

ホール輸送材料における振電相互作用と材料設計

○ 佐藤徹^{1,2}, 志津功将², 久我香子³, 梶弘典^{3,2}, 田中一義^{2,4}¹ 京都大学福井謙一記念研究センター (〒 606-8103 京都府京都市左京区高野西開町 34-4)² 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)³ 京都大学化学研究所 (〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)⁴ JST-CREST

【緒言】

電子と核の振動(フォノン)の相互作用(振電相互作用、電子-格子相互作用)は、輸送現象において電気抵抗や発熱の原因であり、有機 EL のキャリア輸送材料を設計する上で、振電相互作用を考慮することもまた重要であると考えられる。芳香族アミン TPA のホール輸送特性については、電子移動反応に関する Marcus 理論を適用した計算がすでになされている [1]。一方近年、単一分子素子の電気伝導特性に関して非平衡 Green 関数理論 [2] に基づいた計算がなされている。本研究では、振電相互作用定数の第一原理計算と非平衡 Green 関数理論を組み合わせて、芳香族アミンである TPD 単一分子におけるホール輸送に対する分子内振動の影響について検討した。

【方法】

振動モード i に対する振電相互作用定数 g_i は、積分 $g_i = \langle \Psi_+ | \frac{\partial U}{\partial Q_i} | \Psi_+ \rangle$ を評価することにより求めた [3, 4]。ここで Ψ_+ はカチオン状態の波動関数、 Q_i は基準座標、 U はポテンシャルである。振電相互作用密度 η は、カチオン状態と中性状態の差電子密度 $\Delta\rho$ とポテンシャルの基準座標微分 v_i の積で定義される。 $\eta(\mathbf{r})$ は、その全空間にわたる積分が振電相互作用定数を与えるものであり、電子と振動の相互作用の分子内での局所的な性質を明らかにする。構造最適化、電子構造ならびに振動構造の計算には Hartree-Fock 法を用いた。電流-電圧特性ならびにエネルギー散逸は、非平衡 Green 関数理論により計算を行った [2]。散乱による電流に対する抑制効果と発熱を見るため、2つの電極はその Fermi 準位が TPD の HOMO の軌道エネルギーと一致する場合について計算を行った。

【結果と考察】

最適化構造は C_2 対称を有し、biphenyl はねじれている。これは以前の実験ならびに計算と一致している [5]。最大の振電相互作用は 735 cm^{-1} の変角振動の $7.58 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ である。すべてモードの相互作用定数は 10^{-5} a.u. 程度であり、これはオリゴチオフェンの $10^{-4} - 10^{-3} \text{ a.u.}$ と比べて1桁以上小さい。この理由は、振電相互作用密度解析により理解することができる。正電荷は主に窒素原子上に局在しており、一部が phenyl 基にしみだしている。一方、ポテンシャル導関数 v は分子全体に分布しており、その結果、相互作用密度 η は、窒素原子上と phenyl 基上に分布している。さらに全空間にわたる積分を考えると、窒素上での相互作用密度はほぼ相殺しており、振電相互作用は主として、phenyl 基上の電子に由来することがわかった。また、電流-電圧特性と消費電力の計算から、振動による電流の抑制とエネルギー散逸は、チオフェンなどに比べて小さく、芳香族アミンがホール輸送材料として望ましい特性をもつことがわかった。

参考文献

- [1] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5551 (1999).
- [2] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [3] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **124**, 024314 (2006).
- [4] K. Tokunaga, T. Sato, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **124**, 154303 (2006).
- [5] H. Kaji, T. Yamada, N. Tsukamoto, and F. Horii, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 246 (2005).