

周期境界量子化学計算に基づく、高誘電率ドナーの理論的設計

(東大院工^{*}、JST-CREST^{**}) ○三嶋謙二^{*}、山下晃一^{*,**}

A Theoretical Modelling of High-dielectric-constant Donors Based on Periodic Boundary Condition Calculations

(The University of Tokyo^{*}, JST-CREST^{**}) ○Kenji Mishima^{*}, Koichi Yamashita^{*,**}

【序】前回の報告では、高効率有機薄膜太陽電池設計方針のひとつとして、比誘電率の高い有機材料を開発することが示唆されていることから、量子化学を用いた第一原理計算に基づいて、高比誘電率(約 10)ドナー分子の理論設計を行い、その分子物性・光物性・実現可能性について報告した。その際、比誘電率の理論的計算には、気相分子にのみ適用できる Clausius-Mossotti 公式を用いた。古くから、固相の物質系に対しても Clausius-Mossotti 公式が用いられたが、多くの固相デバイス技術における比誘電率の由来を、実験的・理論的に特定するためには、Clausius-Mossotti 公式では考慮されていない構成分子の配向性・密度・分子間相互作用などの影響を取り入れなければならない。実際に、文献[1, 2]では、周期境界条件を用いた第一原理計算によって、構成分子の配向性・密度・分子間相互作用が、気相分子では予測不可能なバルクの比誘電率に大きな影響を与えることが示された。本報告では、こうした現状を踏まえ、また、実際には有機薄膜太陽電池は固相で作動することを考慮して、周期境界条件を用いた第一原理計算によって、前回の報告で理論設計した分子の構造最適化・バルク比誘電率の評価を行った。

【計算方法】ドナー分子の構造最適化・バルク比誘電率計算には、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) によって実装された GGA DFT 法を用いた。量子化学計算パッケージとして、QUANTUM ESPRESSO を用いた。

【結果と考察】気相で求めた最適化分子構造一例を、図 1 に示す。主鎖として炭素-炭素三重結合をもつポリベンゼン環を用い、側鎖として

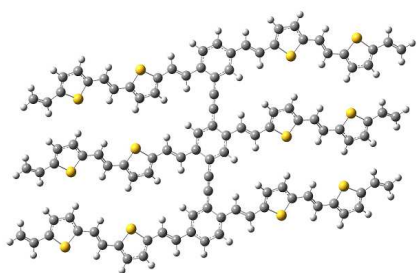


図 1. 比誘電率 13.57 をもつ mol9_3 分子

polythiethylene-vinylene を用いた。前者は、分子を高次元化し、分子の π 共役性を高めるために、また、後者は、分子の伝導性を高めるために用いられる。Clausius-Mossotti 公式を用いると、この分子の比誘電率は、13.57 であり、通常、有機薄膜太陽電池に用いられるドナー分子(P3HT)の 4-6 を上回る比誘電率を持つ。

我々が理論的に設計した分子の結晶構造は実験的に測定されておらず不明なため、比較のために、単位胞はほぼ直方体とし、P3HT と同じ構造をもつと仮定した。

図 2 に、単位胞に一分子を含む P3HT と mol9_1(主鎖は、炭素-炭素三重結合を持たない)との最適化結晶構造と、それらの周波数依存バルク比誘電率を示す。どちらもほぼ同じ大きさの単位胞を持ち、密度はほぼ同じである。周波数依存バルク比誘電率は、全周波数において P3HT よりも mol9_1 の方が大きく、エキシトン解離効率と電荷移動効率は、後者の方において向上すると予測される。

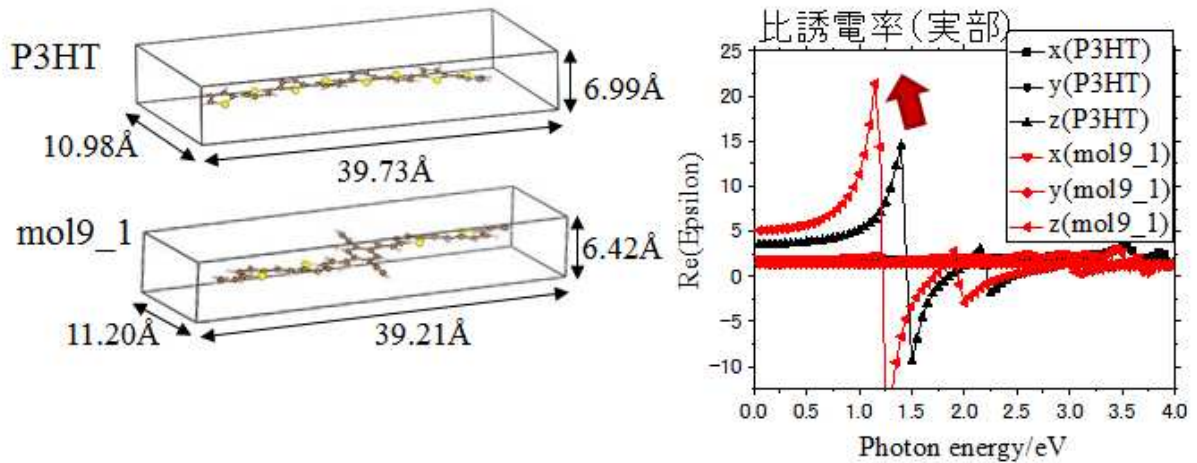


図2.P3HTとmol9_1との最適化構造と、周波数依存バルク比誘電率

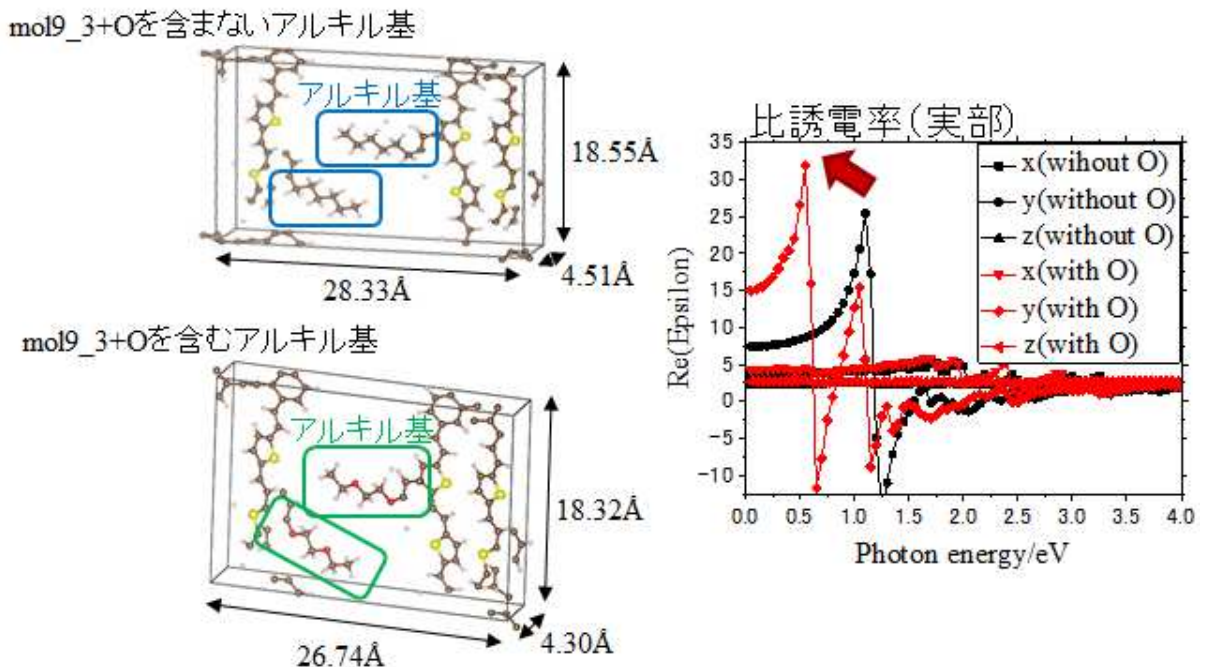


図3. アルキル基を含むmol9_3の最適化構造と周波数依存バルク比誘電率

図3に、単位胞にアルキル基を含むmol9_3の最適化結晶構造と、それらの周波数依存バルク比誘電率を示す。それぞれの場合の違いは、アルキル基に、酸素原子が存在するかないかの違いである。アルキル基の種類によって、最適化結晶構造はほとんど変化しないことがわかる。しかし、顕著な違いとして、酸素原子を含むアルキル基をもつmol9_3の周波数依存バルク比誘電率は、酸素原子を含まない場合に比べて、全周波数領域において、より大きく、エキシトン解離効率と電荷移動効率は、アルキル基によって大いに影響されることがわかった。これは、酸素を含むアルキル基が、分極しやすいためである[3]。

[1] H. M. Heitzer, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9753, (2013).

[2] H. M. Heitzer, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *ACS Nano*, **8**, 12587, (2014).

[3] F. Jahani *et al.*, *Chem. Comm.*, **50**, 10645, (2014).