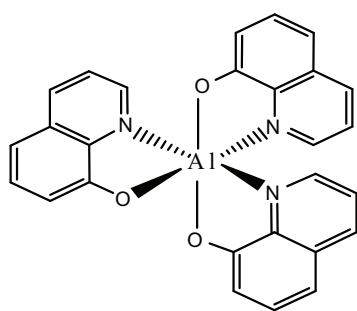
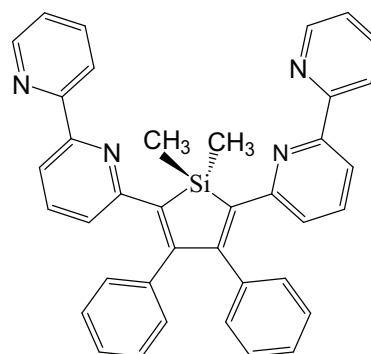


QM/MM 計算を用いた電子輸送材料の理論的研究

(¹ 阪府大院理、²RIMED、³JST-CREST)○太田健一¹、麻田俊雄^{1,2,3}、小関史朗^{1,2}

【序論】 有機 Electro Luminescence (EL) 素子は、有機薄膜の積層構造からなり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため、広く注目を集めてきた。これらの素子の電子輸送層、電子注入層および陰極にそれぞれ *mer*-tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (*mer*-Alq₃)、LiF、および Al が用いられてきた。しかしながら、寿命が短いという欠点が指摘されている。近年では、様々な電子輸送性の高い輸送分子が開発されている。本研究では、高い電子輸送性を示すと言われている 2,5-bis (bipyridyl) silole (silole) と Alq₃ を理論的に解析した。Quantum Mechanics / Molecular Mechanics (QM/MM) 法を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションにより電子輸送層および電子注入層の動的振る舞いを明らかにし、界面付近の幾何学的構造と電子状態および電子輸送効率の解析を行った。

*mer*-Alq₃

silole

【計算方法】 123 個の Alq₃ または silole からなる分子表面上に (LiF)₄ クラスターを配置して基本セルとした後、周期境界条件を課した積層モデルを作成した。このモデル構造を初期構造として、QM 領域には B3LYP/6-31G (d)、MM 領域には Amber99 力場を用い、MD シミュレーションを行った。長距離静電相互作用は Ewald 法で評価した。また、MD シミュレーションから得られた構造について、MP2/6-31G(d) 法で分子間相互作用および分子軌道エネルギーの解析を行った。さらに下記の Marcus 理論の式を用いて電荷移動速度を見積った[1]。

$$k_{et} = \frac{4\pi}{h} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}$$

 k_{et} : 電荷移動速度 λ : 再配置エネルギー t : 電荷移動積分

【結果と考察】 $\text{Alq}_3-(\text{LiF})_4$ に対する MD シミュレーションのトラジェクトリーを解析した結果、表面付近に存在する Alq_3 の酸素原子に結合した Li^+ が見つかった。この時の Alq_3 と Li^+ の結合エネルギーは 85.1 kcal/mol となり、孤立状態よりはるかに安定化している。一方、silole においては窒素原子が Li^+ と相互作用し、結合エネルギーは 58.8 kcal/mol であった。

一般に、電子輸送効率は電子注入障壁の高さが低いほど良いと考えられており、Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) のエネルギー準位が大きく影響する。孤立した Alq_3 の LUMO のエネルギーは 1.78 eV で、silole は 1.61 eV であり、孤立状態での電子注入障壁の高さは silole の方が低い値を示した。また、 Alq_3-Li^+ 複合体の LUMO のエネルギーは、孤立状態の時と比べて 2.1 eV 、 $\text{silole}-\text{Li}^+$ は 1.7 eV だけ高くなった。 Alq_3 は silole に比べると、LUMO のエネルギーは 0.4 eV 大きく上昇しているが、これは Alq_3-Li^+ の分子間相互作用が $\text{silole}-\text{Li}^+$ に比べて大きいことが関係していると考えられる。このことから、 Alq_3 および silole は LiF と相互作用することで電子注入障壁が高くなり、電子輸送効率は低下すると予測できる。また Marcus 理論を用いて解析した電荷移動速度も LiF との相互作用によって減少する傾向を示した。詳細は当日に発表する。

	LUMO (eV)	Binding Energy (kcal/mol)
Alq_3	1.78	
silole	1.61	
Alq_3-Li^+	3.90	85.1
$\text{silole}-\text{Li}^+$	3.36	58.8

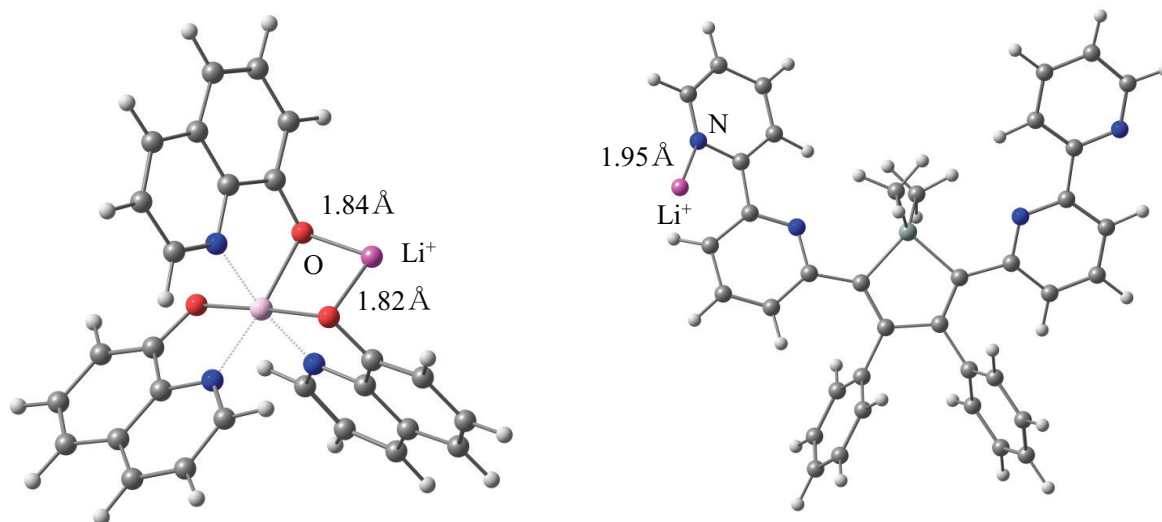


図 1. MP2/6-31G(d)法による Alq_3-Li^+ および $\text{silole}-\text{Li}^+$ の最適化構造

【参考文献】

- [1] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Brédas, Chem. Rev., **107**, 926-952, (2007).