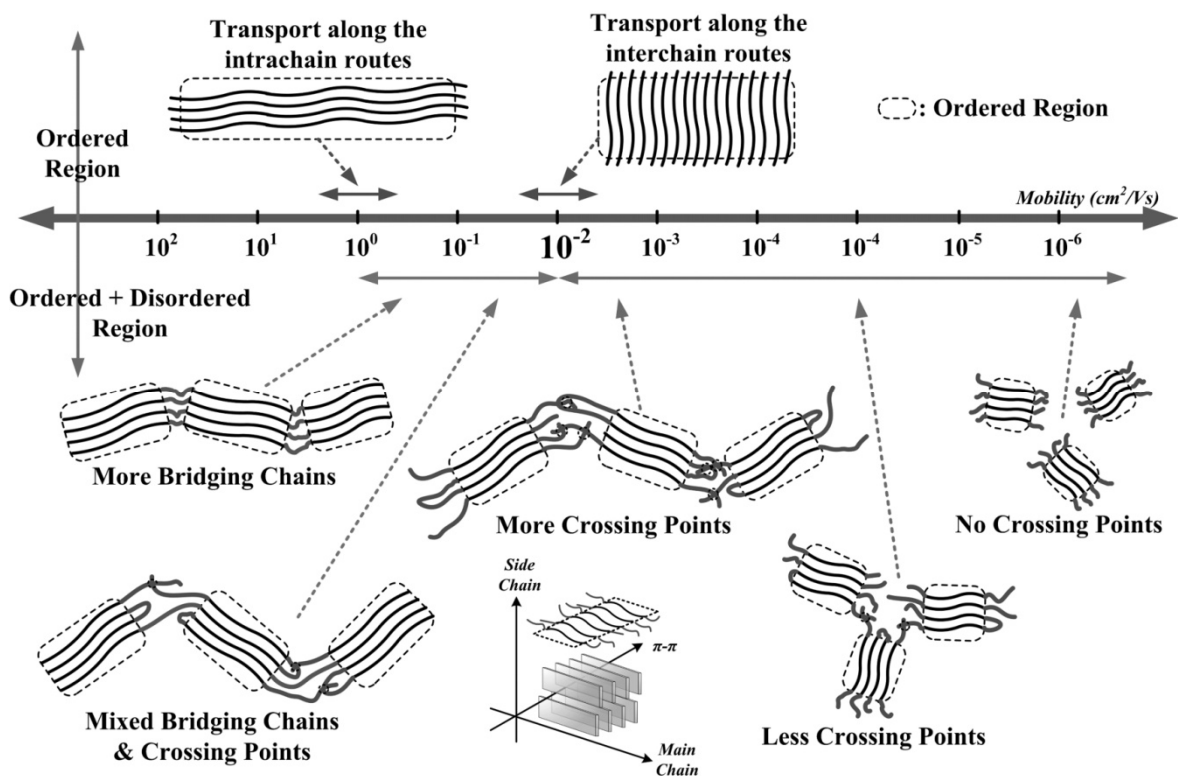


Group3:結合全原子分子動力學模擬以及量子力學模擬研究共軛高分子及單壁

奈米碳管/石墨烯複合物之光電性質

1. 共軛高分子的電荷傳遞行為

首先，我們研究單一共軛高分子其電荷傳遞機制如何受到分子構形及堆疊排列的影響，已有具體的成果[J. Phys. Chem. B **2009**, *113*, 14555; **2008**, *112*, 14857]。例如：我們運用量子力學方法來計算聚 3-己烷基噻吩(poly-3-hexylthiophene, P3HT)系統在有序及無序區塊之電荷載子遷移速率，我們經模擬計算之電洞遷移速率與實驗測試得到的數值相當接近，顯示我們的理論模擬方法適合分析擁有複雜電荷傳遞行為的共軛高分子(如下圖所示)。經結合分子動力學模擬方法，我們成功解釋 P3HT 之鏈構形和鏈的堆疊對於高分子的鏈上與鏈間之電荷傳遞行為有所影響，因此這兩篇論文在這三四年就已有 40 幾篇高點數期刊論文的引用。目前我們延續這些成果，與本所其他專長於共軛高分子合成與性質分析的教授研究群合作，模擬分析所合成出的共軛分子系統其結構與光電性質的關連性。

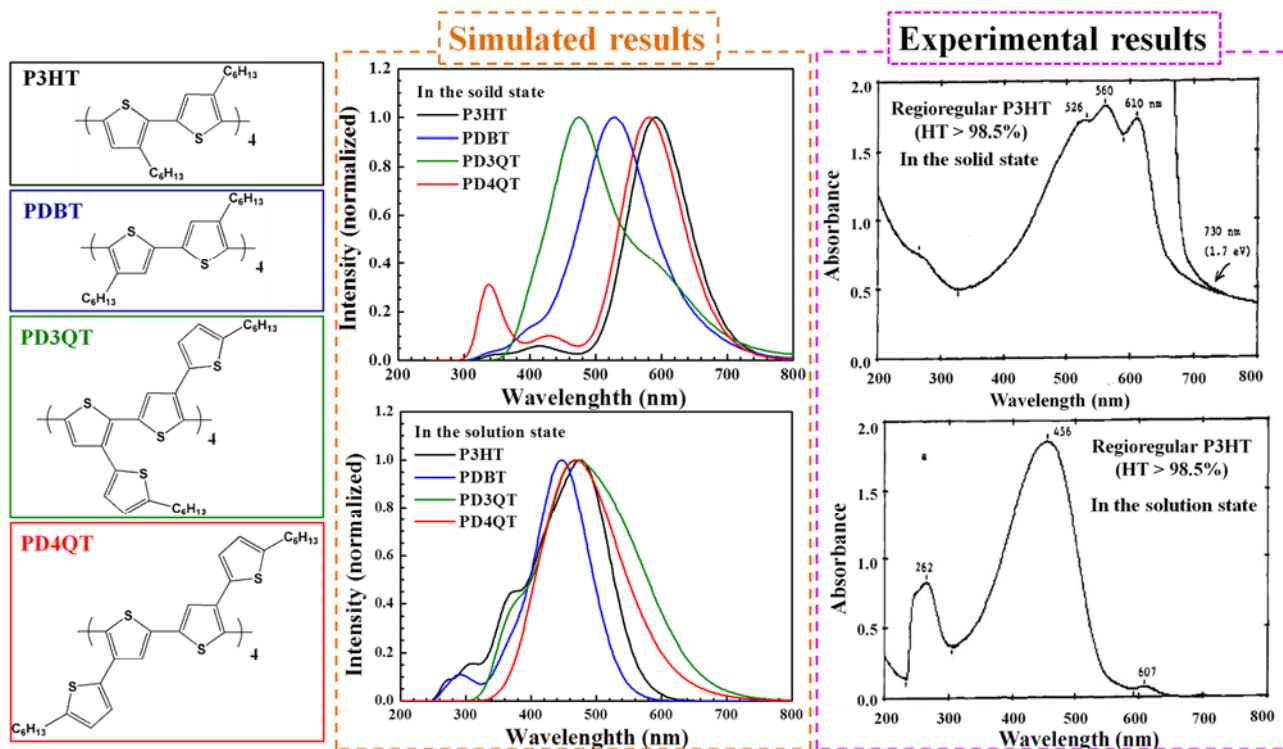


P3HT 分子鏈堆疊排列行為與對應的電荷傳遞速率關係。

2. 含有共軛側鏈之共軛高分子的光電性質探討

雖然 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 被廣泛的研究與運用於太陽能電池領域。然而，其材料本身只能吸收部分的可見光，限制了材料對太陽光的吸收效率進而影響其應用性。於此，我們選擇主側鏈均由硫環所組成之高分子 100%HT (PD3QT)與 100%HH/ TT (PD4QT)並與 100%HT (P3HT) 和 100%HH/ TT (PDBT) 相互比較並且利用分子動力學模擬來探討其不同的位向對構形的影響，進而用量子力學模擬來觀察構形與 UV-vis 吸收光譜的關聯性與影響，已有具體的成果(已投稿於 *polymer* 期刊)。

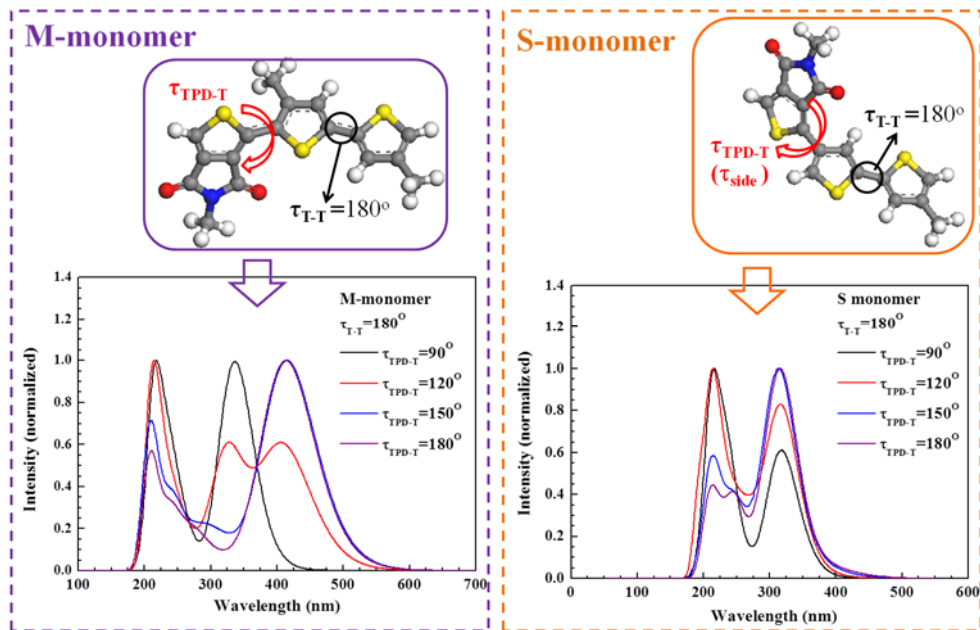
從有序狀態下之平均 UV-vis 吸收光譜觀察到(如下圖所示)，伴隨主鏈主鏈之扭轉角擁有較大的偏轉，造成硫環之間不易維持共平面，導致其他三種材料的吸收光譜往可見光區平移的幅度始終較 P3HT 來得少。並由 PD4QT 可觀察到由於側鏈扭轉角偏離不夠大到能使主側鏈間的競爭效應完全抵消，因此進而削弱了主側鏈間的競爭效應，導致逐漸呈現主側鏈各自展現的雙吸收峰現象；而於溶液無序狀態下，我們藉由計算持續長度(persistence length, l_p)的計算來更加著證，由於溶劑帶來的蜷曲效應，使得高分子鏈上的共軛效應只能持續 3-5 個單體，導致主側鏈各自的吸收峰也就越不容易分離出來，最後只能呈現出單一吸收峰。而含有共軛側鏈之共軛高分子材料對於 UV-vis 吸收光譜的影響，其主鏈部分主要影響最大吸收峰紅位移的幅度，而共軛側鏈則影響在增加其於低波長區的吸收範圍。並且我們的 P3HT 模擬結果在有序和無序的狀態已被證明與實驗結果吻合較好。



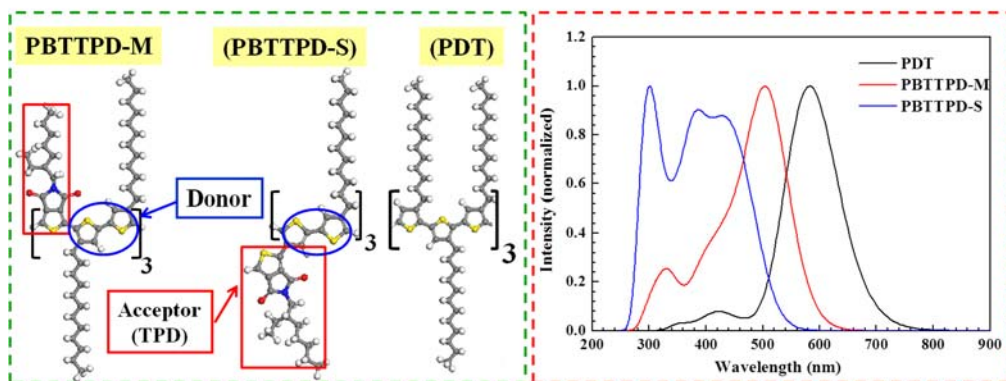
3. 探討包含有電子予體與電子受體之共軛高分子的光電性質探討

於 P3HT/PCBM 的系統中，由於電洞的傳遞速率比電子的傳遞速率慢，造成電子電洞再結合的現象出現，而影響太陽能電池的運作。為了解決此問題，有研究者在含有電子予體的高分子結合強大的拉電子基團(電子受體)，來降低再結合的現象。其中，有文獻指出含有電子予體與電子受體的共軛高分子(如:PT-TPD)因為擁有較窄的帶隙而被受注目。有趣的是，當電子受體接枝於主鏈或在側鏈上時，其分子構形與光電性質呈獻更相當複雜的相關性。

為了釐清包含電子受體之共軛高分子之構形與光電性質之間的關聯性，我們探討 PBTTTPD 分子包含電子受體(TPD)在主鏈上(PBTTPD-M)或在側鏈上(PBTTPD-S)。首先，由人工調控的單體測試(圖一)中，我們觀察到當電子受體在主鏈時，會影響整體的 UV-vis 吸收光譜範圍變寬廣並且沿著主鏈上之共軛效應呈現增加現象。而當電子受體在側鏈時，其整體的 UV-vis 吸收光譜範圍並無變動，但是發現由側鏈基團所影響的訊號峰於短波長區(約於 200~300 nm)出現。進一步藉由結合經由分子動力學的構形來得到之平均 UV-vis 吸收光譜(圖二)，我們明顯觀察到 PBTTPD-M 的最大吸收峰呈現在比 PBTTPD-S 的最大吸收峰更長波長區。此部份我們在未來將進一步結合能隙來更加深入的探討其構形的影響與關聯性。



圖一

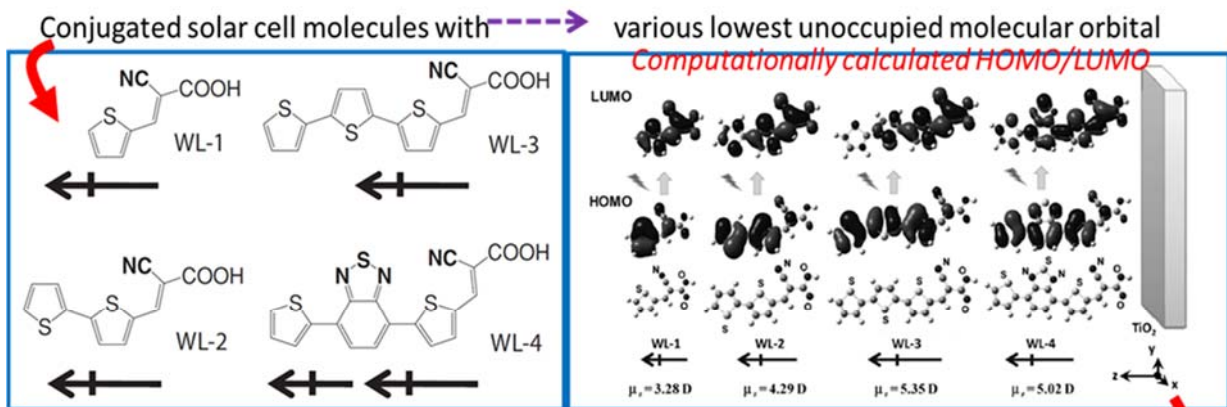


圖二

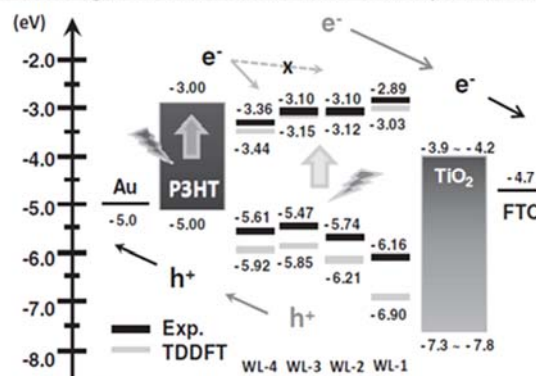
4. 電腦模擬運用於太陽能電池的合成材料之分子構型與光電性質

[Simulation of molecular conformation and opto-electronic properties of synthetic materials in solar cell applications (in collaboration with Prof. L. Wang research group)]

The thiophene end-groups in the IMs apparently improve the mutual compatibility of P3HT and TiO₂. Incorporating a strong electron-withdrawing –CN moiety adjacent to the –COOH anchoring group in the molecular structure of the IMs induces a molecular dipole, and enhances the electron affinity of the molecules, simultaneously increasing the JSC and VOC of the device.



Optical properties were investigated and validated both experimentally and by simulation



TDDFT energy level diagrams values measured by time dependant density functional theory matched and evidence the Exp. (experimental) results.

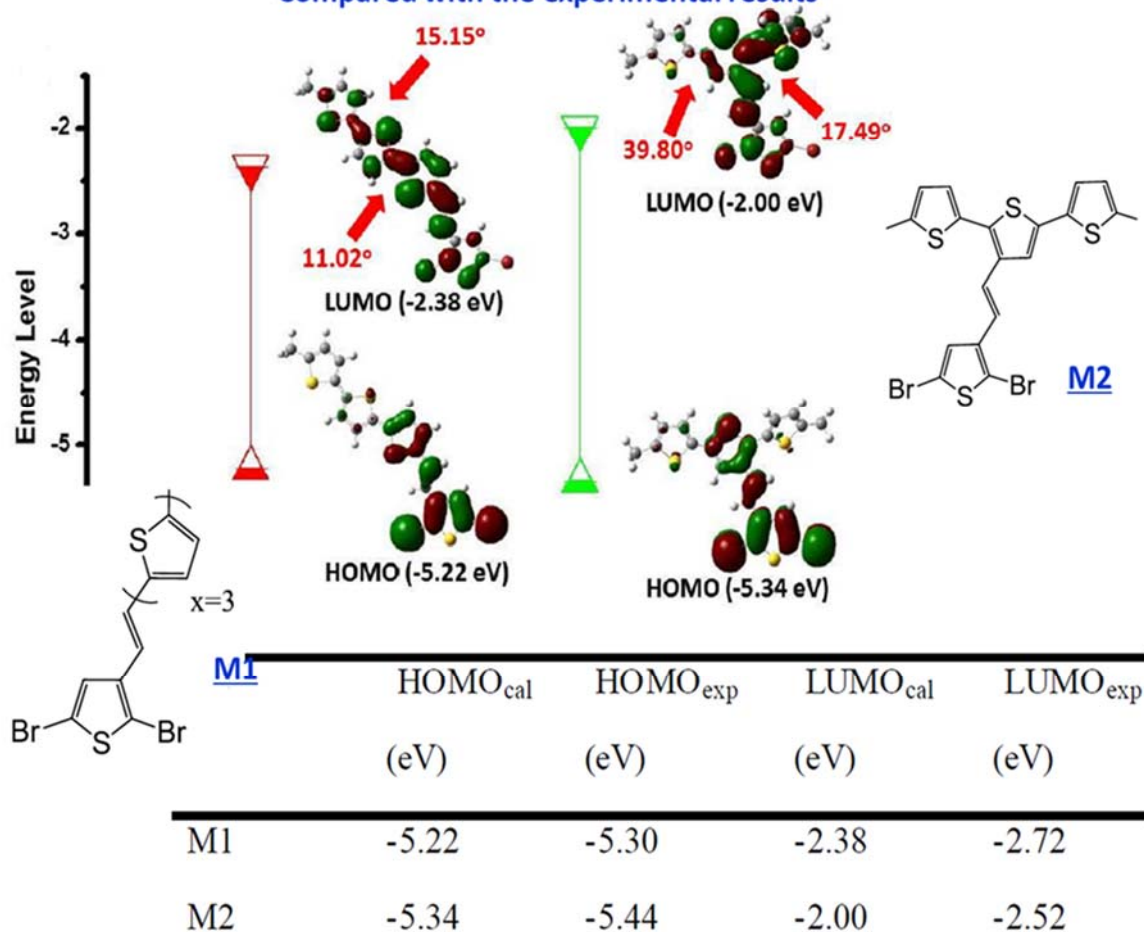
➤ Effect of side Chain Architecture on the Optical and Crystalline Properties of Two-Dimensional Polythiophenes

The basic electronic structures of the monomers were also studied by TD-DFT calculation with B3LYP/6-31+g (d) function to realize the structure-optoelectronics relationship.

Solar cell material molecular conformational variations and Photo-physical impacts

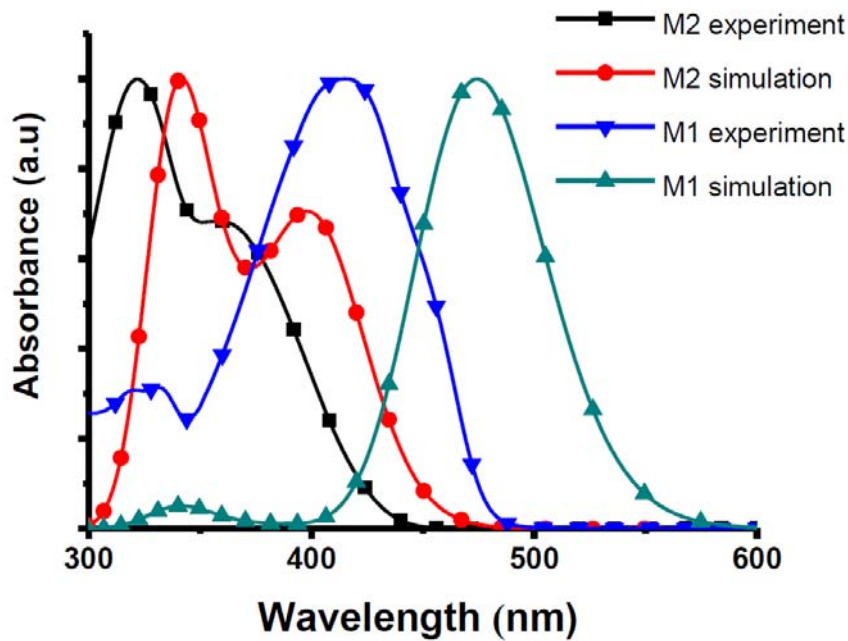
TD-DFT calculation with B3LYP/6-31+g for calculation of monomer energy levels,

Compared with the experimental results

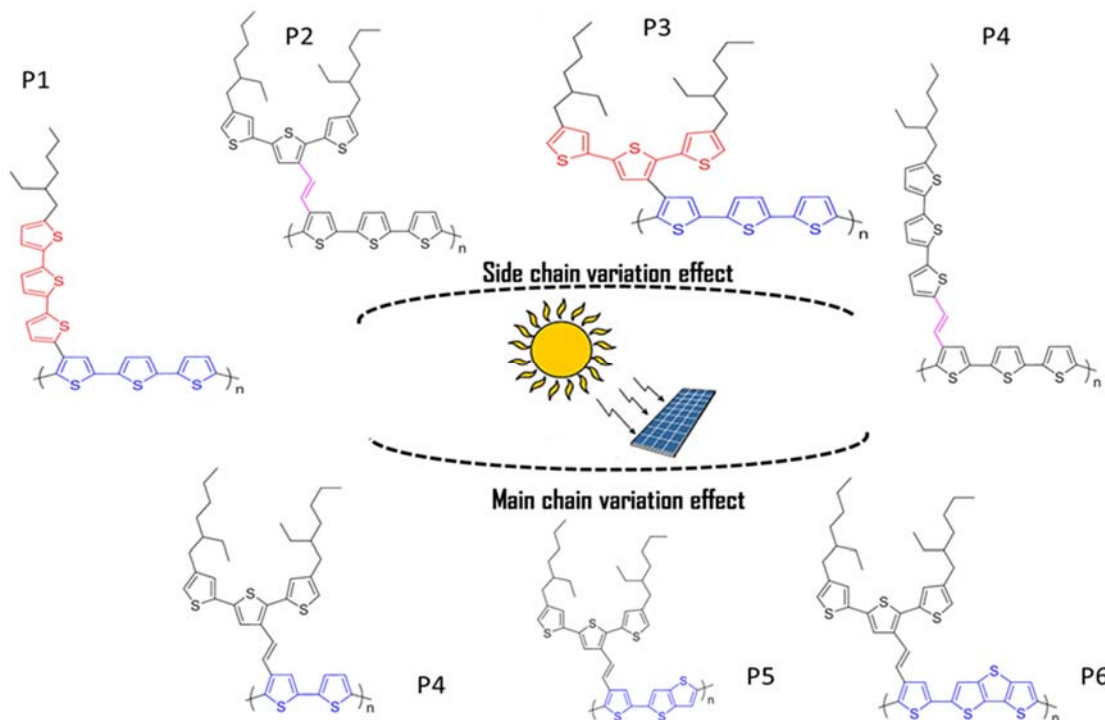


The terthiophene side chain with different conformations conjugated to the polythiophene main chain via vinyl linkage provided the ability to control the molecular organization and further impacted the photo-physical and electrochemical properties. Both the experimental and calculated results indicated the HOMO and LUMO have strong dependence on side chain architectures.

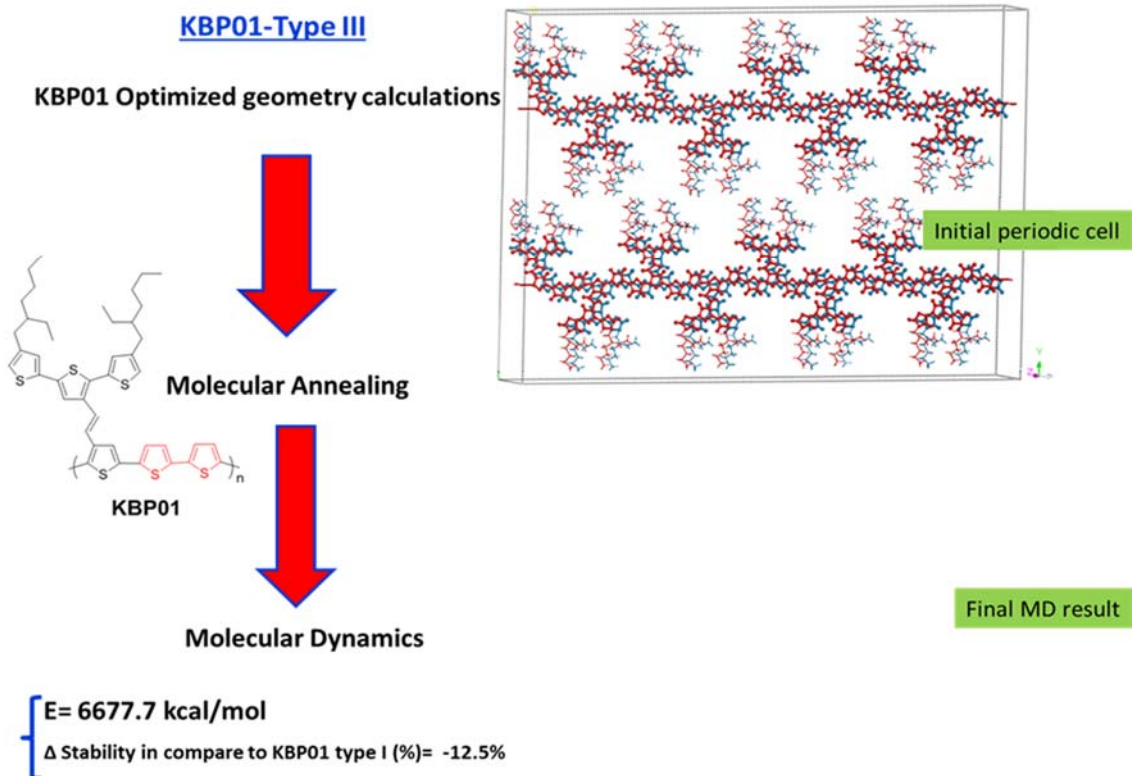
UV-Vis study of M1-M2



- **Simulation Study of various synthetic solar cell materials; Structural variations and consequent opto-electrical properties**

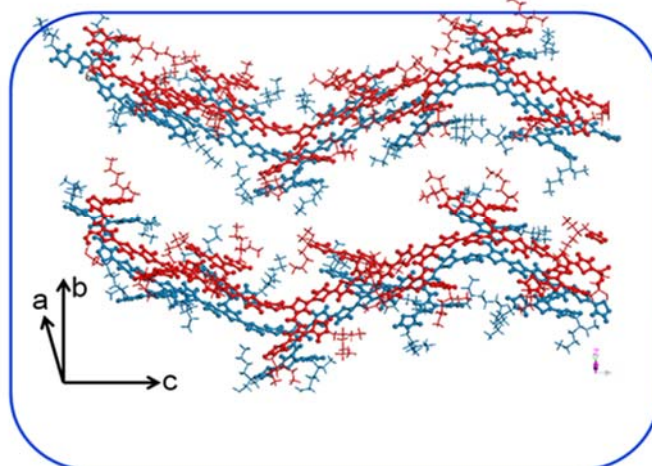


All atom-molecular dynamics calculations and finding out KBP01 molecular conformations' dynamics and the system optimized dynamic energy. KBP01 type III energy calculation exhibits a much more stability in compare to the other two systems (type I-type II).

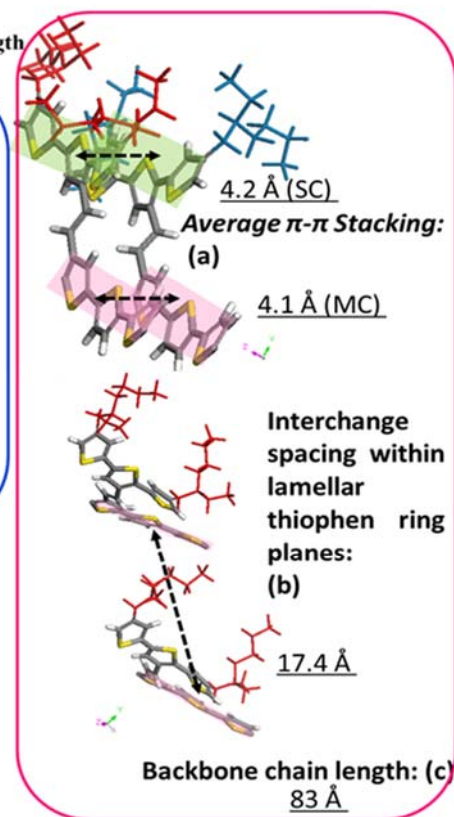


KBP01 most optimized molecular arrangements, π-π stackings, lamellar interchange spacing, backbone chain length and persistence length.

KBP01 (type III): Effective interaction distances & persistence length



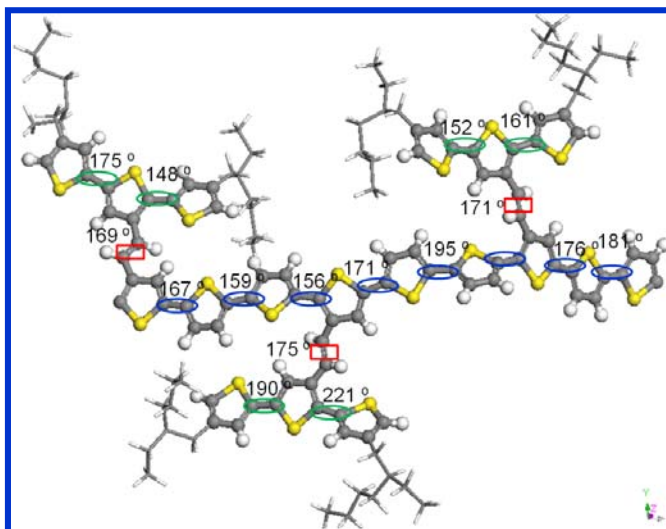
Length average (A°)	3.4
Persistence length (l _p) (A°)	12.6
Average number of monomers	3.7



The persistence length is 3.7 which is close to a tetramer. The molecular dynamics also shows a wave-like behavior which also corresponds to this fact that the system space vectors varies along the system. Existence of side chain thiophens and the calculated pai-pai stackings, exhibit a strong

interaction not only can be observed on the main chain but also at the side chains which could enhance the solar cell material conductive performance.

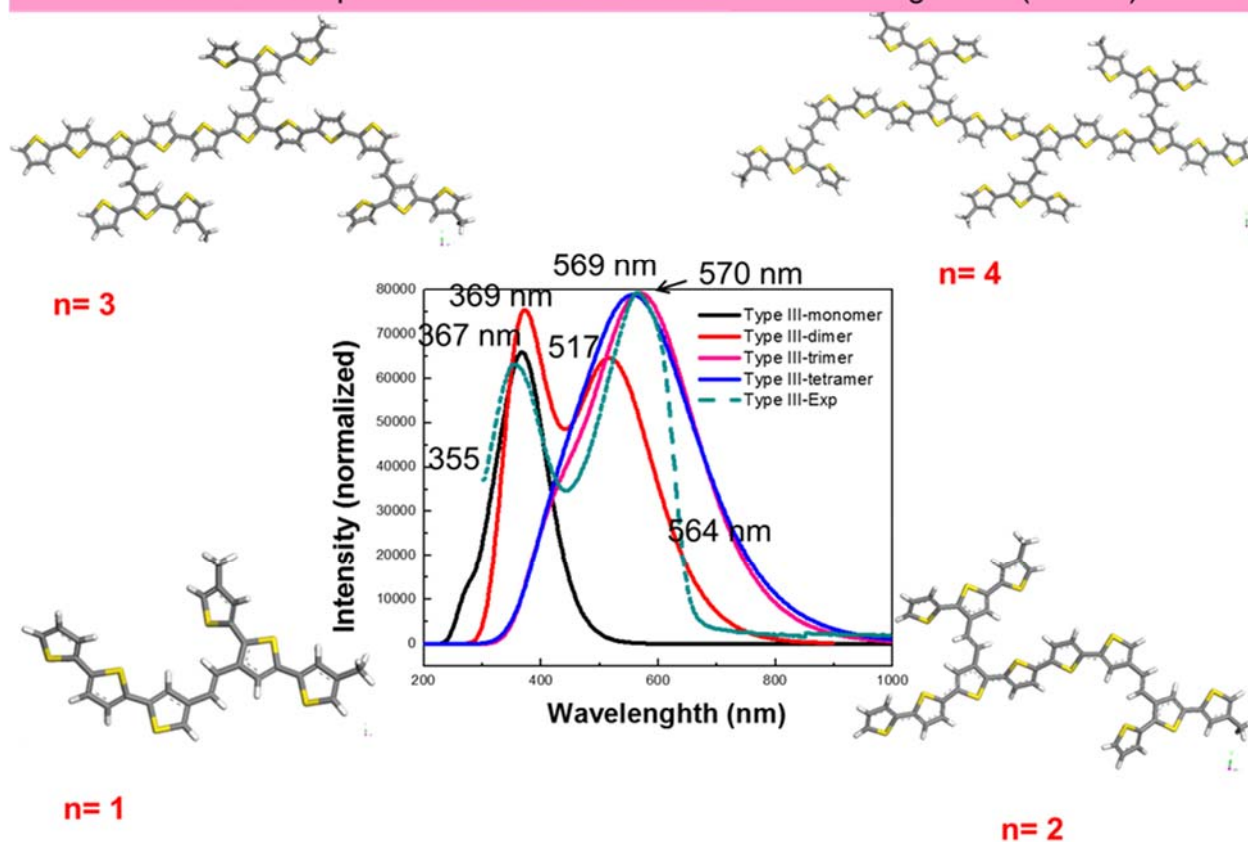
KBP01 optimized conformations and torsion angle distributions



UV-Vis Simulation of KBP01 polymers, by TD-DFT method.

Measuring KBP01 Monomers and oligomers and comparison with the experimentally calculated results.

KBP01 UV-Vis quantum calculations for monomer and oligomers (n= 1- 4).



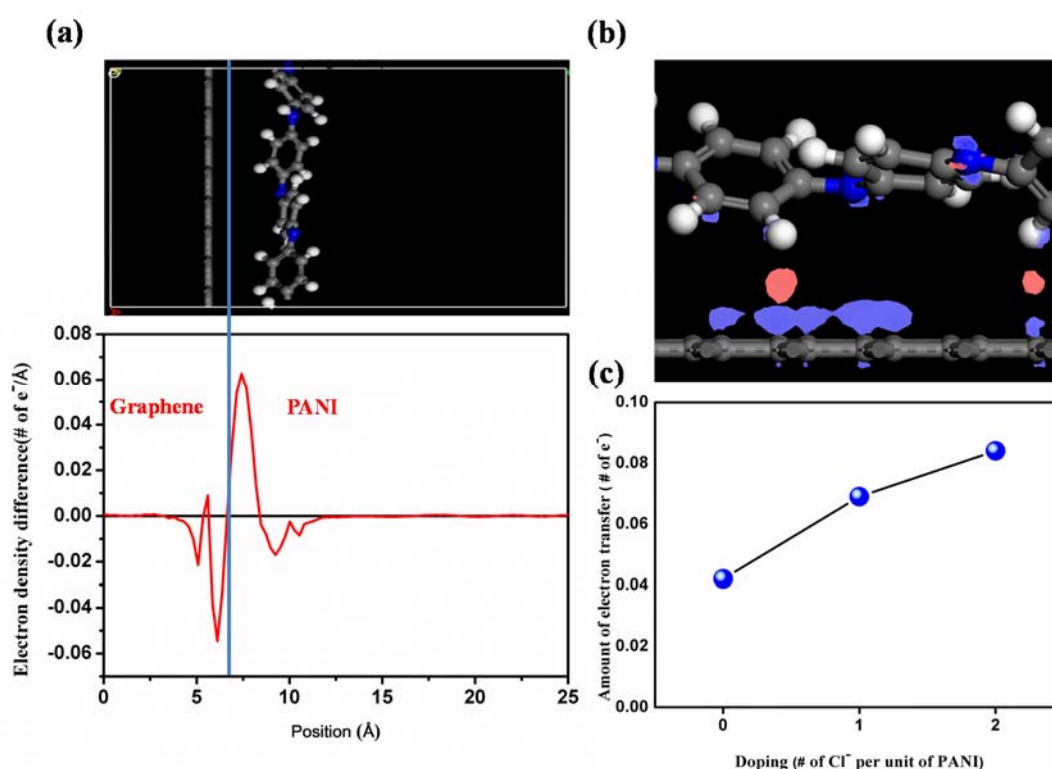
Experimentally measured KBP01 Double peaks could corresponds to both tetramer and

monomer which could indicate a distribution of persistence lengths through the system which varies from one to four in the real system. Absorption at 355 nm correlate to the persistence length of a monomer and at 564 nm closely corresponds to the tetramer.

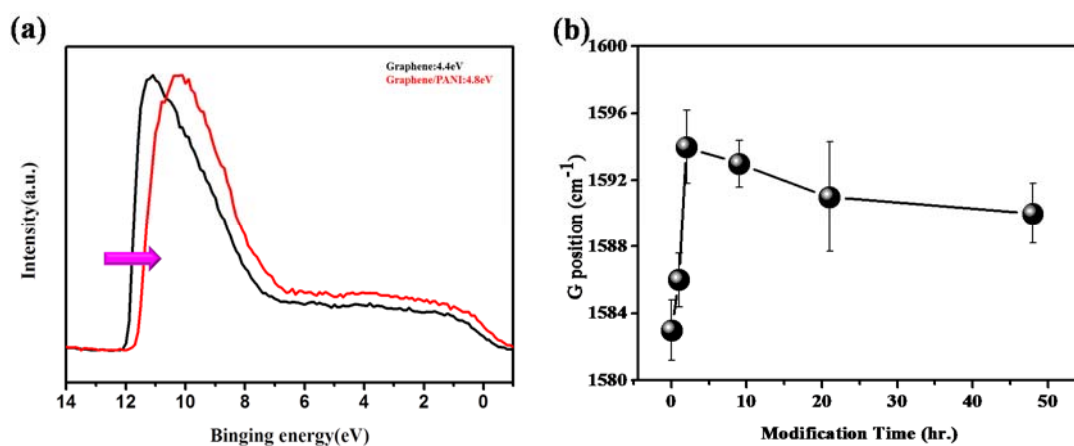
5. 探索高分子-單壁奈米碳管/石墨烯複合物之物理以及光電性質

[*ACS Nano*, DOI: 10.1021/ nn304915 (2013)以及 *J. Phys. Chem. C*, 114, 10932-10936 (2010)]

我們和凝態中心陳貴賢與林麗瓊兩位研究員合作，探討單壁奈米碳管和石墨烯在共軛高分子的存在下，其光電物理性質如何受到影響。我們將 polyaniline (PANI) 高分子修飾於石墨烯表面，分析其中的電荷轉移作用，從模擬分析中，我們成功地看到電子從石墨烯轉換至 PANI，如圖一(a)和(b)所示。當我們計算用 Cl-doped PANI 時，發現當 Cl 的量增加時，將有效的增加電荷的轉移，如圖一(c)所示。這些模擬結果已成功地解釋了相關系統的實驗結果；實驗結果如圖二的 XPS 與拉曼光譜所示。目前已有兩篇非常傑出的期刊論文發表，另外尚有一篇即將投稿至 *J. Phys. Chem. C* 傑出期刊。



圖一



圖二