

# 量子化学計算を用いた有機電子材料の電荷移動特性の解析

○高田雄太<sup>1</sup>、小林正人<sup>1,2</sup>、中井浩巳<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup> 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

<sup>2</sup> 早稲田大学高等研究所 (〒169-8050 東京都新宿区西早稲田 1-6-1)

<sup>3</sup> 早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

<sup>4</sup> JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

【緒言】機能性有機電子材料の電荷移動度は、材料分子そのものだけでなく、分子配向に強く依存するため、この影響を正しく予見することは高機能材料の開発促進に繋がる。本研究では、これまでに提案されている Marcus 理論に基づく電荷移動度の算出法[1]を用い、ペンタセン二量体の配向と電荷移動度及び相互作用エネルギーの相関について理論的な考察を行った。

【理論】Marcus 理論を用いると、電荷移動反応速度  $W_{if}$  は、再配向エネルギー  $\lambda$  と電荷カップリング行列  $V_{if}$  から求められる。 $\lambda$  は単量体のエネルギー差を用いて単純に計算し、 $V_{if}$  は次の Fock 移動積分(FTI)法を用いて計算を行った。

$$V_{if} = \langle \phi_{i,\text{HOMO}} | F | \phi_{f,\text{HOMO}} \rangle$$

$F$  は二量体に対する Kohn-Sham Hamiltonian である。密度汎関数には B3LYP、LC-BOP 及び分散力を考慮した LC-BOP+LRD [2]を採用し、基底関数には cc-pVDZ を用いた。実験的に求めることのできる電荷移動度  $\mu$  は、考えうる全ての電荷移動反応の  $W_{if}$  から求めることが可能である[3]。

【結果】図 1 に示す結晶構造中に存在するペンタセン二量体に対し、一方のペンタセンの配向を矢印方向の変化に対して電荷移動度及び相互作用エネルギーの見積りを行った。電荷移動度の見積りの結果を図 2

に示す。図 2 より、汎関数の相違が電荷移動度に与える影響は小さいということがわかる。また、平行移動距離が変化するとある配向で極小点が現れることがわかる。電荷移動度が HOMO (図 4)の重なりにおよそ対応することから、軌道の重なりが 0 になるような配向で電荷移動度が著しく低下しているためであると考えられる。

相互作用エネルギーの見積りの結果を図 3 に示す。図 3 より、電荷移動度の結果とは異なり、汎関数の違いが相互作用エネルギーに与える影響は大きいということがわかる。特に、B3LYP や LC-BOP では分子間の弱い相互作用を適切に表すことができないのに対し、分散力補正を加えた LC-BOP+LRD では結晶構造付近でエネルギーが最安定となる定性的に正しいカーブが得られた。高次な電子相関理論である SCS-MP2 法による結果と比較しても、電荷移動度と相互作用エネルギーの相関を見積るには LC-BOP+LRD が適当であるということがわかった。

相互作用エネルギーの見積りの結果を図 3 に示す。図 3 より、電荷移動度の結果とは異なり、汎関数の違いが相互作用エネルギーに与える影響は大きいということがわかる。特に、B3LYP や LC-BOP では分子間の弱い相互作用を適切に表すことができないのに対し、分散力補正を加えた LC-BOP+LRD では結晶構造付近でエネルギーが最安定となる定性的に正しいカーブが得られた。高次な電子相関理論である SCS-MP2 法による結果と比較しても、電荷移動度と相互作用エネルギーの相関を見積るには LC-BOP+LRD が適当であるということがわかった。

[1] M. Rossi and K. Sohlberg, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12173 (2010). [2] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 224104 (2009). [3] W. Q. Deng and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8614 (2004).

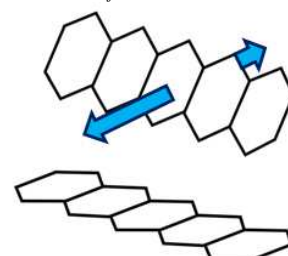


Fig. 1. Structure of pentacene dimer  $T_1$ .

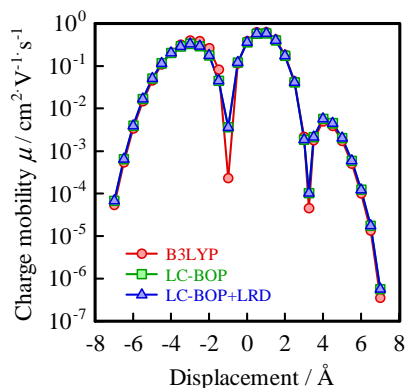


Fig. 2. Charge mobility of pentacene dimer  $T_1$ .

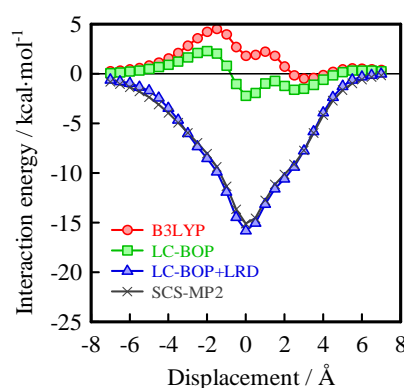


Fig. 3. Interaction energy of pentacene dimer  $T_1$ .

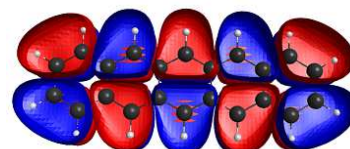


Fig. 4. HOMO of pentacene.