

1P118

CDFT 計算を用いた有機半導体の正孔移動度の予測

(筑波大院・化) ○嘉瀬功一, 守橋健二

The hole-mobility prediction of organic semiconductors using CDFT calculation

(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  $\mu$  は  $15.4\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$  という値をとるのに対し、テトラセンの場合には  $0.14\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$  という値となり、両者の  $\mu$  値は大きく異なる。また、ルブレン・テトラセンの骨格のベンゼン環が1つ減ったジフェニルアントラセン(DPA)・アントラセンの正孔移動度  $\mu$  はそれぞれ  $3.7\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ ,  $10^{-3}\sim 1\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$  である。

本研究では、ルブレン(1)及びテトラセン(2)、DPA(3)及びアントラセン(4)について正孔移動度の計算を行い、それらの値の比較を行った。

[計算方法]

X線構造解析から得られた1~4の結晶構造を元にして、3以外の3種類の分子についてはP-, T1-, T2-の3種類のダイマーを決定した。3については、P1-, P2-, T1-, T2-の4つのダイマーを考えた。そして、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制約密度汎関数(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計算から求めた正孔移動速度定数を導出し、 $\mu$ 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。

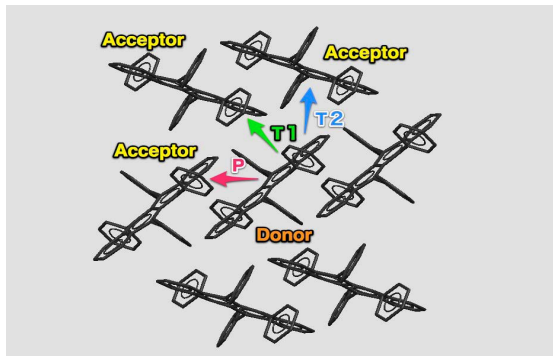


図 2 1 の正孔移動チャンネル

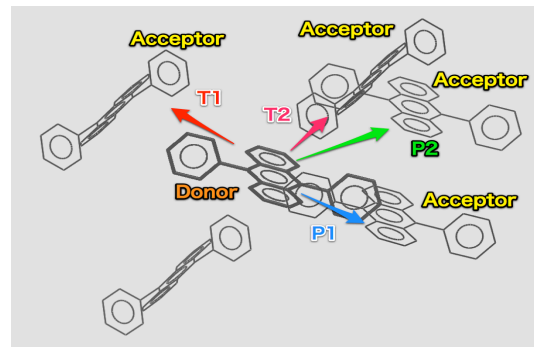


図 2 3 の正孔移動チャンネル

[計算結果]

1~4 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 1~4 の移動度  $\mu$  ( $cm^2V^{-1} s^{-1}$ ) と各正孔移動チャンネルにおける速度定数 ( $s^{-1}$ )

	$\mu$	P1	P2	T1	T2
1	22.5	$1.109 \times 10^{14}$		$1.928 \times 10^{12}$	$6.143 \times 10^{14}$
2	0.08	$3.411 \times 10^{12}$		$1.426 \times 10^{-31}$	$4.041 \times 10^{-23}$
3	20.6	$1.235 \times 10^{13}$	$9.782 \times 10^8$	$5.229 \times 10^{14}$	$3.088 \times 10^{10}$
4	1.26	$5.354 \times 10^{13}$		$1.134 \times 10^{-20}$	$5.835 \times 10^{-40}$

上記の表 1 より, **1** の場合には T1-のみオーダーが他に比べ小さくなっており, P-よりも T2-の方が正孔移動速度定数は大きくなっている。一方, **2** の場合は P-に比べ T1-及び T2-の値がかなり小さくなっており, **4** も類似した傾向を示している。また, 他の 3 つの分子と異なり P1-, P2-, T1-, T2-の 4 種類のダイマーを持つ **3** では, P1-の方が P2-よりも大きな速度定数の値を示している。

また, 移動度  $\mu$  の値を実験値と比べてみると, アントラセンは両者がほぼ一致しており, テトラセンは値を過小評価しているのに対し, ルブレン・DPA では値を過大評価している。

この理由について考えてみると, 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, という点があげられる。