

有機薄膜半導体界面 (TFB/F8BT) における

電荷移動反応の分子配向依存性

(東大院工) 藤井 幹也, 山下 晃一

Packing effects in charge transfer reactions at organic donor-acceptor molecular heterojunctions (TFB/F8BT)

(The University of Tokyo) Mikiya Fujii, Koichi Yamashita

【序】

有機薄膜半導体は有機太陽電池や有機LED等に使用され、新しい機能性材料として注目されている。特に、有機薄膜太陽電池は、近年の温暖化ガス問題や化石燃料枯渇問題への対処策の一つとして注目されているが、光電エネルギー変換効率が11%程度と未だ十分でない。これまでも、高効率化を達成するために電子供与体と電子受容体の界面形状の μm スケールでの設計が研究されてきたが、十分な高効率化が実現されていないため、今後は、 nm スケール・分子スケールでの界面設計による高効率化が期待され、可能性が検討されている。

我々は、有機分子性結晶である有機薄膜半導体は、シリコン系や化合物系半導体とは異なり、構成分子や分子集合体の特性を強く反映すると考え、薄膜界面における電子供与分子 (Donor) と電子受容分子 (Acceptor) の複合系を分子科学の観点から扱った。特に、界面における分子配向を変化させることで、分子スケールの材料設計が光励起電荷移動反応による電荷・正孔対生成に与える影響の理解を目的とした。

【対象・方法】

電子供与分子である poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylenediamine) (TFB) の一量体、電子受容分子である poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) の一量体からなる複合分子系を界面のモデルとして解析を行った。安定構造は密度汎関数

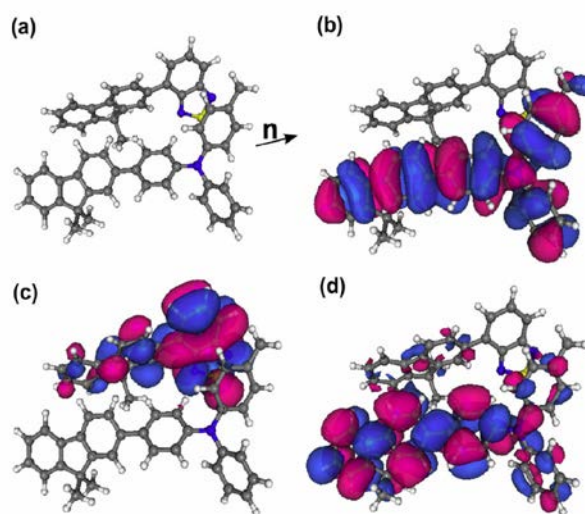


図1 (a)TFB(下)/F8BT(上)の安定構造. \mathbf{n} は TFB の慣性主軸. (b)HOMO, $-6.43[\text{eV}]$. (c)LUMO, $0.782[\text{eV}]$. (d)LUMO+2, $2.59[\text{eV}]$ [1]

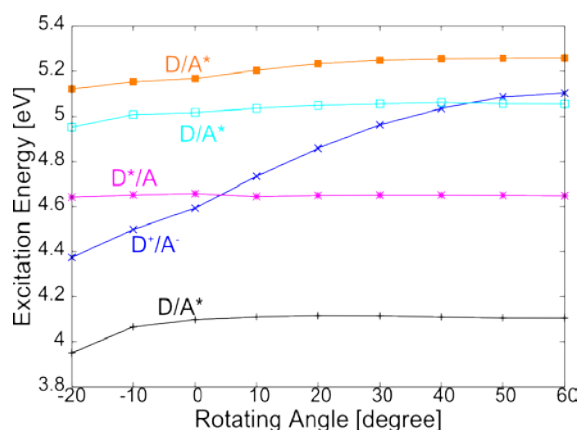


図2 励起エネルギーの配向依存性. 横軸は TFB の慣性主軸周りの回転角度[1].

法(b3lyp/631g*)を用いて算定した, この際, 原子間の弱い相互作用は半経験的に扱った. 次に電子励起状態を CIS 法(631g*)により算定した. 電荷移動反応については, 量子 Master 方程式を用いて Donor の電子励起状態(D*/A)からの緩和ダイナミクスを解析した. さらに, 電子供与分子 TFB を慣性主軸周りに回転させ, 電子供与分子と電子受容分子が界面で接触する配向を変化させた時の, 電子励起状態からの緩和ダイナミクスの変化を解析した.

【結果】

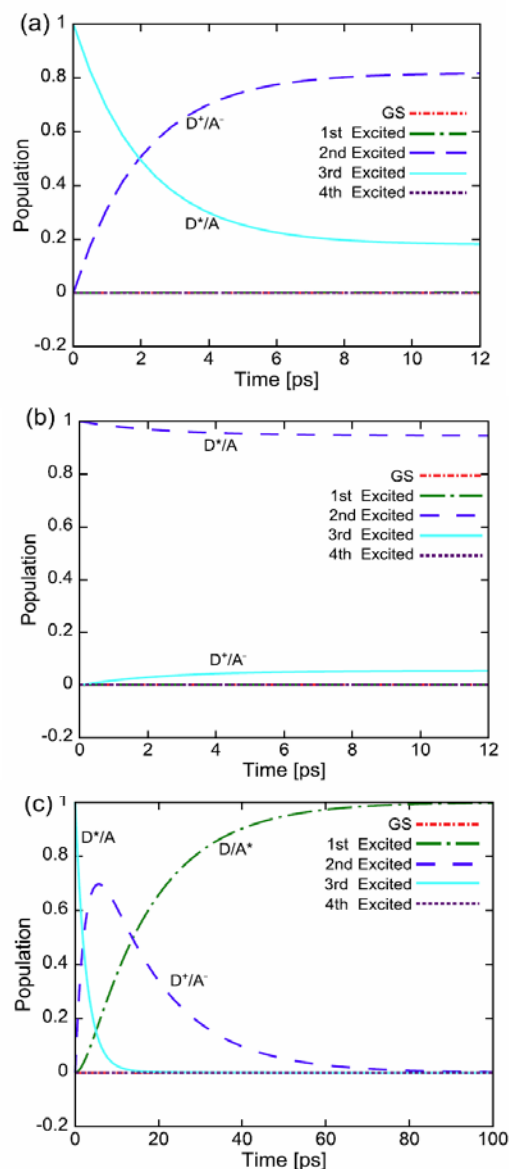
TFB/F8BT 複合系の安定構造を図 1(a)に示し, HOMO と LUMO を図 1(b)と(c)にそれぞれ示した. さらに, TFB(Donor)に局在する非占有軌道のうち最低エネルギーのもの(LUMO+2)を図 1(d)に示した. つまり本系における光電荷移動反応は TFB(Donor)に局在した HOMO から LUMO+2 に光遷移した電子が, F8BT(Acceptor)に局在した LUMO へ遷移するエネルギー緩和過程である.

図 2 には分子配向を変化させた際の励起エネルギーの変化を示した. 分子配向は TFB(Donor)を図 1(a)に \mathbf{n} で示した慣性主軸周りに回転させることで変化した. それぞれの励起状態は主配置により特徴づけた. 特に電荷移動状態(D⁺/A)の配向への強い依存が確認できる. これは TFB(Donor)に局在した正孔と F8BT(Acceptor)に局在した電荷間の相互作用, 励起子結合エネルギーが分子間配向に強く依存するためである.

次に, 各分子配向において量子 Master 方程式により電子励起状態(D*/A)から電荷移動状態(D⁺/A)への電荷移動反応を解析した. 図 3(a), (b), (c)がそれぞれ TFB(Donor)の回転角度が 0°, 10°, -10° の時の電荷移動反応である. 0° の際には効率良く電子励起状態(D*/A)から電荷移動状態(D⁺/A)へ遷移しているものの, 10° の際には電荷移動はほとんど起きていない. さらには, -10° の際には一旦は電荷移動状態(D⁺/A)へ遷移するものの, Acceptor の電子励起状態(D/A*)への逐次的な緩和が起きている. このように, 分子配向といった分子スケールの界面形状の違いにより電荷移動反応が定性的に異なることを見出した. 当日は分子配向変化による電荷移動反応の定性的変化の化学的起源の詳細も併せて報告する.

【参考文献】

[1] M. Fujii and K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 146-150 (2011)



TFB(Donor)を(a)0°, (b)10°, (c)-10° 回転させた時の電荷移動反応[1].