

## 制約密度汎関数法による有機半導体正孔移動度の予測

(筑波大院・化) 水戸 将平、相川 小春、渡邊 礁太郎、守橋 健二

Constrained DFT study on hole mobility of organic semiconductors

(Univ. of Tsukuba) S. MITO, K. AIKAWA, S. WATANABE, K. MORIHASHI

【序】有機半導体の正孔移動度は、Marcus の電子移動速度式に基づいて予測されてきた。Marcus 式で重要となる再配向エネルギーは、有機半導体分子のモノマー構造から推定され、電子カップリングは有機半導体ダイマー分子の 1 電子軌道を用いた Energy Splitting Dimer(ESD)法や Charge Transfer Integral(CTI)法から求められてきた<sup>1</sup>。このような従来の予測手段は、計算負荷が軽いため、実用的な計算方法ではあるが、必ずしも定量的とは言えない。本論文では、電荷移動度の定量性を高めるため、制約密度汎関数(CDFT)法<sup>2,3</sup>を用いて有機半導体の正孔移動度を計算した。

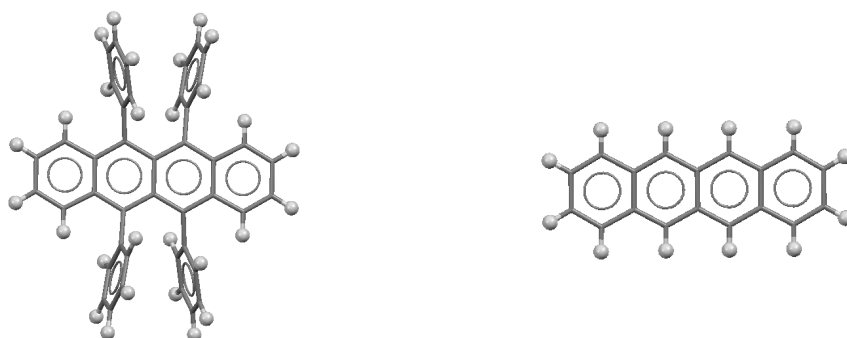


図 1 : ルブレン (左) とテトラセン (右) の分子構造

【計算方法】対象とした有機半導体は、ルブレンとテトラセンの単結晶系 (図 1) で、両結晶とも 3 種のホッピング経路 T1, T2, P が仮定できる。各ホッピング経路のダイマー構造を抜き出し、ダイマー-CDFT 計算から Marcus 速度式  $k$  を用いて移動度を予測した。

$$k = \frac{V^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T} \right),$$

ここで  $V$  は電子カップリング、 $\lambda$  は再配向エネルギー、 $\Delta G^0$  はドライビングフォースである。ドライビングフォース  $\Delta G^0$  は、正孔移動前の構造 ( $D^+ - A$ ) と異動後の構造 ( $D - A^+$ ) のエネルギー差として、再配向エネルギー  $\lambda$  は、移動前 ( $D - A^+$ ) 構造での異動後の電子配置 ( $D - A^{+//} D^+ - A$ ) と正孔移動後の構造での電子配置 ( $D - A^{+//} D - A^+$ ) のエネルギー差として、ダイマー-CDFT 計算から直接求められる。

$$\Delta G^0 = E(D - A^{+//} D - A^+) - E(D^+ - A // D^+ - A),$$

$$\lambda = E(D - A^+ // D^+ - A) - E(D - A^+ // D - A^+).$$

電子カップリング  $V$  は正孔移動前の構造での二つの透熱状態間のハミルトニアン行列要素として CDFT 計算から得られる.

$$V = \left\langle \Psi_{\text{KS}}(\text{D}^+ - \text{A} // \text{D}^+ - \text{A}) \left| \hat{H} \right| \Psi_{\text{KS}}(\text{D} - \text{A}^+ // \text{D}^+ - \text{A}) \right\rangle$$

二つの透熱状態の Kohn-Sham 行列式  $\Psi_{\text{KS}}$  を構成する 1 電子軌道系の間には互いに直交性がないため、電子カップリングの計算は単純ではない。我々は、この問題を Amos-Hall の対応軌道<sup>4</sup>の考え方をを用いて解決している。正孔移動前後の軌道間について対応軌道を求めれば、 $V$  は近似なしに定量的に計算できるし、対形成をしない対応軌道を可視化することで電子カップリングの大きさを定性的にも理解することができる。

【計算結果】中性およびカチオン状態におけるモノマー構造は、B3LYP/6-31G(d)による最適化構造を用いた。ダイマー構造は、それぞれの結晶構造をできるだけ再現できるようにモノマー最適化構造を配置し、CDFT 計算を行った。ダイマー-CDFT 計算には B3LYP/3-21G を用いた。

表 1 に各経路のダイマー構造の CDFT 計算から得られたルブレンとテトラセンの Marcus パラメータ ( $\lambda$ ,  $\Delta G^0$ ,  $V$ ) と移動度  $\mu$  を実測値とともに示した。CDFT 計算から予測された移動度は、ほぼ実測値の範囲内にあることがわかる。ルブレンが、テトラセンに比べ高い移動度を示す理由は、主にホッピング経路 P からの寄与であり、この経路でルブレンはテトラセンに比べ、大きな電子カップリングを示していることがわかる。以上の計算結果は、まだ試験的な段階であり、さらに詳細な検討が必要であるが、CDFT 計算による有機半導体の移動度予測が実用段階なりつつあることは確かである。

表 1 : Marcus パラメータと移動度

単位:	ルブレン	テトラセン
(kJ/mol)		
$\lambda_{\text{T1}}$	14.3	100.8
$V_{\text{T1}}$	9.3	29.9
$\Delta G^0_{\text{T1}}$	14.5	-8.7
$\lambda_{\text{T2}}$	28.9	106.4
$V_{\text{T2}}$	9.3	34.9
$\Delta G^0_{\text{T2}}$	0.0	8.7
$\lambda_{\text{P}}$	17.6	10.5
$V_{\text{P}}$	16.7	3.1
$\Delta G^0_{\text{P}}$	0.0	0.1
計算値 $\mu$	6.28	0.42
[cm <sup>2</sup> /(Vs)]		
実験値 $\mu$	1.2-5.0	0.15
[cm <sup>2</sup> /(Vs)]	1.8-5.3	1.3
	4.4-15.4	2.4

#### 【引用文献】

<sup>1</sup>S. Watanabe, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Theor.Chem. Acc.*, 130, 807(2011).

<sup>2</sup>Q. Wu, T. VanVoorhis, *J. Chem. Phys.*, 125, 164105 (2006).

<sup>3</sup>T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Chem. Phys. Lett.*, 511, 219(2011).

<sup>4</sup>A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A*263, 463(1961).