

オリゴアセンにおける振電相互作用

(京大院・工*, 京大福井セ**) ○志津 功将*, 佐藤 徹**, 田中 一義*

【序】テトラセンならびにペンタセンは有機薄膜トランジスタ (Organic Thin Film Transistor, OTFT) における有機半導体材料として用いられている。特にペンタセン TFT は高いホール移動度を示すことで知られており、室温で $35\text{cm}^2/\text{Vs}$ という値が報告されている[1]。Marcus 理論によれば分子間の電荷移動速度定数 k は

$$k = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) t^2 (4\pi\Delta E_{\text{reorg}}k_B T)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{reorg}}}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

で与えられる[2]。ここで t は分子間トランスファー積分、 ΔE_{reorg} は再配列エネルギー、 T は温度を表す。ペンタセンは大きな分子間トランスファー積分と小さな再配列エネルギーを持つために高いホール移動度を持つと考えられている[3]。Crude adiabatic (CA) 近似と調和振動子近似の下では、再配列エネルギー ΔE_{reorg} は i 番目の振動モードの振電相互作用定数 (Vibronic Coupling Constant, VCC) V_i と振動数 ω_i を用いて

$$\Delta E_{\text{reorg}} = \sum_i \frac{V_i^2}{\omega_i^2} \quad (2)$$

と書ける。(2)式は再配列エネルギー ΔE_{reorg} がキャリアと分子振動との相互作用 (振電相互作用) によって生じ、各振動モードからの ΔE_{reorg} への寄与が V_i^2/ω_i^2 で与えられることを示している。したがって、VCC の大小の理由を理解することは電荷輸送材料の分子設計において重要である。

振電相互作用密度 (Vibronic Coupling Density, VCD) η_i は、カチオン (アニオン) 状態と中性状態の差電子密度 $\Delta \rho$ と電子-核ポテンシャルの基準座標微分 v_i の積として定義され、その空間積分は VCC を与える [4-7]。

$$V_i = \int \eta_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int \Delta \rho(\mathbf{x}) \times v_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3)$$

η_i は振電相互作用の分子内における局所的な性質を表すものであり、その解析は材料設計に役立つと考えられる。本研究では、オリゴアセン ($\text{C}_{4n+2}\text{H}_{2n+4}$, $n=2$ から $n=11$ まで) のカチオンおよびアニオン状態の VCC ならびに再配列エネルギーを計算し、それらの分子サイズ依存性を考察した。さらに VCC の大小の理由を VCD 解析によって明らかにした。

【方法】オリゴアセン ($\text{C}_{4n+2}\text{H}_{2n+4}$, $n=2$ から $n=11$ まで) のカチオンおよびアニオン状態の VCC、VCD、再配列エネルギーを計算した。Hellmann-Feynman の定理を成立させるため、炭素ならびに水素原子の基底関数系として 6-31G 基底系にその中心座標微分を加えたものを用いた。構造最適化・振動解析には GAMESS プログラムを使用した。

【結果と考察】オリゴアセンカチオンの再配列エネルギー ΔE_{reorg} の分子サイズ依存性を Fig. 1 に示す。Fig. 1 中の○は CA 近似と調和振動子近似の下で計算した ΔE_{reorg} を、△は Born-Oppenheimer 近似の下で計算したものを表す。両者がよく一致していることは CA 近似および調和振動子近似の妥当性を示している。Fig. 1 から ΔE_{reorg} は $n=3, 4, 5$ (アントラセン、テトラセン、ペンタセン) で小さく、 $n=2$ (ナフタレン) で大きいことが分かる。また $n \geq 5$ では n の増加とともに ΔE_{reorg} も増大する。これは $n \geq 5$ では、 n が大きくなるにつれて C-H 面内変角振

動モードの安定化エネルギーが増大するためである。

Fig. 2 に $n=5, 7, 9$ の場合の VCC の計算結果を示す。Fig. 2 から n が大きくなるにつれて C-H 面内変角振動モードの VCC は大きく、C-C 伸縮振動モードの VCC は小さくなるのが分かる。この VCC スペクトルの傾向は、各振動モードからの ΔE_{reorg} への寄与 V^2 / ω^2 に反映される。 $n \geq 5$ における ΔE_{reorg} の増大は C-H 面内変角振動モードの VCC が n とともに大きくなるためであり、オリゴアセンカチオンの振電相互作用においては C-H 面内変角振動モードが重要であることが分かった。

Fig. 3 に $n=9$ の場合の差電子密度 $\Delta \rho$ と C-H 面内変角振動モードの VCD を示す。 $\Delta \rho$ は中央の 3 つのベンゼン環で大きな値を持つ。一方、VCD は $\Delta \rho$ の値が小さい領域でも大きな値を持ち、特に、Fig. 3(b)の破線内部の炭素原子からの寄与が大きいことが分かった。

アニオン状態においても Fig.1 から Fig. 2 とよく似た n 依存性が得られ、C-H 面内変角振動モードが重要であることが分かった。アニオン状態についての計算結果は当日報告する。

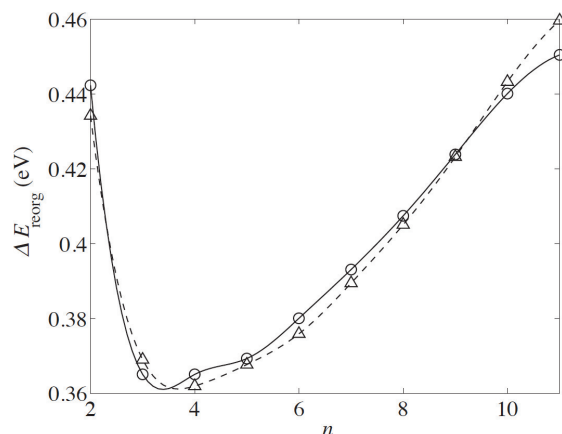


Fig. 1. ホール輸送における再配列エネルギー ΔE_{reorg} への各振動モードからの寄与。○は CA 近似と調和振動子近似の下で計算した値。△は BO 近似の下で計算した値。

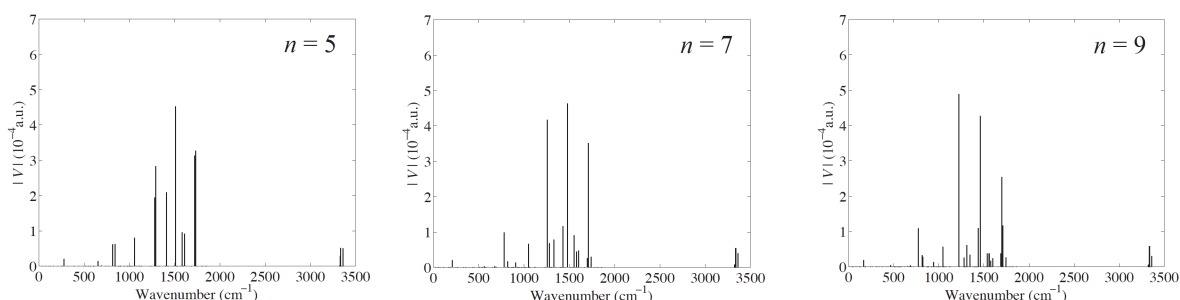


Fig. 2. カチオン状態における振電相互作用定数 ($n=5, 7, 9$)

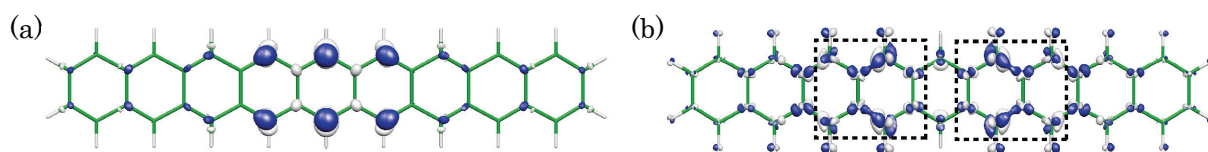


Fig. 3. (a)差電子密度ならびに(b)C-H 面内変角振動モードの振電相互作用密度 ($n=9$)

【参考文献】

- [1] O. D. Jurchescu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004). [2] C. R. Newman *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 4436 (2004). [3] Y. Natsume *et al.*, *Thin Solid Films.* **517**, 3005(2009). [4] T. Sato *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 024314 (2006). [5] K. Tokunaga *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 154303 (2006). [6] T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008). [7] T. Sato *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 152 (2008).