

振電相互作用密度解析によるルブレンの再配列エネルギー制御

須田 翔大¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹¹ 京都大学大学院工学研究科² 京都大学 触媒・電池 元素戦略ユニット

【緒言】

ルブレンは高い正孔移動度を持つ有機半導材料であり、その主骨格であるテトラセンと比較しても非常に大きい移動度を示すことが知られている (ルブレン: $40\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、テトラセン: $0.69\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)^{1,2)}。移動度を決定づける因子として、(1) 分子間の電子的相互作用、(2) 振電相互作用 (再配列エネルギー) が挙げられる。(1) については、ルブレンの結晶配向により分子間の電子的相互作用が電荷輸送に有利に働いていることが示唆されている³⁾。一方 (2) については移動度低下の原因となるため、これを抑制することで移動度が向上すると考えられる。本研究では (2) に着目し、振電相互作用密度 (VCD) 解析⁴⁾ の知見からルブレンの再配列エネルギーをさらに低減するための分子設計指針を提案する。

【理論及び方法】

振電相互作用は分子振動と電子状態との相互作用であり、その大きさは振電相互作用定数で表される。電子状態 $|\Psi\rangle$ における振動モード α に対する振電相互作用定数 (VCC) V_α は次式で与えられる:

$$V_\alpha := \left\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \left| \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0} \right| \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right\rangle, \quad (1)$$

\mathbf{r} : 電子座標, \mathbf{R}_0 : 中性状態の平衡核配置

\mathcal{H} : 分子ハミルトニアン, Q_α : 振動モード α の基準座標

再配列エネルギー E_S は振動数 ω_α と振電相互作用定数 V_α により次式で与えられる:

$$E_S = \sum_{\alpha} \frac{V_\alpha^2}{2\omega_\alpha^2}. \quad (2)$$

振電相互作用密度 $\eta_\alpha(\mathbf{r})$ は振電相互作用の分布を表す概念であり、中性状態とカチオン状態の差電子密度 $\Delta\rho$ とポテンシャル導関数 v_α の積で定義される:

$$\eta_\alpha(\mathbf{r}) = v_\alpha(\mathbf{r}) \times \Delta\rho(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$v_\alpha(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0}, \quad (4)$$

$$\Delta\rho = \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}), \quad (5)$$

ここで $u(\mathbf{r})$ は一電子に働く核-電子間のポテンシャルである。また η_α を全空間にわたって積分すると V_α に等しくなるという関係を持つ:

$$V_\alpha = \int d^3\mathbf{r} \eta_\alpha(\mathbf{r}). \quad (6)$$

DFT 計算には Gaussian09 を用いた。B3LYP/6-311G(d,p) においてルブレン、テトラセンの中性状態の構造最適化及び振動解析を行い、得られた構造においてカチオン状態の force 計算を行った。エネルギー勾配により VCC 計算を行い、再配列エネルギーへの寄与が特に顕著な振動モードに対して VCD 解析を行った。VCC 及び VCD の計算には当研究室で開発したプログラムを用いた。

【結果及び考察】

計算の結果、全再配列エネルギーはルブレンで 74 meV、テトラセンで 60 meV と算出された。Fig.1,2 はルブレン (黒) とテトラセン (灰) の各振動モードにおける再配列エネルギーをプロットしたものである。

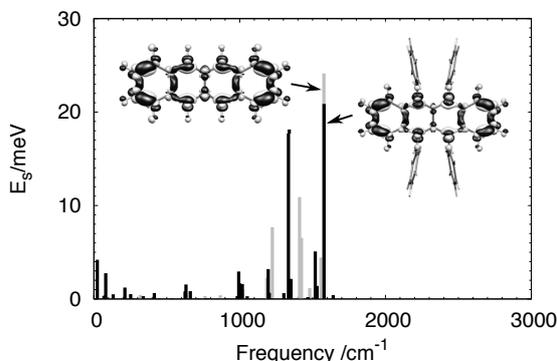


Fig.1 Stabilization energy and VCD of rubrene($\alpha=166$) and tetracene($\alpha=67$).

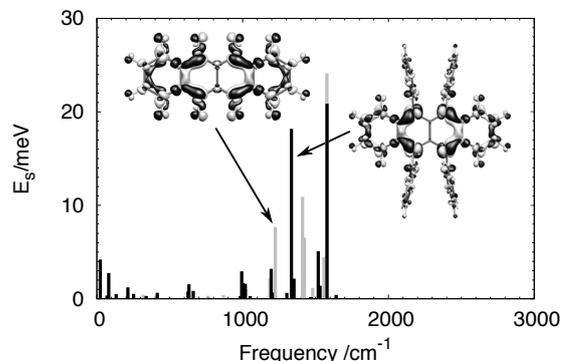


Fig.2 Stabilization energy and VCD of rubrene($\alpha=141$) and tetracene($\alpha=52$).

図中の分子はルブレンにおいて最大の再配列エネルギーを与える振動モード (左) と 2 番目に大きい振動モード (右) 及びにそれに対応するテトラセンの振動モードの VCD をそれぞれ示している。両者とも主骨格上での相互作用が大きく、フェニル基における相互作用は小さい。これは差電子密度がテトラセン骨格上に局在化していることに由来する。フェニル基の大振幅振動の寄与は主に 100 cm^{-1} 以下の低波数帯にあり、約 10 meV の再配列エネルギーを与える。

次に、これらの振動について Atomic VCC⁵⁾(各原子における振電相互作用への寄与の大きさを表す) を Table.1 に示す。

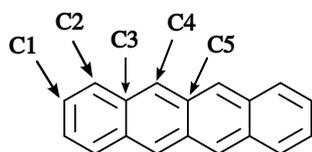


Fig.3 Label for tetracene framework.

Table1 Absolute values of atomic VCCs of tetracene and rubrene. $/10^{-5} \text{ a.u.}$

α	Molecule	ω/cm^{-1}	C1	C2	C3	C4	C5	E_S/meV
166	Rubrene	1579	3.06	1.74	1.52	0.60	0.48	20.87
67	Tetracene	1577	3.08	2.19	1.73	0.36	0.55	24.13
141	Rubrene	1334	1.18	1.06	1.54	1.78	0.06	18.17
52	Tetracene	1224	0.24	0.63	2.48	0.03	0.13	7.68

これらの振動モードにおける Atomic VCC の比較から C1 位の炭素における寄与が大きいことがわかる。このことから、ルブレンの再配列エネルギーの低減にはテトラセン骨格末端炭素上の差電子密度を非局在化が効果的であると考えられる。実際に骨格末端を修飾した誘導体を設計し、再配列エネルギーの計算を行った結果、 $E_S = 64 \text{ meV}$ とルブレンと比べ 14% 低減した再配列エネルギーが得られた。

【参考文献】

- 1) J. Takeya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- 2) J. Pflaum *et al.*, *Chem. Phys.* **325**, 152 (2006).
- 3) D. A. da Silva Filho *et al.*, *Adv.Mater.* **17**, 1072 (2005).
- 4) T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008).
- 5) T. Sato *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 152 (2008).