

4C12 量子化学計算による分子結晶および有機シリカのホール移動度の理論的予測

(豊田中研¹, JST-CREST²) ○白井聡一^{1,2}, 谷孝夫^{1,2}, 稲垣伸二^{1,2}

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】 有機シリカメソ多孔体(Periodic mesoporous organosilica, PMO)[1,2] (Fig. 1)は、規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する新規の材料であり、我々は光機能性材料としての応用を見据え、研究を行っている。このうち、最近見出されたホール輸送性(p型)PMO[3]は、細孔への電子輸送性(n型)材料の充填によって大面積のpn接合界面を形成可能であることから、従来を超える高い効率を有する有機薄膜太陽電池への応用展開が期待されている。そこで、本研究では、ホール輸送性材料としての有機シリカのポテンシャル把握および材料設計指針を得ることを目的とし、そのホール移動度を理論的に予測する。まず、移動度および結晶構造が既知である有機分子結晶について計算を行い、手順を確立すると共に、計算値と実験値の対応を明らかとする。次に、同様の手順を有機シリカ材料のモデルに適用し、有機分子結晶との比較によりホール移動度を推定する。

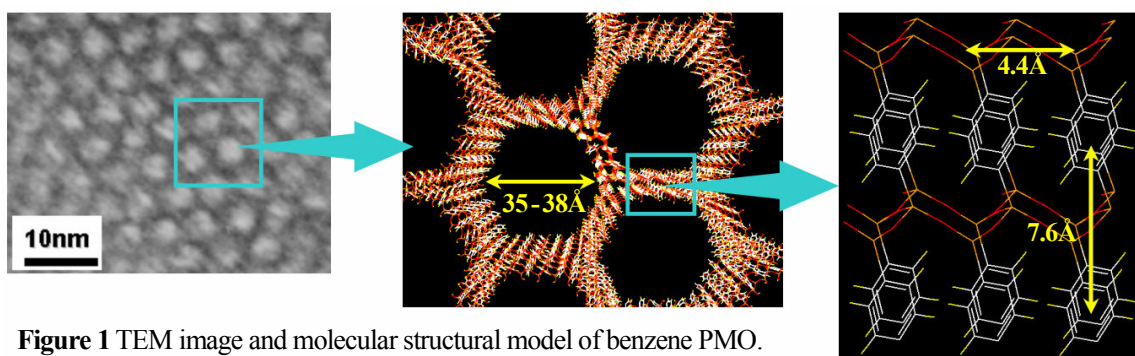


Figure 1 TEM image and molecular structural model of benzene PMO.

【理論】 [計算手順] ホール移動度の予測手法として、既に提案されている方法[4]を適用した。まず、隣接分子間のホール移動に Marcus の理論を適用し、対*i*におけるホール移動速度 W_i (s^{-1}) を式(1)より求めた。ここで、再配向エネルギー λ および移動積分(電子のカップリング) V を量子化学計算により求めた。次に、得られた W_i を用い、式(2)より拡散係数 D ($cm^2 \cdot V^{-1}$) を求めた。 n はホール拡散の次元であり、ここでは $n=3$ とした。また、 r_i は対*i*を構成する2分子の重心間距離、 P_i は対*i*でホール移動が起こる確率を表す。最後に、 D を Einstein の式(3)に代入し、ホール移動度 μ ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) を求めた。

$$W_i = \frac{V_i^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T} \right) \quad (1) \quad D = \frac{1}{2n} \sum_i r_i^2 W_i P_i \quad P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (2) \quad \mu = \frac{e}{k_B T} D \quad (3)$$

[再配向エネルギー λ の計算] ホールを保持した分子対において、ホールが一方の分子からもう一方にホッピングして移動すると仮定し、各分子の変形に伴うエネルギー変化を λ とする。基底状態およびイオン状態について構造最適化計算を行い、 $E_g^g, E_g^i, E_i^i, E_i^g$ (g :基底状態、 i :イオン状態とし、上添字は電子状態、下添字は最適化構造を表す)の各エネルギーを求め、 $\lambda = E_g^i - E_i^i + E_i^g - E_g^g$ とした[4,5]。

[電子積分 V の計算] 有機分子結晶および有機シリカを構成する分子対では、対を構成する分子が等価ではない。そのため、分子対の HOMO, HOMO-1 のエネルギー差から V を見積もる簡便な方法では誤差を生じる可能性がある[6]。そこで、モノマーに局在化した基底関数系による Fock 行列を構築し、その非対角成分より V を求める方法[7]を用いた。

【計算の詳細】 まず、ナフタレン、アントラセン、ペンタセン結晶[4]について計算を行った。これらの結晶では、各分子は隣接する分子と4種類の対を形成しうる(Fig. 2)。これらの対を **T1, T2, P, L** とし、各対の V を計算した。計算方法として B3LYP を使い、基底関数系を 6-31G(d), 6-311G(d), 6-311G(d,p) とした。また、各分子の再配向エネルギー λ を B3LYP/6-311G(d,p) により求めた。量子化学計算プログラムとして Gaussian03 および GAMESS を用いた。

【結果および考察】 計算結果を Table 1 に示す。いずれの基底関数系においても、ホール移動度 μ の序列はナフタレン < アントラセン < ペンタセンとなり、実験的傾向と一致した。電子積分 V は、対によって異なるが、総じて μ と同様の序列となった。これは、分子サイズが大きいくほど隣接分子と電子雲の重なりを生じやすく、電子的相互作用が増大するためと考えられる。一方、再配向エネルギー λ は、逆に分子サイズが大きいくほど小さい傾向となった。これは、分子サイズが大きいくほど、電子授受に伴う各原子・結合あたりの電子密度変化が抑えられて変形が小幅となり、 λ が低減するためと考えられる[4,5]。 λ は式(1)の分母にあり、小さいほど W 、したがって μ が大きくなる。よって、 λ の序列は μ と整合している。つまり、ここで用いた計算方法は、近似的ではあるが、分子単体の性質と分子間相互作用の両方を反映しつつ、実験的傾向を再現し得たと考えられる。また、基底関数系を大きくすると、 V 、したがって μ が総じて増大する傾向となったが、序列は変化しなかった。すなわち、本手法により有機分子結晶のホール移動度を定性的には再現可能であることがわかった。当日は、有機シリカ材料の一例として、有機基配列構造モデルが提案されているアントラセンシリカ結晶[8]に対して本手法を適用した結果についても紹介する。

【参考文献】

- [1] Inagaki, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611. [2] Inagaki, S. et al. *Nature* **2002**, 416, 304.
 [3] Mizoshita, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14225.
 [4] Deng, W-Q.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8614 and references therein.
 [5] Sakanoue, K.; Motoda, M.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5551.
 [6] ValeeV, E. F. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9882. [7] Kirkpatrick, J. *Int. J. Quantum. Chem.* **2008**, 108, 51.
 [8] Goto, Y. et al. *Solid State Sciences* **2011**, 13, 729.

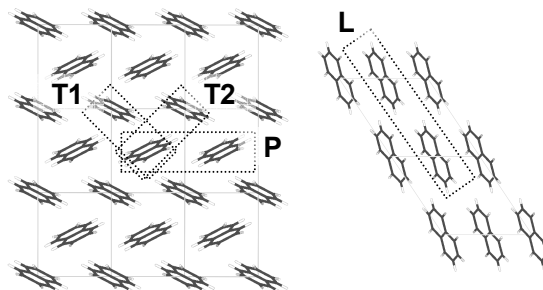


Figure 2 Crystal structure of the naphthalene crystal.

Table 1 Calculated results for reorganization energy, λ , transfer integral, V and hole mobility, μ for molecular crystals. Experimental values [4] are also presented.

	Naphthalene	Anthracene	Pentacene
λ (eV)	0.1886	0.1415	0.1006
6-31G(d)			
V (eV) T1	0.01358	0.02081	0.06047
T2	0.01357	0.02081	0.09512
P	0.04097	0.04426	0.04327
L	0.00037	0.00023	0.00341
μ (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.19	0.39	2.06
6-311G(d)			
V (eV) T1	0.01609	0.01996	0.06143
T2	0.01609	0.01996	0.09943
P	0.04942	0.05269	0.04771
L	0.00059	0.00043	0.00496
μ (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.28	0.59	2.24
6-311G(d,p)			
V (eV) T1	0.01612	0.01988	0.0615
T2	0.01611	0.01987	0.0996
P	0.05084	0.05447	0.0497
L	0.00063	0.00043	0.0052
μ (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.30	0.64	2.25
Experimental			
μ (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.4 - 1.0	0.57 - 2.07	3 - 7