

密度汎関数法ソフトウェア

ADF:有機結晶中の正孔・電子移動度の理論計算

ADF (Amsterdam Density Functional software)は、密度汎関数法(DFT)に基づく量子化学計算ソフトウェアで、均一系・不均一系触媒から無機化学、重元素化学、生化学、各種分光学まで幅広い分野の研究に利用されています。ADFの特徴的な機能の一つにフラグメント解析があります。フラグメント解析では、定義したフラグメントの分子軌道を基底関数として用いることが可能で、ハミルトニアン of the 行列要素をこの分子軌道に基づいて表現することができます。特に、charge transfer integralと呼ばれるハミルトニアン of the 行列要素は有機結晶中のホッピング伝導における移動度の計算に必要なパラメータの一つです。ここでは、オリゴアセンの有機結晶を例に正孔・電子移動度の理論計算について紹介します^{1,2,3}。

■ホッピング伝導

常温での有機結晶中における正孔(電子)の移動メカニズムは、ホッピング伝導によって理解することができます。ホッピング伝導では、バンド伝導と異なり、隣り合う2分子間に局在したHOMO(LUMO)が正孔(電子)のパスになります。この場合、Marcus理論により、隣り合う2分子間の電荷移動確率 W は以下の式で表されます。

$$W = \frac{V^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T} \right) \quad (1)$$

ここで、 V は隣り合う2分子間の電荷カップリング行列要素、 λ は再配列エネルギー、 T は温度、 \hbar はプランク定数、 k_B はボルツマン定数です。電荷移動確率 W が分かると、各分子間のホッピングが独立な事象であると仮定して、以下の式より拡散係数 D を求めることができます。

$$D = \frac{1}{6} \sum_i r_i^2 W_i P_i \quad (2)$$

ここで、 i は隣り合う2分子間の組み合わせを区別するためのインデックスで(図1)、 r_i は2分子の重心間距離、 P_i は i 番目の分子間のホッピングが起こる確率で以下の式で定義されます。

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (3)$$

正孔(電子)移動度 μ は、Einsteinの関係より、拡散係数 D から e を電気素量とした以下の式で求められます。

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D \quad (4)$$

ADFでは、式(1)に表れる電荷カップリング行列要素 V と再配列エネルギー λ を求めることができます。特に、電荷カップリング行列要素 V の計算ではcharge transfer integralの値が必要になりますが、ADFではフラグメント解析を行うことによりcharge transfer integralの値を直接求めることができます。

■再配列エネルギー

オリゴアセン1分子の再配列エネルギー λ を考えます。再配列エネルギー λ は、図2に示すように、 E (neutral in neutral geometry), E^* (neutral in cation geometry), E_+ (cation in cation geometry), E_+^* (cation in neutral geometry)の4つのエネルギーを用いて以下の式で定義されます。

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = (E_+^* - E_+) + (E^* - E) \quad (5)$$

従って、 λ を求めるためには、中性およびカチオン状態の構造最適化計算(E と E_+ が求められます)と、それぞれの構造でさらにカチオンおよび中性状態のエネルギー計算(E^* と E_+^* が求められます)が必要になります。

表1にオリゴアセンの再配列エネルギーの実験値と計算値を示します。実験値と計算値は非常によく一致しており、再配列エネルギーが共役長に反比例して減少する傾向が再現されています。

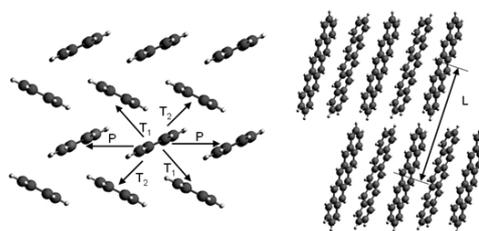


図1: ペンタセン結晶中の隣り合う2分子の組み合わせ T_1, T_2, P, L の4通りが考えられる

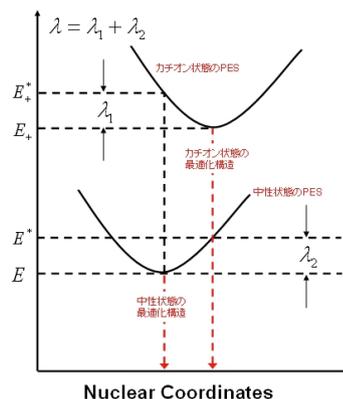


図2: 再配列エネルギーの定義



Scientific Computing & Modelling

■電荷カップリング行列要素

2分子間の電荷カップリング行列要素 V を考えます。電荷カップリング要素 V は、spatial overlap (S_{RP}), charge transfer integral (J_{RP}), site energies (H_{RR} , H_{PP})を用いて以下の式で表されます。

$$V = \frac{J_{RP} - S_{RP}(H_{RR} + H_{PP})/2}{1 - S_{RP}^2} \quad (6)$$

V の計算に必要な J_{RP} , S_{RP} , H_{RR} , H_{PP} は、2量体中の各分子をC1, C2として、

$$\begin{aligned} J_{RP} &= \langle \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C1}} | h_{\text{ks}} | \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C2}} \rangle \\ S_{RP} &= \langle \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C1}} | \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C2}} \rangle \\ H_{RR} &= \langle \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C1}} | h_{\text{ks}} | \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C1}} \rangle \\ H_{PP} &= \langle \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C2}} | h_{\text{ks}} | \varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C2}} \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

と表されます。ここで、 $\varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C1}}$ はフラグメント分子C1のHOMO、 $\varphi_{\text{HOMO}}^{\text{C2}}$ はフラグメント分子C2のHOMO、 h_{ks} は2量体のKohn-Sham/ハミルトニアンです。

ADFのフラグメント解析では全体の分子を以下の手順で計算しています。

1. 全体の分子をフラグメントに分割する(図3)
2. 各フラグメント分子を計算する
3. 2で求めたフラグメント分子の分子軌道を基底関数として用い、全体の分子を計算する。

上記3のSCF計算ではフラグメント分子軌道を基にしたハミルトニアンの行列要素と重なり行列を計算しており、



図3: ADF-GUIによるペンタセン2量体(T型)のフラグメントの設定

式(7)の行列要素を直接求めることができます。

ペンタセンの場合、電荷カップリング行列要素 V は、 T_1 , T_2 , P, L型の2量体に対してそれぞれ0.085 eV, -0.051 eV, 0.037 eV, 0.000 eVと計算されます。式(1)より V が大きいくほど2分子間の電荷移動確率が大きくなるため、ペンタセンの正孔移動度に最も大きく寄与するホッピング伝導のパスは T_1 型のものであることが分かります。

■拡散係数と移動度

再配列エネルギー λ と電荷カップリング行列要素 V が分かると式(1)~(4)より正孔の拡散係数と移動度が計算できます(表1)。ペンタセンの場合、正孔移動度 μ は $5.37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と計算され、薄膜で測定された実験値の $5-7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ によく対応します。一方、テトラセンでは計算値の $4.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ は実験値の $0.14-0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比べてずっと大きな値です。この不一致の原因としては、計算では欠陥のない単結晶を考えているのに対して、実験で用意されている結晶には欠陥があり移動度の理論上の最大値が得られていないことが指摘されています。欠陥のない単結晶を用意することで、テトラセンの移動度は約10倍向上することが期待できます。

今回紹介したように、ADFでは、結晶構造から取り出したすべての隣り合う2分子間のcharge transfer integralなどを計算することで、単結晶における物質本来の移動度を計算することができます。一方、実際の有機半導体デバイスでは非晶質の状態で用いられることが普通です。非晶質の場合は結晶と比べて隣り合う2分子の組み合わせが多くなり式(2)をそのままの形で用いることはできませんが、最近ではADFで求めた式(1)の電荷移動確率に従ってKinetic Monte Carloなどの手法で正孔(電子)の移動をシミュレーションすることも行われています*4。非晶質の移動度や欠陥が及ぼす移動度への影響など、理論計算でのアプローチがますます期待されています。

*1 K. Senthilkumar, et al., *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 9809.

*2 W. Q. Deng, et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8614.

*3 S. H. Wen, et al., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 8813.

*4 J. J. Kwiatkowski, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1852.

表1: オリゴアセンの再配列エネルギー、電荷カップリング行列要素、拡散係数、正孔移動度

	λ (eV)		V^b (eV)				D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	
	calc. ^a	exp.	T_1 型	T_2 型	P型	L型		calc.	exp.
ナフタレン	0.1901	n.a.	-0.008	-0.008	-0.035	0.000	0.0342	1.32	0.4-1
アントラセン	0.1431	0.1394	-0.023	-0.023	-0.044	0.000	0.0477	1.84	0.57-2.07
テトラセン	0.1129	0.1176	-0.023	0.070	-0.004	0.000	0.1096	4.24	0.14, 0.4
ペンタセン	0.0938	0.0992	0.085	-0.051	0.037	0.000	0.1387	5.37	3, 5-7

^aB3LYP/DZPLレベルで計算。 ^bPW91/TZ2Pレベルで計算。