

# 利用第一性原理模擬方法研究導電高分子材料之吸光效率與能隙

趙基揚

國立台灣大學 材料工程學系

## 一、研究動機

Heeger、MacDiarmid和白川英樹(Hideki Shirakawa)在1970年代發現導電高分子，而且使其發展成一個化學家和物理學家都認為很重要的研究領域。這個領域已經產生很多重要的實際應用，例如底片上的抗靜電物質、電腦螢幕上用來抗電磁輻射的遮蔽劑，除此之外，還有半導體高分子，最近已經被用在發光二極體、太陽能電池、行動電話的顯示器和迷你電視的螢幕。

然而在導電高分子太陽能電池遇到的最大瓶頸在於其發電效率過低，為提升效率，許多研究的目標皆在於研發具有更大吸光效率的導電高分子材料。本研究動機即在於利用第一性原理模擬方法(ab initio)來針對本實驗室目前在合成之高分子材料進行模擬，進一步希望達到預測高分子材料之能隙及最大吸光波長範圍。

## 二、研究目的

本研究目的為希望藉由第一性原理計算(ab initio)來針對導電高分子材料進行研究，近年來由於電腦運算能力的進步，以往紙適合進行小型分子模擬的量子化學計算，所能描述的系統卻來卻趨近於真實系統，本計畫主要規劃為數個部份來討論:1.導電高分子之結構 2.不同高分子材料之能隙 (Band gap)及吸光波長範圍 3.不同取代基對於能隙之變化。藉由量子計算，我們將可以篩選出更為值得合成的導電高分子結構，大為節省合成時間。所合成出的高分子材料也有理論計算作為基礎，使其在學術研究上更有價值。

## 三、研究方法

### 3-1 論文回顧

導電高分子之運作原理在於其主鏈具有共軛的 $\pi$ 電子，因此具有接近半導體的能隙，有些特定高分子甚至接近導體。下圖【1】為最常用的導電高分子 polythiophene，由理論計算顯示當repeating units 個數增加時，分散的分子能階慢慢增加，當repeating units達無窮大時，此時即形成連續的能階即能帶的概念。當低能隙的高分子接收光子的能量後，將共價帶(Valance band)的電子激發到導電

帶(Conducting band)，則此高分子即形成導體。然而一般導電高分子其能隙過大，因此造成吸光效率不佳，這也是現今導電高分子太陽能電池的效率遲遲無法提升的主因，故如何降低能隙以增加吸光效率已成為一個重要的議題。

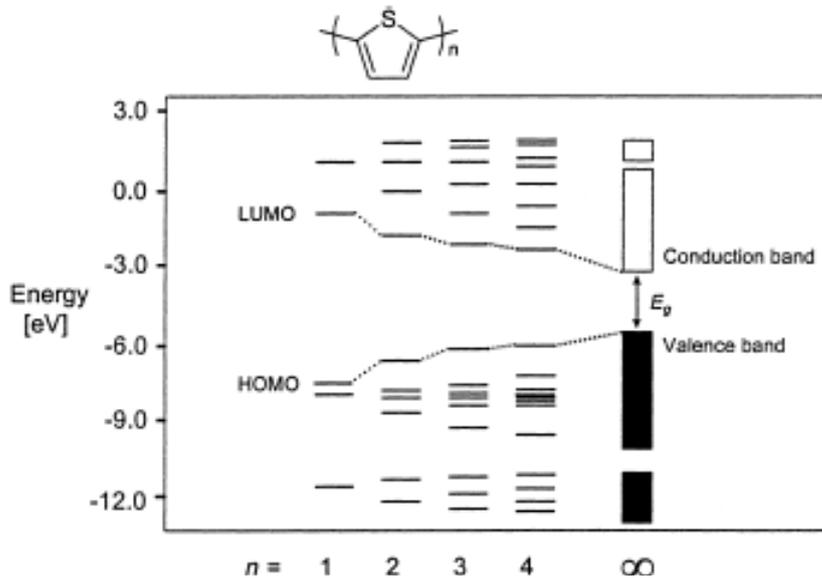
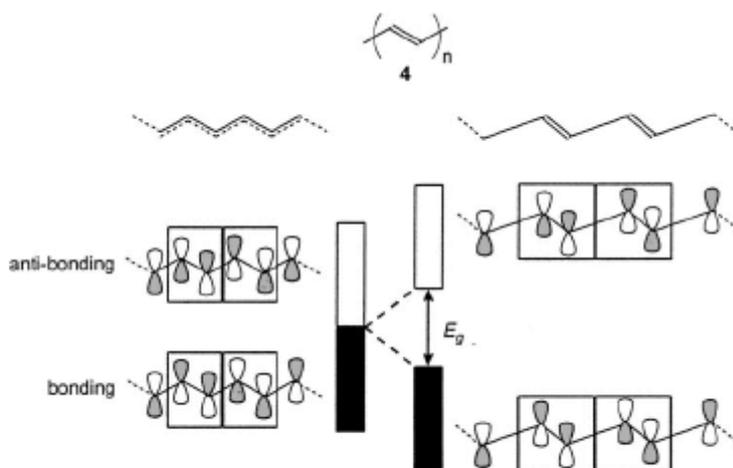


Fig 1. 當 thiophene 聚合度增加時，逐漸逐漸由分散的能階形成能帶【1】。

最簡單的導電高分子為聚乙炔(polyacetylene)，最早在1974年即被提出具有有如金屬般的導電性質【2】，而後又被發現當其主鏈碳與碳的距離相等，此時 $\pi$ 電子完全delocalize，其能隙可降到最低而接近導體【3】【4】。因此若能增加 $\pi$ 電子在主鏈上的delocalize則可降低電子從價帶跨越到導電帶的能隙。而目前最好的方式為在導電高分子主鏈上添加推電子或拉電子的取代基，實驗上發現此舉可縮短主鏈上每個分子的鍵長且增加了雙鍵的特性，也降低了HOMO-LUMO的能量差【5】【6】。



<sup>1</sup> Fig 2. 當  $\pi$  電子完全 delocalize 時，可使能隙降到最低。

### 3-2 實驗步驟

為了解各樣的取代基對於導電高分子之能隙有何影響，我們將利用第一性原理計算來進行此一研究，預期將進行以下性質的分析。

#### ● 結構分析

在結構上，分子間共平面性以及分子間之鍵結距離皆會影響  $\pi$  電子的共振性，共平面性越好、分子之間鍵結越短皆能使能隙也跟著下降，因此各種取代基對於結構的影響也是相當重要的。

#### ● 能隙分析

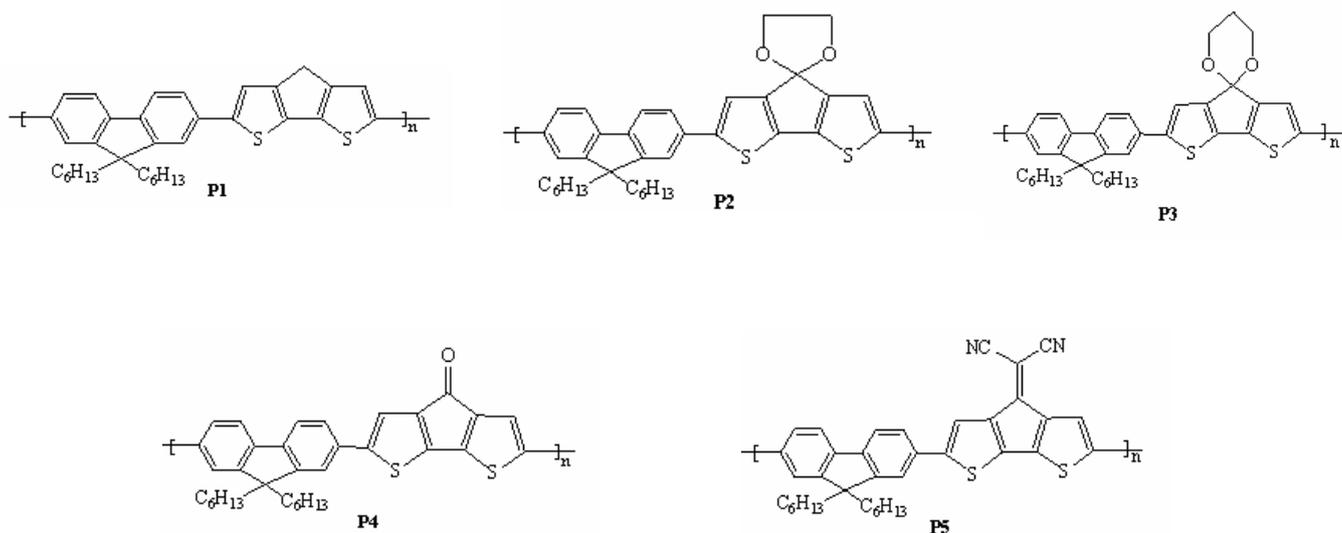
在量子化學計算中，我們可以直接得到分子中每一個能階的能量，在實驗上以及計算上可簡單地把 HOMO(highest occupied molecular orbital) 與 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 之間的能量差視為電子激發的能隙。此外量子化學計算還有數種方式可用來預測分子的能隙，因此我們在能隙的分析上可比較不同方法間所預測出的能隙與實驗值作一比較。

#### ● 最大吸收波長分析

實驗上可利用 UV 吸收光譜與 PL 放射光譜來測量分子的最大吸收波長以及能隙。而在我們的計算上則可透過 Frank-Condon factor 的計算得到各個電子躍遷得機率，此一結果可與實驗上的光譜作一比較，用來解釋光譜各個吸收峰的結果。

### 四、初步成果

研究主要與材料所林唯芳老師研究室合作，針對她們合成出的導電高分子材料進行理論方面的分析，目前初步計算結果與實驗所觀測的結果相輔合，以下為數個林唯芳老師實驗室所合成出來的高分子材料。



而下圖為所測得的 UV 吸收光譜與 PL 放射光譜

目前已合成出來的導電高分子結構

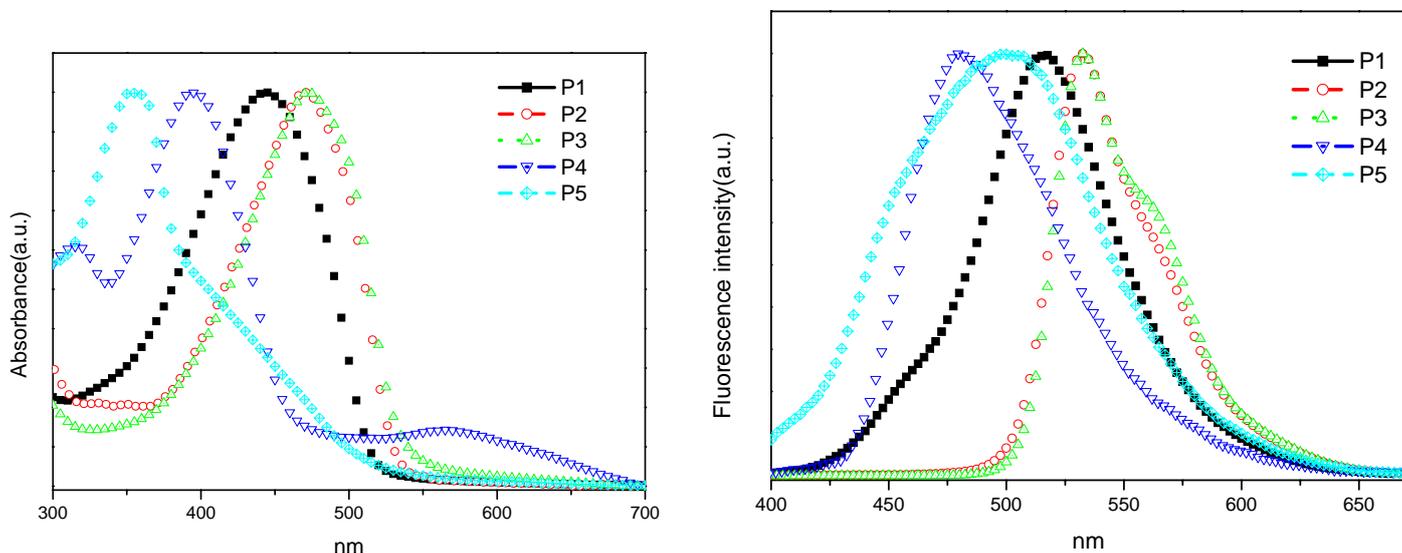


Fig 4. 左圖為實驗所得 UV 吸收光譜，右圖為 PL 放射光譜

而在我們的計算上可計算出各個分子的在不同能階下的電子雲分佈，可用來解釋在取代基效應造成在光譜中觀測到紅移(red shift)及藍移(blue shift)的現象。下圖即為取代基為 Cyanide(對應為實驗上的 P<sub>5</sub>)時，其 HOMO 與 LUMO 的電子雲分佈，此結果顯示 HOMO-LUMO 的電子躍遷是不容易發生的，造成光譜觀測到藍移的現象

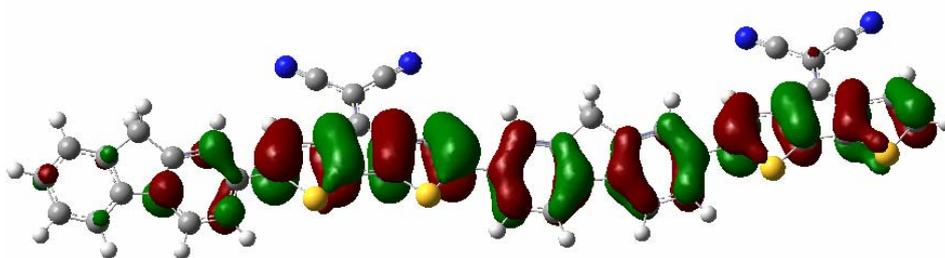


Fig 5. (Pftt-2CN)<sub>2</sub> 的 HOMO 軌域的電子雲分佈

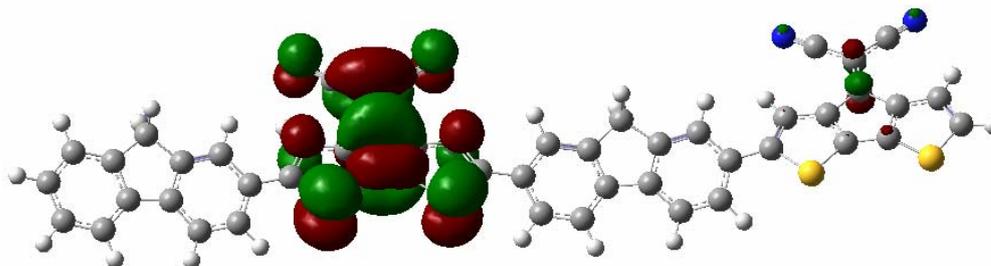


Fig 6.(Pftt-2CN)<sub>2</sub> 的 LUMO 軌域的電子雲分佈

## 五、参考文献

- [1] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, P.A. Poirier, *Synth. Met.* 96 (1998) 177.
- [2] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 12 (1974) 11.
- [3] L.M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 561.
- [4] T.A. Albright, J.K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985, p. 229.
- [5] G. Brocks, A. Tol, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1838.
- [6] G. Brocks, A. Tol, *Synth. Met.* 76 (1996) 213