

ドナー・アクセプター型ポリマーの軌道準位の決定法
(理研AICS¹, 首都大院理工², 理研CEMS³)

○松井 亨¹, 今村 穰², 尾坂 格³, 瀧宮 和男³, 中嶋 隆人¹

A method to compute orbital energies of a donor-acceptor type polymer
(RIKEN AICS¹, Tokyo Metropolitan Univ.², RIKEN CEMS³)

○Toru Matsui¹, Yutaka Imamura², Itaru Osaka³, Kazuo Takimiya³, and Takahito Nakajima¹

【緒言】

近年、エネルギー問題の解決に向けて、有機薄膜太陽電池に対する関心が工学・科学の両面から高まっている。有機薄膜太陽電池は、シリコンなどの無機太陽電池と比較して簡便かつ安価に作成できることに加え、軽量・フレキシブルなどの特性を生かした新たな太陽電池の活用が期待できるためである。また、効率もここ数年で急激に上昇しており、最近では 10% を超えるものが報告されてきている。その中でドナー-アクセプター系の有機薄膜太陽電池の材料となるポリマーでは HOMO, LUMO の軌道エネルギーを制御することで、太陽光に対して応答効率の高いポリマーを設計することが求められている。同時に HOMO や LUMO の軌道エネルギーも同時にポリマーそのものの安定性や他の系へ電子移動する効率に関係している。これらの準位を数値として求める場合は、特定の電極を用いた cyclic voltammetry から求められる酸化還元電位を基準として実験的に求められていた。一方、有機薄膜太陽電池の材料となるポリマーの HOMO-LUMO ギャップを計算から求める方法は十分に検討されておらず、化合物によって変化する軌道準位を簡便かつ定量的に予想する手段はなく、単量体からポリマーへの軌道準位の変化の定性的な理解がなされていなかった。本研究では(1) Hückel 法を土台としたポリマーにおける軌道準位決定法の考察、(2) 軌道準位の変化が起こる要因を検討、(3) より簡便な計算から(1)の決定法を近似する方法の検討の3点に焦点を当てる。本要旨では紙面の都合上、(1), (2)に関して述べ、(3)については当日に詳細を発表する。

【計算方法】

本研究では、単一種類から成るモノマーが N 個直線上に並び、それぞれの HOMO, LUMO のみが隣のモノマーと相互作用するような近似が成り立つポリマーに関して考察する。また、Hückel 法においては、 n サイトからなる 1 次元鎖での j 番目の軌道準位は以下のように書ける。

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j}{n+1}\pi\right)$$

α は軌道エネルギーとして解釈でき、 β は相互作用項であり、軌道準位の変位にも対応している。また、図 1 から N 量体の

HOMO/LUMO は HOMO/LUMO から生じる N 個の軌道エネルギーと判断できる。すなわち、HOMO の軌道群の下から N 番目、LUMO は最も下の軌道と解釈できる。HOMO と LUMO の準位の変化は軌道の形状が異なるため分けて考えると、 N 量体の HOMO, LUMO の準位、 ε_N , ε_{N+1} は上式を参考にして次のように記述できる。

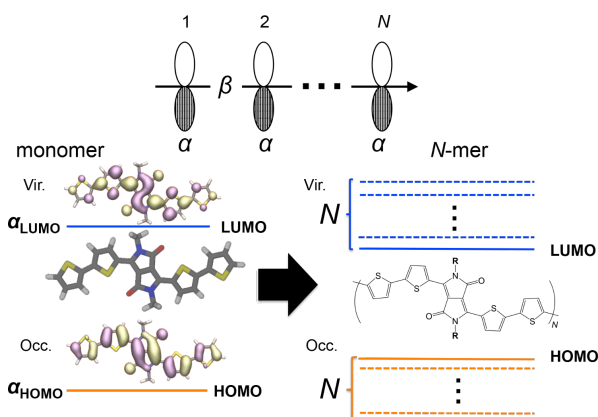


図 1: N 量体の軌道に関するスキーム。 α , β は軌道エネルギー, 相互作用項に対応している。

$$\varepsilon_{\text{poly,HOMO}} = \alpha_{\text{HOMO}} + 2\beta_{\text{HOMO}} \cos\left(\frac{N}{N+1}\pi\right); \varepsilon_{\text{poly,LUMO}} = \alpha_{\text{LUMO}} + 2\beta_{\text{LUMO}} \cos\left(\frac{1}{N+1}\pi\right)$$

ここで、 N を十分に大きくした化合物をポリマーとして定義すると、その HOMO, LUMO の準位は次の式で与えられる。

$$\varepsilon_{\text{poly,HOMO}} = \alpha_{\text{HOMO}} - 2\beta_{\text{HOMO}}; \varepsilon_{\text{poly,LUMO}} = \alpha_{\text{LUMO}} + 2\beta_{\text{LUMO}}$$

よって、各軌道で α , β のパラメータを決定することで、ポリマーの準位を近似的に求められるため、4 量体($N=4$)までのフィッティングによって算出する。計算に際し、軌道エネルギーに大きな影響を与えないアルキル基はメチル基に置き換えている。今回はドナー・アクセプター型のポリマーを用いており、ドナー部位がチオフエンで、アクセプター部位を様々な形に変えたものとしている。全ての計算でプログラムパッケージ”NTChem”を用い、密度汎関数法を利用している。具体的には PBE1PBE を汎関数とし、6-31G(d)を基底関数として構造最適化を行い、電子密度や軌道準位の計算では 6-31+G(d)による一点計算を行った。

【結果】

(1) ポリマーでの軌道準位決定法

各ポリマーにおけるモノマー・ポリマーの計算値とその実測値、また特に軌道エネルギーの変位に違いの見た TzTz と NTz において

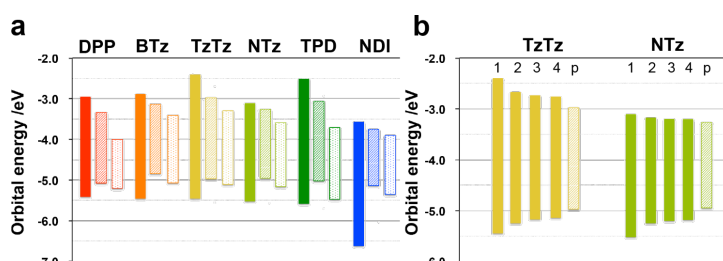


図 2: (a)各モノマー・ポリマーの計算値、予測値と実験値。

(b) TzTz と NTz の N 量体での HOMO-LUMO ギャップ

1-4 量体までの軌道準位の変化を図 2 に示す。このように、大体の化合物で実験値と同様の結果が得られて

いる。また、フィッティングによる誤差についても 0.2 eV を超えることはない。また、図 2(b)からも TzTz と NTz においては LUMO の準位の変化の仕方が大きく異なることが見て取れ、 β のパラメータも TzTz で -0.225 eV, NTz で -0.065 eV と異なる。

(2) 軌道準位の変化が起こる要因

図 2(b)に見られる違いはモノマーの HOMO や LUMO の形状から判断できる。モノマーの端にある炭素原子の電子密度に注目すると、TzTz では LUMO での密度が大きいために変化が大きく、NTz では小さい。その違いはアクセプター部位の軌道準位とドナーにあたるチオフエン部位の軌道準位の違いによって説明できる。TzTz では、アクセプ

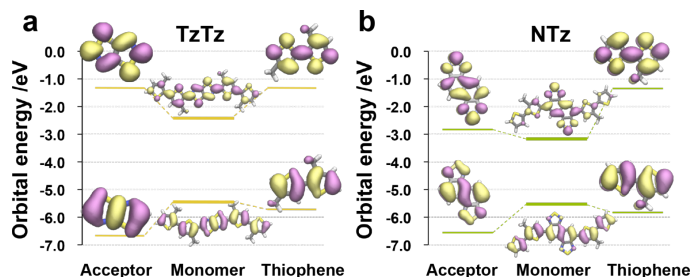


図 3: (a) TzTz, (b) NTz のモノマーにおける acceptor 部位とチオフエン部位の軌道相関図。

ター部位の LUMO とチオフエンの LUMO の準位が近くにあるために強く相互作用するために、端の原子にも電子が広がる。一方 NTz の場合、アクセプターの LUMO の準位が低いためモノマーにおける LUMO はアクセプターに集中し、端の炭素原子における電子密度が低いという結果が得られる。そのような違いをコントロールすることにより、LUMO や HOMO の変化を議論する方法として、今回の方法は大変有用である。今後は、より実験値に近い値を出しうる汎関数/基底関数の検討を行う。

【参考文献】

- [1] I. Osaka, K. Takimiya, and M. Nakano, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 587.
- [2] T. Matsui, Y. Imamura, I. Osaka, K. Takimiya, and T. Nakajima, *submitted*.