

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・王 超・斎藤 仁志・落合 優登・横山 高穂・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、ポテンシャル曲面、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。

3. 結果

薄膜中で自発的配向分極を示す TPBi 誘導体の安定なコンフォメーションを調べるため、分散力を補正した B3LYP/6-311G(d,p) レベルの DFT 計算で誘導体の C_1 と C_3 コンフォマーの最適化構造の電子エネルギーを計算した。最適化された構造を図に示す。無置換 TPBi の C_1 コンフォマーは C_3 コンフォマーに対して低いエネルギーを示し、これは異なる計算レベルに基づく以前の報告と一致した。一方、すべてのエチル-TPBi 誘導体は C_1 コンフォマーよりも C_3 コンフォマーに対して低いエネルギーを示した。エネルギーに基づく存在比計算の結果、TPBi では C_1 コンフォマーが 83% で主要な構成要素であったが、*o*-ethyl-TPBi (63%)、*m*-ethyl-TPBi (99%)、*p*-ethyl-TPBi (100%) では C_3 コンフォマーが主要あるいは唯一の構成要素であることがわかった。 C_3 コンフォマーは、分子平面

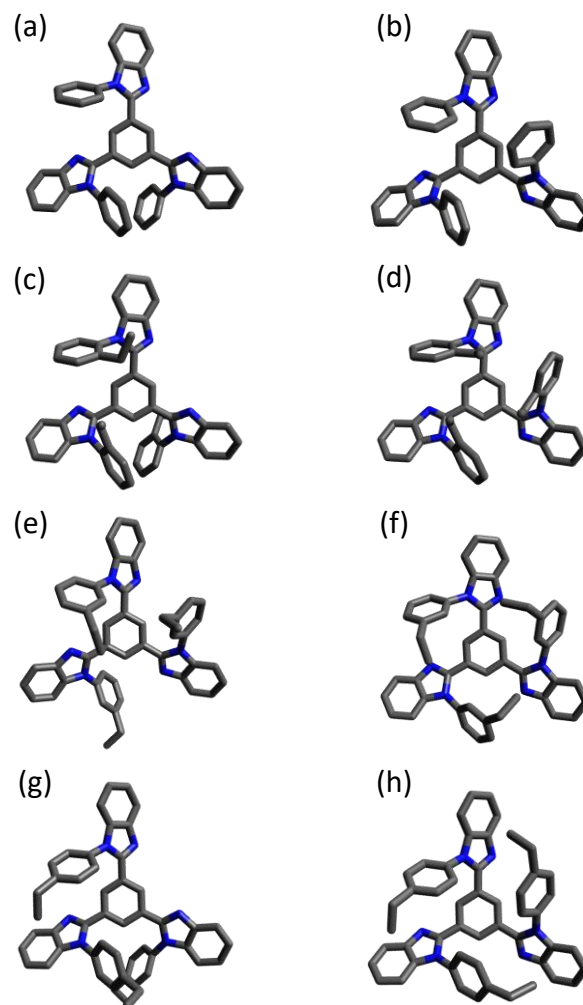


図 (a, b) TPBi, (c, d) *o*-ethyl-TPBi, (e, f) *m*-ethyl-TPBi, (g, h) *p*-ethyl-TPBi の C_1 および C_3 コンフォマーの最適化構造の上面図。水素原子は見やすさのために省略した。

の同じ側に位置し、近接している 3 つのエチル基の相互作用によって安定化されていると考えられる。この安定コンフォマーの変化が、分子面に垂直な永久双極子モーメントを増大させることで、エチル置換 TPBi 薄膜における大きな自発配向分極に寄与していると結論できた。

4. 今後の計画・展望

その他の誘導体に関しても、分子の安定コンフォメーションと永久双極子モーメントの計算を行い、実測した薄膜中の自発配向分極との相関を明らかにする予定である。

2022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.; Tajima K.; Design of Planar-Zigzag Semiconducting Polymers to Control Chain Orientation and Electronic Structure for Organic Photovoltaics, *Mater. Chem. Front.*, **2022**, *6*, 3062-3069.
2. Wang W.-C.; Nakano K.; Hashizume D.; Hsu C.-S.; Tajima K.; Tuning Molecular Conformations to Enhance Spontaneous Orientation Polarization in Organic Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 18773-18781.
3. Wang C.; Hao H.; Tajima K.; Essential Role of Triplet Diradical Character for Large Magnetoresistance in Quinoidal Organic Semiconductor with High Electron Mobility, *Adv. Sci.*, **2022**, *9*, 2201045.