

3P040

密度汎関数強束縛(DFTB)法を用いた有機半導体の電荷輸送解析

(名大院理¹,京大福井センター²,名大 WPI-ITbM³) ○鬼頭-西岡 宏任¹,
西本 佳央², Kai Welke³, Stephan Irle^{1,3}

Charge transport analysis in organic semiconductor by using density functional tight-binding (DFTB) method

(Grad. Sci. Nagoya Univ.¹, Fukui Institute², WPI-ITbM³) ○Hiroataka
Kitoh-Nishioka¹, Yoshio Nishimoto², Kai Welke³, Stephan Irle^{1,3}

[序]

有機 EL や有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池などの有機半導体を用いたデバイスの効率は、その有機半導体を持つキャリア移動度に大きく依存する。注目する有機半導体においてどのような電荷輸送機構が働くかを予測し、そのキャリア移動度を理論から見積もるには、電子移動積分やサイトエネルギーなどの主要なパラメータを、半導体構成要素の有機分子に対する電子状態計算から決定する必要がある。

本研究では、フラグメント分子軌道(FMO)法を用いた高効率な電荷移動パラメータ計算[1]を基に新たな有機半導体の電荷輸送解析法を開発した。今回の手法では、各フラグメントの電子状態計算を密度汎関数(DFT)法から DFT の精度を再現する半経験的手法である密度汎関数強束縛(DFTB)法に置き換えた FMO 法[2]を用いることで、更なる計算コストの削減が実現されている。講演では、この計算手法を紹介し、新規半導体として注目されている Covalent Organic Framework (COF)などの有機結晶に対して適用した結果について報告する。

[計算手法]

FMO 法を用いた電荷移動パラメータ計算[1]は、常行らのフラグメント分子軌道線形結合(FMO-LCMO) 法[3]を利用している。FMO-LCMO 法では、他のフラグメントからの静電場環境下で解いたフラグメント単量体と二量体の一電子ハミルトニアンから全系の一電子ハミルトニアンを構築する。p 型有機半導体に注目する場合、各フラグメント単量体の HOMO に射影して全系の縮約ハミルトニアンを構築することで、ホールの伝導バンドを適切に記述する強束縛(tight-binding) ハミルトニアンが得られる。その強束縛ハミルトニアンの対角項がサイトエネルギー、非対角項が移動積分になる。

DFTB 法では、各元素の一原子 DFT を解いて得られる擬原子軌道関数を基に、それら元素間の相互作用を予めまとめた Slater-Koster ファイルが用意されており、それらを読み込むことでパラメータ化された全系のハミルトニアンが作成される。最近、DFT の移動積分値を再現するように最適化された DFTB 基底("8-Infinity"基底)関数

が報告された[4]。そこで FMO-DFTB 計算において、別々のフラグメントに属する元素間の相互作用は“8-Infinity”基底によって新たに作成した Slater-Koster ファイルを使用することで、DFT 計算精度を維持した電荷移動パラメータ解析が実行される。

[結果と考察]

ここでは p 型半導体として働くトリフェニレンとピレンからなる COF[5](TP-COF、図 1(a))へ適用した結果を示す。周期境界条件下での DFTB 最適化構造[6]から、図 1(b)のように FMO-DFTB/LCMO 電荷輸送解析を実行するクラスターモデルを作成した。

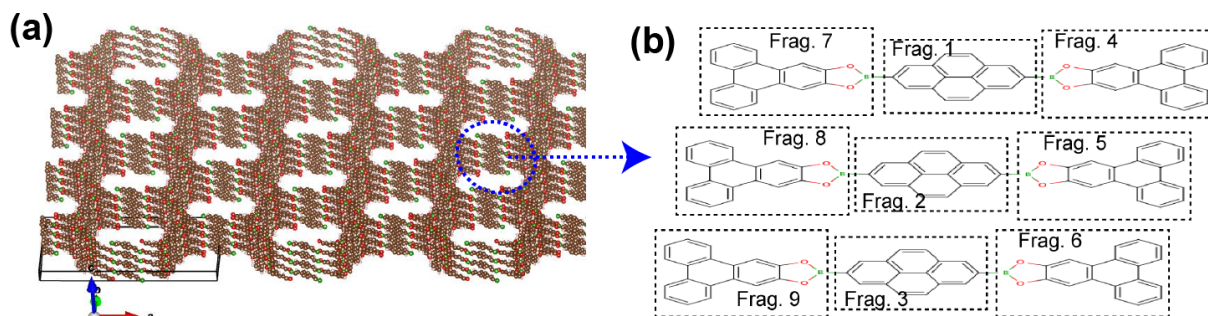


図 1(a)TP-COF (b)FMO-DFTB 計算に使用したクラスターモデル

Site	ε_i (eV)	Site-to-Site	$T'_{i,j}$ (meV)
1	5.453	1-2	59.44
2	5.425	1-3	-0.08896
3	5.459	2-3	59.94
4	5.882	2-4	2.023
5	5.809	2-5	-0.5349
6	5.856	2-6	-7.538
7	5.920	2-7	7.545
8	5.887	2-8	0.3036
9	5.949	2-9	-2.028

表 1 サイトエネルギーと移動積分の計算結果

FMO 計算は図 1(b)のようにボロン酸部分で切り離した九つのフラグメントを採用して実行した。表 1 には、サイトエネルギーと移動積分の計算結果を載せている。ピレンユニット(Frag. 1-3)のサイトエネルギーがトリフェニレンユニット(Frag. 4-9)よりも 0.35~0.5eV 程小さいこと、移動積分は層方向に隣接するピレンユニット間で 60meV もの大きな値を持つことから、ホールはピレンを通して層方向に移動して行くことが分かる。

講演では、これらの電荷移動パラメータを基に、ホッピング伝導モデルや量子・古典混合シミュレーションからキャリア移動度を評価した結果も報告する。

[文献]

1. H. Kitoh-Nishioka, K. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **621**, 96 (2015).
2. Y. Nishimoto, D. G. Fedorov, S. Irlle *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4801 (2014).
3. S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, K. Terakura, H. Fukuyama *Chem. Phys. Lett.* **476**, 104 (2009).
4. A. Kubas, F. Hoffmann, A. Heck, H. Oberhofer, M. Elster, J. Blumberger, *J. Chem. Phys.* **140**, 104105 (2014).
5. S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8826 (2009).
6. B. Lukose, A. Kuc, J. Frenzel, T. Heine, *Beilstein J. Nanotechnol.* **1** 60 (2010).