

制約密度汎関数理論を用いた有機単結晶中の電荷移動の研究

(筑波大院・数理) ○渡邊礁太郎、守橋健二

【序】電子移動や正孔移動の速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、正確に電荷移動速度を予測する手法は材料開発に有益になり得る。現在、電荷移動速度を予測する手法はマークス理論をベースに開発されていて、電荷移動速度を決定する二つのパラメータを求めるために密度汎関数理論が使用されている。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分子間電子カップリングの計算に制約密度汎関数理論 (CDFT) [1]を適用し、ナフタレンなどの有機単結晶における電荷移動速度および電荷移動度を見積もった。

【実験】計算対象は、ナフタレン単結晶とアントラセン単結晶である。分子間の電荷移動速度の計算には以下のマークスの速度式を用いた。

$$k_{CT} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{CT}^0 - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right)$$

ここで、 V_{if} は電荷移動の始状態と終状態の間の電子カップリング行列要素、 λ は再配向エネルギー、 ΔG_{CT}^0 は電荷移動のドライビングフォースである。これら3つのパラメータは CDFT の枠組みから計算した。CDFT 計算における電荷の制約状態は Löwdin population および Becke の real space weight function をもとに定義した。絶対温度 T は 300 K として計算した。すべての CDFT 計算は B3LYP/6-31G(d)により行った。

電荷移動度の計算には Deng と Goddard のホッピング伝導モデル[2]を使用した。このモデルに従って、Figure 1 のように結晶構造から3つのタイプのダイマーを選択した。中性モノマーとラジカルイオンモノマーの構造を B3LYP/6-31G(d)により最適化して、それらの構造を RMS フィットにより Figure 1 の結晶構造にはめ込んで各ダイマーの電荷移動構造を作成した。作成した各ダイマー構造における電荷移動速度を上式より求め、移動度の計算を行った。

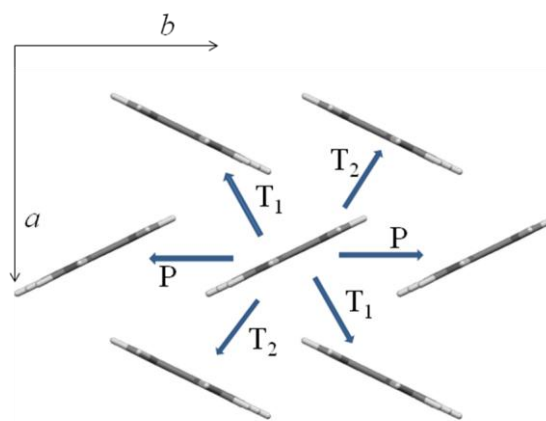


Figure 1. Crystal structure of organic single crystal.

【結果】Table 1 と Table 2 に CDFT 計算により得られた各ダイマーの正孔移動 (HT) おけるマーカスパラメータと正孔移動速度定数 k_{HT} を示す。Table 1 は CDFT スキームで Löwdin population を使用した結果で、Table 2 は Becke の real space weight function を使用した結果である。Table 1 と Table 2 から、weight matrix の違いによって正孔移動速度が異なっていることがわかる。その変化は T_1 ダイマーおよび T_2 ダイマーで大きい。一方、P ダイマーは weight matrix を変えても正孔移動速度への影響は小さい。3つのマーカスパラメータの中で、weight matrix の違いの影響を最も受けているのはドライビングフォース ΔG^0 である。Löwdin スキームから得られた T_1 ダイマーの再配向エネルギーとドライビングフォースはマーカス理論において速度が最大になるような関係 ($-\lambda \approx \Delta G^0$) にあり、P ダイマーより速度が大きい。一方、Becke スキームから得られた T_1 ダイマーでは、ドライビングフォースの値が負に大きすぎて正孔移動が逆転領域に入っているため、速度が小さくなっている。電子カップリング行列要素も weight matrix によって大きく変化しているが、ドライビングフォースほど速度には影響しない。どちらの weight matrix を用いてもナフタレンの π 平面が並行に位置している方向 (P ダイマー) に正孔は流れやすいという結果になった。

発表当日はナフタレンの電子移動やアントラセンの結果および、weight matrix に関する考察も併せて報告する予定である。

Table 1. Marcus parameters from CDFT calculations (Löwdin population).

	V_{if} [eV]	λ [eV]	ΔG_{HT}^0 [eV]	k_{HT} [s ⁻¹]
T_1	0.06879	0.1826	-0.1732	1.846×10^{14}
T_2	-0.04296	0.1865	0.1732	8.704×10^{10}
P	0.06058	0.1845	0	2.401×10^{13}

Table 2. Marcus parameters from CDFT calculations (Becke real space weight function).

	V_{if} [eV]	λ [eV]	ΔG_{HT}^0 [eV]	k_{HT} [s ⁻¹]
T_1	-0.2553	0.1654	-0.8300	1.614×10^4
T_2	0.2317	0.1785	0.8300	2.432×10^{-9}
P	-0.05622	0.1834	0	2.097×10^{13}

[1] Q. Wu and T. Van Voorhis *Phys. Rev.* **72**, 024502 (2005).

[2] W. Q. Deng and W. A. Goddard, III *J. Phys. Chem. B* **108**, 8614(2004).