池、有機トランジスタなど)の特性を向上させるため、有機合成による網羅的な材料開発や、電子状態測定に加えて、モノマーユニットの組み合わせによる電子状態の変化を予測しながら進めることを目的としている。Gaussian を始めとする量子化学計算パッケージを用いて、DFT などの計算方法によって短期間で合成と並行しながら分子軌道の形状・エネルギーや励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)状態などの計算を行った。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

2つの1,2,5-チアジアゾール環を、強力な電子吸引能力と拡張された共役面を備えたトリフェニレンコアに融合することにより、新しいアクセプター部位となる4,7-ジプロモトリフェニレン[1,2-c:7,8-c']ビス([1,2,5]チアジアゾール)(TPTz)を設計した(図1a)。TPTzのユニークなV字型は、ポリマー骨格に60°の屈曲を誘起することで、特定の繰り返し単位内に分子軌道を局所化する。これは直線型の骨格で見られる軌道の非局在化とは対照的である。DFT 計算により、TPTz ベースのポリマーでは広い光学バンドギャップが期待できるとともに、BTz 部分の強力な電子吸引能力により、安定な HOMO 軌道が維持されることが予想された(図1b)。



4. まとめ

トリフェニレンコアに融合した2つの1,2,5-チアジアゾール環を持ち、強力な電子吸引能力と拡張された π 共役面を特徴とする新しいV字型電子受容体ユニットTPTzを開発した。ポリマー薄膜中の構造のアモルファス性にもかかわらず、PTPTz-IDT:Y6を活性層とした単一接合有機薄膜太陽電池において10.4%の高い光電変換効率を達成した。この研究は、TPTzがジグザグなコンフォメーションを持つ機能性ポリマーを開発するための有望なビルディングブロックであることを示している。

5. 今後の計画・展望

さらなる類縁体の屈曲性コアの開発と、有機半導体ポリマーへの応用を目指す。

2021 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Chen F.; Nakano K.; Kaji Y.; Adachi K.; Hashizume D.; Tajima K.; Triphenyleno[1,2-c:7,8-c']bis([1,2,5]thiadiazole) as a V-Shaped Electron-Deficient Unit to Construct Wide-Bandgap Amorphous Polymers for Efficient Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 57743-57749.