

## DFT 計算による有機半導体単結晶における移動度の予測

(筑波大院・化) ○渡邊礁太郎, 守橋健二

【序】電子移動や正孔移動における電荷移動度は電子材料の電気伝導性を示す重要な指標である。それ故、正確に移動度を予測する手法は材料開発に有益になり得る。現在、有機材料のキャリア移動度を予測する手法は電子移動における Marcus 理論をベースに開発されていて、移動度を決定するパラメータを求めるために DFT 計算が使用されている。本研究では、二つのパラメータである再配向エネルギーと隣接分子間電子カップリング（移動積分）を求める手法の検討を行い、室温における有機半導体単結晶の正孔移動度を見積もった。また、予測した移動度と実験値との比較から予測手法に対する評価も行った。

【方法】計算対象は、ナフタレン単結晶とアントラセン単結晶、および高い移動度を示すことが報告されている 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) 単結晶である。1) 正孔移動度の予測には隣接分子間のホッピング伝導モデルを用いた。2) このモデルに従って、ナフタレンとアントラセンは Figure 2 のような結晶の ab 面上にある T<sub>1</sub> ダイマー、T<sub>2</sub> ダイマー、P ダイマーおよび奥行方向にある L ダイマーのみを考慮した。結晶構造が異なる DPA については隣接する 4 種類のダイマー (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, P<sub>1</sub> および P<sub>2</sub>) のみを考慮した。各ダイマーにおける正孔移動の速度は以下の Marcus の速度式より求め、移動度  $\mu$  の予測を行った。

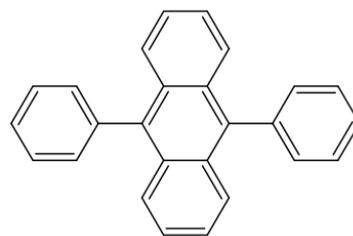


Figure 1. DPA chemical structure

$$W_i = \frac{V_i^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{\lambda}{4k_B T} \right)$$

ここで  $W_i$  は  $i$  番目のダイマーにおける正孔移動速度、 $\lambda$  は再配向エネルギー、 $V_i$  は  $i$  番目のダイマーの電子カップリングである。絶対温度  $T$  は 300 K として計算した。

再配向エネルギーはモノマーの最適化した中性構造とラジカルカチオン構造を用いて、断熱ポテンシャルエネルギー曲線から算出した。DPA についてはアントラ

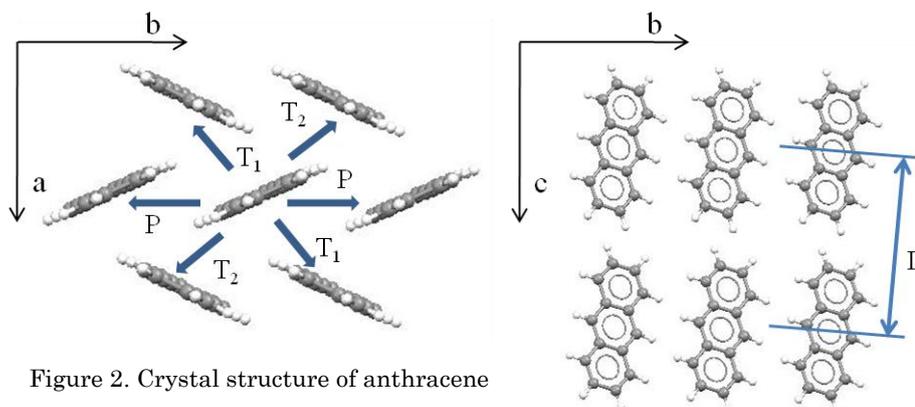


Figure 2. Crystal structure of anthracene

セン骨格とフェニル基の角度を結晶内における角度に固定して最適化した。分子間電子カップリングは結晶構造から各ダイマーを選び出し、正孔移動に関与すると考えられる軌道を解析することにより算出した。なお、すべてのモノマーおよびダイマー計算は B3LYP/6-31G(d)により行った。

【結果と考察】 Table 1 と Table 2 に各計算対象における再配向エネルギー $\lambda$ 、移動積分により得られた分子間電子カップリング  $V$  および正孔移動度  $\mu$  の計算値と実験値を示した。ナフタレンとアントラセンに関しては、分子間電子カップリングを移動積分より求めることにより実験値に近い移動度を予測することができた。しかし、DPA に関してはその高い移動度を十分に予測できていない。これは DPA の結晶構造が他の二つの結晶構造と比較して複雑であるためと考えられる。各パラメータに注目すると、再配向エネルギーの値は、ナフタレン>DPA>アントラセンという結果になった。再配向エネルギーは電荷の非局在化の程度に関係するので、DPA がナフタレンとアントラセンの中間に位置していることは、分子構造の観点から妥当であると考えられる。また、分子間電子カップリングについては、ナフタレンとアントラセンでは最も対称性の高い P ダイマーが最も大きな値を示した。L ダイマーは対称性は高いが  $\pi$  共役面の配向が悪いため、正孔移動への寄与は無視できるほど小さい。一方、DPA においても最も対称性の高い P<sub>2</sub> ダイマーが最も大きい値を示した。P<sub>2</sub> ダイマーの構造から正孔移動におけるフェニル基の関与も示唆された。

Table 1. Calculated properties of oligoacenes

	naphthalene	anthracene
$\lambda$ [eV]	0.1825	0.1347
$V_{T1}$ [eV]	0.00983	0.0321
$V_{T2}$ [eV]	0.00983	0.0321
$V_P$ [eV]	0.0504	0.0799
$V_L$ [eV]	0.000917	0.000186
$\mu$ [cm <sup>2</sup> /(Vs)]	this work	
	0.37	1.78
	experiment	0.4-1 <sup>a</sup> 0.57-2.07 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Karl, N.; et al. <sup>b</sup> Silinsh E. A.; et al.

Table 2. Calculated properties of DPA

	DPA
$\lambda$ [eV]	0.1535
$V_{T1}$ [eV]	0.00981
$V_{T2}$ [eV]	0.0265
$V_{P1}$ [eV]	0.00380
$V_{P2}$ [eV]	0.0747
$\mu$ [cm <sup>2</sup> /(Vs)]	this work
	2.34
	experiment
	3.7

各パラメータや正孔移動度を求めるために用いた手法の詳細および計算対象による手法の違いについては当日報告する予定である。

#### 【参考文献】

- 1) Tripathi, A. K.; Heinrich, M.; Siegrist, T.; Pflaum, J. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2097.
- 2) Deng, W.-Q.; Goddard, W. A. III *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8614.