

2P107

ルブレンとテトラセンについての CDFT 計算による正孔移動度の予測

(筑波大院・化) ○嘉瀬功一, 守橋健二

Hole mobility prediction of rubrene and tetracene

(Dept. of Chemistry, Univ. of Tsukuba) ○Kase Kouichi , Morihashi Kenji

[序] :

有機半導体分子の1つであるルブレンの正孔移動度 μ は $15.4\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ という値¹⁾ をとるのに対し, テトラセンの場合には $0.14\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ という値²⁾ となり, 両者の μ 値は大きく異なる。

この理由としては, ルブレン分子にはテトラセン骨格に置換基としてフェニル基が4つ結合しているためであるという理由の他, 結晶構造の違いによる分子間の相対配置が異なるためであると考えられる。

本研究では, ルブレン及びテトラセンの正孔移動度 μ の計算を行うとともに, ルブレンの単結晶構造を用いてテトラセンの正孔移動度を計算する事により, ルブレン分子のフェニル基が電子移動にどの程度寄与しているのかを検討した。

[計算方法] :

まず, X線構造解析から得られたルブレン³⁾及びテトラセン⁴⁾の結晶構造を元にして以下の図1, 2のように P-, T1-, T2-の3種類のダイマーを決定した。

空間群についてはルブレンが Bbcm, テトラセンが P-1 である。片方の分子をドナー(カチオン), もう片方の分子をアクセプター(中性分子)とした。

電子状態の計算には当研究室で開発した CDFT プログラムを用い, 汎関数及び基底関数には B3LYP/6-31G(d)を使用してエネルギーの一点計算を行った。さらにマールカス式のパラメーターを CDFT 計算から求め, 正孔移動速度定数を導出し μ の値を得た。

また, 各ダイマー中のモノマーの構造は B3LYP/6-31G(d)により最適化したものを用いた。さらに, ルブレンの結晶構造を元にした各ダイマーに, テトラセン分子を当てはめることにより同様の計算を行った。

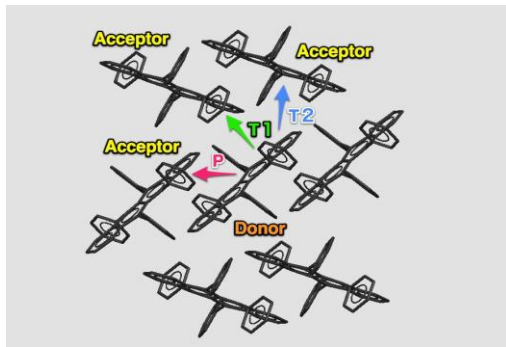


図1 ルブレンの結晶構造

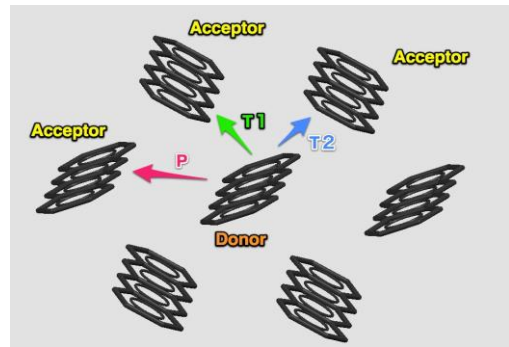


図2 テトラセンの結晶構造

[計算結果] :

ルブレン及びテトラセンの各ダイマーの速度定数(s^{-1})は表1のようになった。

表1 ルブレン及びテトラセンの正孔移動度の速度定数(s^{-1})

	空間群	P-dimer	T1-dimer	T2-dimer
ルブレン	Bbcm	1.109×10^{14}	1.928×10^{12}	6.143×10^{14}
テトラセン	P-1	3.411×10^{12}	1.426×10^{-31}	4.041×10^{-23}

これらの値を見比べると、ルブレンの場合にはT1-ダイマーのみオーダーが他に比べ小さくなっており、P-よりもT2-ダイマーの方が正孔移動速度定数は大きくなった。一方、テトラセンの場合はP-に比べT1-及びT2-ダイマーの値がかなり小さくなっている。また、これらの結果及び結晶構造からルブレン及びテトラセンの電子の移動度 $\mu(\text{cm}^2/(\text{V s}))$ を求める⁵⁾とそれぞれ22.5, 0.08となった。

これらの μ と、実験値(それぞれ15.4, 0.14)を比べてみるとルブレンの場合には値を過大評価しており、テトラセンの場合には値を過小評価していることがわかった。この理由は、実際の系では電子移動反応に関与するダイマーの周りに他の分子が多く存在しているのに対し、本研究では周りの分子を無視しているためであると考えられる。

¹⁾ V. Sunder, J Zaumseil, V. Podzorov et al, *Science*. **2004**, 303(5664), 1644.

²⁾ K. Senthilkumar, F. C. Grozema, F. M. Bickelhaupt, L. D. A. Siebbeles *J.Phys.Chem.* **2003**,119(18), 9809.

³⁾ M. E. Helou, O. Medenbach, G. Witte, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3496.

⁴⁾ R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 289.

⁵⁾ W. Q. Deng, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(25), 8614.