

## 探討共軛共聚合高分子異質介面太陽能電池之混摻結構與光電物理性質

所屬單位：國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所

研究團隊：高分子奈米結構分析實驗室

計畫主持人：黃慶怡教授

研究人員：游天侑、李祐霖

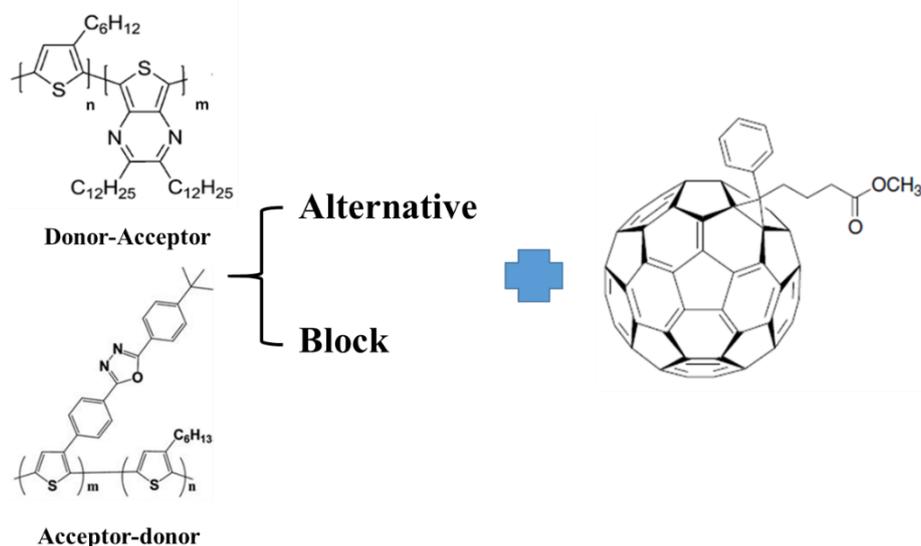
### 1. 簡介

近年來共軛高分子的研究方興未艾。這主要是由於它們具有半導體的光電性質，同時也具有塑膠的良好加工性與價廉物美的優勢，因此被積極發展於有機發光二極體、有機場效電晶體和太陽能電池等潛在應用上。在這些應用中，由於材料的光電性質(例如：分子軌域的分佈、能隙與電子躍遷性質、電荷傳遞機制)對於最終的性能扮演非常重要的角色，而在共軛高分子中，除了分子本身的設計外，光電性質也深深受到分子鏈的構形和堆疊形態影響。因此，為了提升共軛高分子的應用前景，了解材料的分子設計、分子鏈構形和堆疊形態以及光電性質的關聯性成為一非常重要不可或缺的課題。其中應用於高分子太陽能電池之共軛高分子材料主要擔任電子予體的角色，當材料吸收太陽光激發產生激子 (excitons)，這些激子擴散到電子予體與電子受體(如:Fullerene derivatives)材料的介面層時，發生光致電荷轉移 (photoinduced charge transfer)的過程[1]，使得電子與電荷有效分離並導入相對的電極中。因此，含有電子予體和電子受體的共軛高分子之異質界面型材料被廣泛的研究[2]。其中電子受體大多是富勒烯類(fullerene)的衍生物，如 1-(3-methoxy-carbonyl)-propyl-1-phenyl -(6,6)C61 (PCBM) [3]。富勒烯類的衍生物雖擁有超快速的電子傳遞速率，但於光電領域中，富勒烯類的衍生物不是那麼理想的材料，主要原因為此類材料對於可見光的吸收能力低和較高的最低電子未占據的軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)[4]，所以當電子予體和電子受體材料，使用混摻的方式製備塊狀異質介面的太陽能電池，尚有許多因素限制了其材料之光電性質[5]。因此共軛高分子材料除了需具備基本的光電性質來讓非定域化(Delocalized)的  $\pi$  電子可以在高分子鏈上移動之外，最終目的還需具備有良好的功率轉換效率(PCE)。一般而言，功率轉換效率(PCE)分別深受短路電流( $J_{sc}$ )與開路電壓( $V_{oc}$ )此兩項因素所影響。當光電材料擁有低能隙(band-gap)時，會造就寬廣的吸收光範圍進而影響短路電流( $J_{sc}$ )；當材料具有良好的堆疊構形，則會促進其電荷傳遞速率[6,7]與相對低於電子受體(如:PCBM)之 HOMO 能階來提升開路電壓( $V_{oc}$ )[8]。

當共軛高分子材料擁有低能隙之高分子，由於電荷激發所需的能量較低，導致於會呈現較長波長的吸收峰，進而影響其吸收光譜的範圍不夠廣泛，限制可利用之太陽光之範圍；另外當電洞的傳遞速率比電子的傳遞速率慢時，會造成電子

電洞再結合的現象出現，因而影響太陽能電池的運作[9]。因此，如何致力於提高共軛高分子之吸收光譜的範圍並促進電荷傳遞速率與降低其能隙是相當重要的課題。在 高分子太陽能電池領域中，由於聚噻吩類 (polythiophenes, PTs) 具有高載子遷移率以及較低之能隙，因而成為目前研究主流。其中，聚噻吩類的衍生物 (poly(3-alkylthiophenes), P3ATs)，擁有優良的吸光與電子的傳導能力，因此常被應用於當太陽能電池中的電子予體[10]。在實驗上許多研究指出聚噻吩類的衍生物(P3ATs)在吸收光譜上的吸光行為深受分子之位向選擇性(regioregularities)、分子量(molecular weight)以及加工條件(processing conditions) [11-19]的影響，由此可知，高分子的構形會明顯影響其材料之光電性質。其中，有研究者也觀察到運用混摻的方式製備的塊狀異質介面太陽能電池，當激子擴散到電子予體與電子受體材料的介面層時，其電子予體與電子受體接觸面積比率對於產生光致電荷轉移有很大的影響[20]，由此得知電子予體與電子受體之間的結構形態對於材料之光電性質，進而影響功率轉換效率。

目前我們在運用全原子動力學與量子力學模擬來觀察單一共軛高分子系統中分子鏈構形和堆疊形態對於光電性質的影響，已有具體的成果[6, 7, 21]。但為了提供實驗學者未來在製備與設計高分子太陽能電池更清楚的方向，我們擴大觀察尺度從原子等級的全原子分子動力學(All-Atom Molecular Dynamics)到介觀等級的粗粒化(Coarse-Grained)模型，並且結合量子力學來探討用混摻的方式製備塊材異質介面的高分子太陽能電池之光電物理性質。



[圖一] 本計畫的研究系統：含有電子予體—電子受體之共軛共聚合物  
與  
富勒烯類(fullerene)的衍生物之化學結構式。

## 2. 問題描述

綜觀目前在含有共軛基團之高分子其微結構的理論發展，現有的粗粒化電腦模擬以及理論計算方法，都只得到定性的描述，並無法精確掌握不同的特定共軛基團分子衍生而來的複雜分子鏈構形、鏈間堆疊狀態以及微結構形態。即使是目前已有的文獻成果，也幾乎沒有關於塊材異質介面的太陽能電池之多尺度下運用理論模擬角度探究共軛共聚合物之結構形態和光電物理性質的關連性研究。因此就計畫本身欲達到的多尺度模擬研究結構形態與光電性質研究目標就已經非常具有學術挑戰性，屬於前瞻的尖端基礎研究！另外，目前對於共軛共聚合物之材料部分，其本身構形與其光電性質並無一系列完整的探討，更何況探討共軛共聚合物和電子受體 (PCBM) 在不同比例下對於介面影響之結構形態與其光電性質更是目前重要的願景。因此本研究所提出的主要目標為從多尺度下運用理論模擬角度探究共軛共聚合物與電子受體(PCBM)之介面結構形態和光電物理性質的關連性，除了尚無人系統性的探討以外，更遑論本研究所提出的主要目標為運用理論化學計算及粗粒化分子模擬從多尺度下運用理論模擬角度探究不同比例之共軛共聚合物和電子受體(PCBM)之介面結構形態和光電物理性質的關連性，且對於其整體的太陽能電池之光電性質、分子鏈構形和堆疊形態以及分子設計的適用性，提供有系統的探討以外，同時也可望能引發光電研發學者的腦力激盪，以提升並推廣其應用價值。

## 3. 擬採用方法

在本計畫中，我們結合量子力學計算、全原子及粗粒化分子動力學模擬含有電子予體(donor)—電子受體(acceptor)的共軛共聚合物與 PCBM 電子受體之界面結構形態、分子構形和光電物理性質的關連性。我們所選擇的 donor-acceptor 共軛共聚合物為目前文獻報告中在太陽能電池領域中非常具有潛力的二種材料：一為含有 3-hexylthiophene (T) 以及 didodecylthieno[3,4-b]pyrazine (TP)；另一為含有 3-hexylthiophene (T) 和 4-tert-butylphenyl-1,3,4-oxadiazole-phenyl 的高分子。在先期研究中，我們已利用量子力學以及全原子分子動力學來模擬這兩種 donor-acceptor 共聚合物，其不同分子比例、數量與排列方式(嵌段、交替式)對於光電性質 (如：紫外可見光吸收光譜、分子軌域的分佈、能階差異以及能隙與電子躍遷性質)的影響。接下來，在本計畫中，我們擴大模擬尺度探討共軛共聚合物和 PCBM 之混摻系統結構形態，我們先採取全原子的分子動力學模擬方法，此方法在於考量所有原子間的作用力後，能精確得到分子鏈的運動行為、細部的分子結構與分子鏈構形如何受到共軛共聚合物和 PCBM (此項對於結構形態非常重要)之影響以及 PCBM 如何影響共軛共聚合物的聚集形態；不過相對地，由於計算時間相當龐大，僅能探討少數高分子鏈在 PCBM 下彼此間的交互作用行為。接

著，我們會在維持住先前共軛共聚合物和 PCBM 之混摻系統在真實作用力場下的細部資訊，逐步將系統簡化至粗粒化模型的分子動力學模擬方法，採用它能模擬較多條的高分子鏈聚集行為，因此能模擬而得介觀尺度下的混摻結構形態。

最後藉由前面分析而得的細部分子結構、分子鏈構形與自組裝形態資訊，我們得以擷取共軛鏈段中電荷傳遞的最小平整單元，最終我們運用量子力學方法，計算分析材料的基本光電性質，例如：電荷傳遞行為、紫外可見光吸收光譜、分子軌域的分佈、能階差異以及能隙與電子躍遷性質。

### 3-1. 量子力學計算方法

由於共軛共聚合物為目前在太陽能電池領域中發展的主流，對於此領域的材料目前並無一系列的探討其中之關聯性，因此我們藉由建立的分子小片段來人工調節片段之扭轉角度的角度，細部的探討局部的構形變化對於電荷傳遞、軌域分佈及其光電性質。

我們運用多體微擾理論(Møller-Plesset second-order perturbation theory, MP2)方法，此法是建立在 Hartree-Fock 方法上，因包含了電子相關項式，其模擬方法準確度相當高，並且適用於大範圍作用力的有機分子對，像是  $\pi$ - $\pi$  作用力；但其模擬計算的時間較為耗時。而為了得到更多片段的電荷耦合傳遞的正確結果，於基底函數組選擇 6-311G(d,p)，6-311G 則分別代表於計算過程中，運用 6 個高斯方程式來運算內殼層電子軌域分佈，而價帶電子軌域層則由 5 個高斯方程式來運算，並且藉由 (d,p)極化方程式來更詳細敘述每個分子的異向電荷分布，使得我們可獲得更為準確的模擬數值。

電荷傳遞速率能藉由愛因斯坦關係式來表示：

$$\mu = \frac{ea^2}{2k_B T} k_{CT} \quad (1)$$

其中  $k_B$  為波茲曼常數， $T$  為溫度， $e$  為一個電荷的帶電量， $a$  為電荷傳導距離； $k_{CT}$  為電荷轉移反應速率。其中  $k_{CT}$  我們根據半古典 Marcus theory 法來得到。

Marcus theory 目前已廣泛的被運用於各領域，如：用來描述化學和生物學的演進過程，包括光合作用、腐蝕作用、螢光變化、電荷分離，以及太陽能電池等的電荷轉移反應速率，其式子如下：

$$k_{CT} = \frac{2\pi}{\hbar^2} t^2 \sqrt{\frac{1}{4\lambda\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda\pi k_B T}\right] \quad (2)$$

其中  $\hbar$  為普朗克常數(Planck's constant)， $t$  為轉換積分(transfer integral)， $\lambda$  為原子核重排組態的能量(reorganization energy)。 $\Delta G^0$  是系統在電荷傳遞前後的 Gibbs 自由能量變化值。其中，本系統中 transfer integral 主要是由片段之間的相互作用造成之能階分裂所影響。而每一個獨立的片段裡有雙鍵或三鍵的  $\pi$  電子間之非定域化軌域(電子最高占據的軌域(HOMO)，其片段呈現的能量為  $\epsilon$ 。當兩個片段彼此靠近時，其片段間之 HOMO 會相互影響，進而產生新的 HOMO 和 HOMO-1。

因此，由於片段之間的相互作用下會導致其能階的分裂。當 HOMO 上的電子在電荷傳遞過程中躍遷到 LUMO 時，HOMO 軌域即失去電子，在原位置上產生了電洞，而 LUMO 軌域因為電荷傳遞這個現象獲得電子，在原位置上產生了電子。所以，電洞傳遞之 transfer integral  $t$  可經由下式而得：

$$t_{hole} = \frac{1}{2} \sqrt{(E_H - E_{H-1})^2 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} \quad (3)$$

式子中  $E_H$  為 HOMO 之能階能量； $E_{H-1}$  為 HOMO-1 之能階能量。由於本研究中的二個傳遞單元皆相同，所以  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ，式(3)會變成：

$$t_{hole} = \frac{E_H - E_{H-1}}{2} \quad (4)$$

同樣地，其電子傳遞的 transfer integral 與 LUMO 及 LUMO+1 能階之能量有關：

$$t_{el} = \frac{E_{L+1} - E_L}{2} \quad (5)$$

除了電荷傳遞部分的探討之外，我們也運用量子力學計算來模擬來探討其光電性質，計算其相對應之電子在單重態的光學躍遷性質，包含單體由基態激發至第一激發態 ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 的激發能量以及能隙值並且結合藉由前面分析而得的細部分子結構、分子鏈構形與自組裝形態資訊來得到其相對應之紫外光-可見光之吸收光譜。於此部分，我們主要運用密度泛函理論 (Density function theory, DFT) 與時間依賴密度泛函理論 (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) 兩種計算方法。

DFT 主要運用電子密度來取代波函數做為研究的基本量，應用於探討原子、分子以及凝聚相的多體系系統在基態時的電子結構。且由於 DFT 考慮了電子相關項，加上原先  $N$  個電子具有  $3N$  個空間變數的問題，其被簡化為電子密度在空間中三個變數的問題，因此計算速度較快，且幾何最佳化的結構也不會差 MP2 太多，得到的結果也令人滿意。因此被廣泛運用於電子予體-電子受體的共軛高分子研究中。但是，DFT 無法用來計算吸收光譜，即無法描述電子的激發態，只適用於電子數不變的體系。

而激發態在物理上的意義為基態受到某種微擾作用所造成的影響，代表體系內電子數將發生變化，而產生了交換相關勢能的不連續性，DFT 忽略了此因素，以至於在激發態的計算上可信度不足。而 TD-DFT 則修正了 DFT 只適用於電子數不變的體系的問題，當給定一個初狀態的時候，每一個與時間有關的電子密度會對應到一個與時間有關的內能，利用這個觀念及體系套用到 DFT 能迅速且準確的理論計算在激發態時分子的性質。因此 TD-DFT 在近年來已經成為主要運用在計算激發態的常用方法，並且 TD-DFT 比半經驗近似法相對的容易使用之優點。且目前在文獻上此方法對於分子結構之紫外光-可見光吸收光譜的預測有很高的準確性。在此部分，我們將採用 DFT/B3LYP/6-311+G\* 來對結構進行幾何最佳化，再利用 TD-DFT/B3LYP/6-311+G\* 模擬條件，來得到其材料的軌域分佈、能隙與其光電性質。

### 3-2. 分子動力學模擬方法

以分子動力學模擬研究高分子材料時，通常需要：(1)有效建構欲討論材料系統的模型，(2)用以描述所有原子對之間交互作用能量的數學模式(即力場)，(3)給定一個模擬環境條件(如溫度、壓力、pH 值等)和系統的大小。計畫中所選擇的力場為 DREIDING 力場，DREIDING 設計的目地為能精確的計算各種分子的性質、結構、光譜、熱力學特性、晶體特性等資料。DREIDING 力場使用簡單的混成軌域概念來設定力場參數，也因此採取的能量函數形式較為簡單，並且函數中所包含的參數與平衡常數較少。優點在於具有一定的準確性，以及較為簡單的參數及能量函數設定，使得力場具有容易修改的可擴充性。此外，其力常數的推導除引用大量的實驗數據外，並參照精確的量子計算的結果，尤其適用於有機分子、聚合物或不含過渡金屬元素的分子系統。分子動力學的基本理論仍是古典牛頓力學，利用微分方程計算出原子所受到的作用力，而且所有原子間的作用力滿足疊加原理，進而推算出受力後的速度、加速度和位置。我們將利用徑向及機率分佈函數來描述粗粒化分子間及分子內交互作用力，以下我們簡單介紹模擬步驟：



粗粒化分子動力學與全原子分子動力學擬合流程示意圖。

粗粒化模型的位能函數是從全原子分子模型得來的，它是利用統計力學的原理求得的。首先，就是求得分子間的作用力。此時可以把 100 個單體放進 PBC 中運算分子模擬，使系統達到平衡。當達平衡之後，以每一顆分子為中心，統計每層球殼發現其它顆分子的機率函數，也就是所謂的徑向分佈函數，並將之轉換成位能函數。由於徑向分佈函數是多體原子的機率分佈，隨位置作圖有好幾個波峰，

第一個出現的波峰主要代表兩體原子的機率分佈，我們使用 Lennard-Jones 位能方程式去擬合(fitting)第一個波谷。為了確保擬合出來的參數是否正確，將所得到的值帶入粗粒化模擬系統，粒子數與分子模擬相同，只是原本的分分子變成一顆粒子，體積設定為分子模擬平衡之後的體積，採用 NVT 集合執行粗粒化模擬。到達平衡之後，計算粗粒化模擬粒子的徑向分佈函數，與分子模擬的比較，不吻合就重新調整參數值，重複上述步驟直到參數或結果最佳化為止。

當獲得分子間作用力後，統計粗粒化的分子內作用力時，可以在分子模擬盒子中放進一條全原子模型的分子鏈，使用 NVT 系綜進行 298K 下動態模擬，然後分析高分子鏈是否達到平衡狀態以及能量相對低點。此時，可以去統計粗粒化質心位置的鍵伸縮、鍵角彎曲及鍵角扭轉隨位置的機率分佈，並藉由機率分佈轉換成粗粒化模擬分子內的位能分佈，並與合適的位能方程式去擬合。為了確保擬合出來的參數是否正確，將所得到的值帶入粗粒化模擬系統，其他設定與分子模擬相同，執行粗粒化模擬。到達平衡之後，計算粗粒化模擬粒子的機率分佈，與分子模擬的比較，不吻合就重新調整參數值，重複上述步驟直到參數或結果最佳化為止。

運用粗粒化分子動力學模擬方法，進行高分子多條鏈的聚集形態研究時，如何將真實的高分子鏈簡化成代表性的粒子，而這些粗粒化模型之下的分子動力學力場仍能真實地描述細部分子結構與分子間彼此的交互作用情形，成為我們最終能得到正確的自組裝結構形態之首要條件，我們也預期這部分會耗費相當多的心力。為能更有效率和正確性，第一部分以全原子動力學模擬時，如果模擬的高分子鏈數目可以逐步從單條、四條甚至是更多條，其分析而得的真實高分子鏈行為將可作為更可靠的參考依據。如此一來，模擬系統在粗粒化的過程中不需要過度簡化，而仍能在可以接受的模擬時間範圍內得到多條鏈的聚集結構行為。

藉由此部分結合前面之粗粒化分子模擬之細部分子結構、分子鏈構形與微結構形態資訊，我們得以擷取共軛鏈段中電荷傳遞的最小平整單元，我們藉由建立的分子小片段來人工調節片段之扭轉角度的角度，細部的探討局部的構形變化對於電荷傳遞、軌域分佈及其光電性質。從多尺度下運用理論模擬角度探究共軛高分子與電子受體之介面結構形態和光電物理性質的關連性，且對於其整體的太陽能電池之光電性質、分子鏈構形和堆疊形態以及分子設計的適用性，提供有系統的探討與關聯。

#### 4. 預期成效

1. 探討將共軛共聚合物和 PCBM 對於分子鏈構形和堆疊形態以及光電性質的關聯性，在目前學術研究上屬於前瞻的尖端基礎研究，深信有助於提昇台灣學術界中太陽能電池領域的混摻系統其奈米級結構材料研究。
2. 藉由探究具體共軛共聚合物和 PCBM 材料其光電性質、微結構形態控制以及分子設計的適用性，來提供有系統的探討給實驗者參考。此研究對於高

分子太陽能的材料發展有相當重大的貢獻，可讓實驗者在發展新式的高分子材料時，有所不同的思考方向與設計想法，進而影響到高分子太陽能的發展，使其領域能有更多運用，讓高分子太陽能在未來成為主流。

## 5. 參考文獻

1. Cowan SR, Banerji N, Leong WL, Heeger AJ. *Adv. Funct. Mater.* 2012;22(6):1116–1128.
2. Kim Y, Cook S, Tuladhar SM, Choulis SA, Nelson J, Durrant JR, Bradley DDC, Giles M, McCulloch I, Ha CS, Ree M. *Nat. Mater.* 2006;5:197-203.
3. Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger JA, Wudl F. *Science* 1992; 258(5087):1474-1476.
4. Brabec CJ, Cravino A, Meissner D, Sariciftci NS, Fromherz T, Rispe MT, Sanchez L, Hummelen JC, *Adv. Funct. Mater.* 2001;11(5):374- 380.
5. Liang Y, Yu L, *Accounts of chemical research* 2010;43(9):1227-1236.
6. Lan YK, Huang CI. *J. Phys. Chem. B* 2008;112(47):14857-14862.
7. Lan YK, Huang CI. *J. Phys. Chem. B* 2009;113(44):14555-14564.
8. Cai S, Chen L, Zha D, Chen Y, *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry* 2013; 51(3):624-634.
9. Chu TY, Lu J, Beaupré S, Zhang Y, Pouliot JR, Wakim S, Zhou J, Leclerc M, Li Z, Ding J, Tao Y, *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133(12):4250–4253.
10. Chang Y, Hsu S, Su M, Wei K, *Adv. Mater.* 2009;21(20): 2093- 2097.
11. Inganäs O, Salaneck WR, Österholm JE, Laakso J. *Synth. Met.* 1988;22(4):395-406.
12. Chen TA, Wu X, Rieke RD. *J. Am. Chem. Soc.* 1995;117(1):233-244.
13. Sentein C, Mouanda B, Rosilio A, Rosilio C. *Synth. Met.* 1996;83(1):27-37.
14. Trznadel M, Pron A, Zagorska M, Chrzaszcz R, Pielichowski J. *Macromolecules* 1998;31(15):5051-5058.
15. Zen A, Pflaum J, Hirschmann S, Zhuang W, Jaiser F, Asawapirom U, Rabe JP, Scherf U, Neher D. *Adv. Funct. Mater.* 2004;14(8):757-764.
16. Kline RJ, McGehee MD, Kadnikova EN, Liu J, Fréchet JMJ, Toney MF. *Macromolecules* 2005;38(8):3312-3319.
17. Verilhac JM, LeBlevenec G, Djurado D, Rieutord F, Chouiki M, Travers JP, Pron A. *Synth. Met.* 2006;156(11-13):815-823.
18. Zen A, Saphiannikova M, Neher D, Grenzer J, Grigorian S, Pietsch U, Asawapirom U, Janietz S, Scherf U, Lieberwirth I, Wegner G. *Macromolecules* 2006;39(6):2162-2171.
19. Kim Y, Cook S, Tuladhar SM, Choulis SA, Nelson J, Durrant JR, Bradley DDC, Giles M, McCulloch I, Ha CS, Ree M. *Nat. Mater.* 2006;5:197-203.
20. Biniek L, Chochos CL, Leclerc N, Boyron O, Fall S, Lévêque P, Heiser T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2012; 50(9):1868-1868.
21. Huang YC, Lu TC, Huang CI. *Polymer* 2013;54(23):6489-6499.