

分子シミュレーションから得られるアモルファス構造における 電荷移動度の新規計算手法

¹阪府大院理, ²RIMED
○麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

Efficient successive conduction model to evaluate carrier mobility in the model amorphous phase.

○Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}

¹Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

²The Research Institute for Molecular Electronic Devices,
Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 Hole mobilities for 12 molecules in the model amorphous phase prepared by molecular dynamics simulation were evaluated using the proposed efficient successive conduction (SC) model based on the continuity equation with no adjustable parameter, which could qualitatively reproduce experimental results in a reasonable computational time. Using the SC model, the relationships between hole mobilities and molecular structures were evaluated for the molecular design to control mobilities in the amorphous phase. The SC model assisted by molecular dynamics simulations was demonstrated as a useful approach for evaluating hole mobilities for a wide range of molecules in the amorphous phase. It was confirmed that molecular interactions with only a few neighboring molecules, the high concentration of molecules with significant contributions to the mobility, and small reorganization energies are important factors for increasing hole mobilities. It is indicated that small reorganization energies tend to be obtained from rigid molecules. In addition, molecules with a large S between HOMOs in contact molecular pairs are also good indicators for having a high hole mobility, which is related to short intermolecular distances between adjacent molecules.

【序】 有機半導体は有機エレクトロニクスの基本材料であり、その開発研究は従来、“全件合成による探索”に依ることが多かった。しかし、この手法では研究開発の質や生産性において限界があり、日本は世界的な競争力を失いつつある。この現状を打破し、日本が有機エレクトロニクスを先導するためには、実用向きの塗布型有機半導体の効率的な研究開発が急務である。近年、Marcus 理論を用いて計算した二分子間の電荷移動速度定数を、アモルファス層で観測される電荷移動度の実験値と関連付けるための理論 Successive Conduction(SC) モデルを提案した^[1]。本研究では SC モデルを 12 種類の有機分子に適用し、ホール移動度に対する実験値との比較検討を行った結果について発表する。

【方法 (理論)】

力場 General Amber Force Field を用いて 12 種類の有機分子について 1000K への昇温過程と 300K への冷却過程の分子動力学シミュレーションを実行し、モデルアモルファス構造を作成した。得られたパッキング構造からランダムに分子を選択し、target molecule とした (Fig. 1a)。Target 分子から 6.0Å 以内に近接原子をもつ分子との分子

間で電荷移動積分 t を計算したのちに Marcus 理論に基づいて当該分子間のホール移動速度定数 k を算出した (Fig. 1b,c). Stokes-Einstein の式を用いることで、target molecule ごとに局所的な電荷移動度 μ_i が算出できる一方、分子毎に異なる環境をとるため揺らぎが非常に大きくなる。そこで、段階的に分子間で電荷が移動する SC モデルを提案した。SC モデルによると、実験的に観測可能なホール移動度 $\bar{\mu}'$ は次式で得られる。

$$\bar{\mu}' = \left(\prod_{i=1}^k \mu_i \right)^{1/k}$$

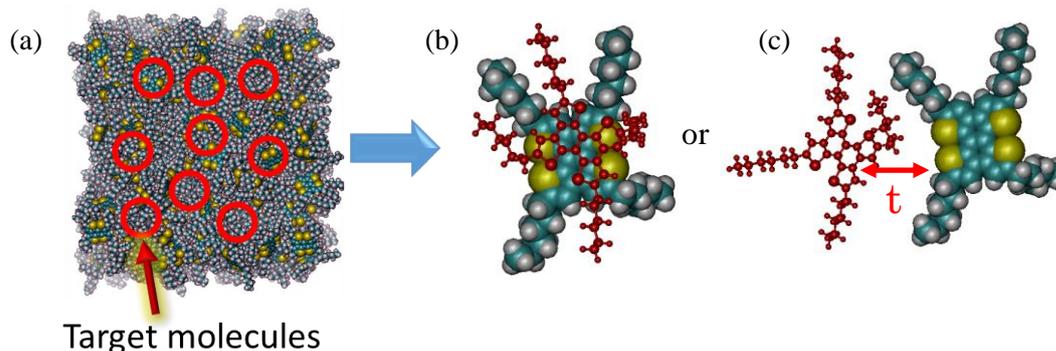


Fig. 1 Computational approach. (a) Model amorphous phase. (b) stacking molecular pair. (c) parallel displaced molecular pair.

【結果・考察】

計算から得られたホール移動度と実験値を比較した結果をFig. 2に示した。相関係数は0.88であり、実験値の傾向を再現することに成功した。CBPについては、計算結果は実験値よりも1桁以上異なる結果となったが、再配置エネルギーを得るために現在は真空の単分子から算出しており、パッキングによる構造の束縛の影響が含まれていない。今後、これらについては検討する予定である。高い移動度を持つ分子は比較的重い構造をしていて、再配置エネルギーが小さいこと、また、HOMO間の重なり積分が極端に大きなパッキング構造をとることが重要である。計算の効率や収束性の利点について当日発表する。

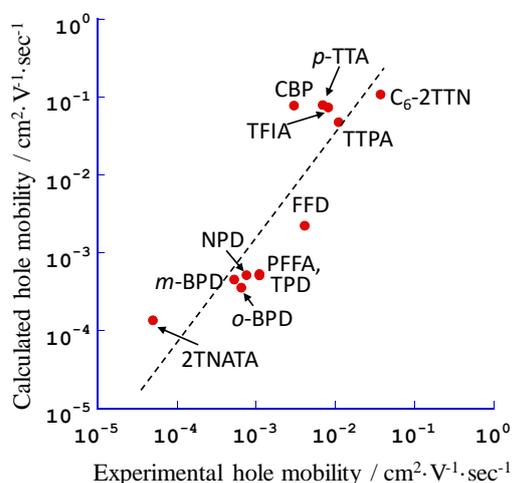


Fig. 2. Comparison of hole mobilities between calculated values by cam-B3LYP/6-31G(d) levels and experimental ones. The correlation coefficient is 0.88.

【参考文献】

- [1] T.Asada and S.Koseki, *Org.Elec.* **53**, 141-150 (2018).
- [2] A.Yamamoto, Y.Matsui, T.Asada, M.Kumeda, T.Motoki, K.Takagi, Y.Suenaga, N.Kunihiko; E.Ohta, H.Sato, S.Koseki, H.Naito, and H.Ikeda, *J.Org.Chem.* **81**, 3168-3176 (2018).