

(¹ 阪府大院理、²RIMED) ○前田昂太郎¹、麻田俊雄^{1,2}、小関史朗^{1,2}

Theoretical study of electron mobility in amorphous phase of silole molecule

(Osaka Prefecture Univ.) Kotaro Maeda, Toshio Asada, Shiro Koseki

【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大型ディスプレイやスマートフォン、照明などに利用されている。これらの素子の電子輸送層に提案されている分子として、シロール分子がある。シロール分子とは、シクロペンタジエンの飽和炭素原子を Si 原子に置き換えた五員環からなる誘導体の総称である。電子輸送層の電子輸送効率が向上すれば、有機 EL ディスプレイの発光効率の向上につながる。シロール分子の一例として提案されている PyPySPyPy (図 1) は、優れた電子輸送効率と安定性を有することが報告されている。^{1,2} ここでは、QM/MM MD シミュレーションおよび Marcus 理論を用いて、PyPySPyPy のアモルファス相中における電子移動度の理論的解析を行ったので報告する。

【計算方法】 343 個の PyPySPyPy 分子を含む基本セルを作成し、周期境界条件を適用した力場の MD シミュレーションを実行しアモルファス状態のモデル系を作成した。(図 2)

PyPySPyPy には 2 つの安定な異性体が存在する。1 つは trans-cis-cis-trans(tcct)型で、もう 1 つは trans-cis-trans-trans(tctt)型である。モデル系はこれらの異性体のエネルギー差を考慮して、ボルツマン分布から、tcct264 個および tctt79 個を含むように作成した。

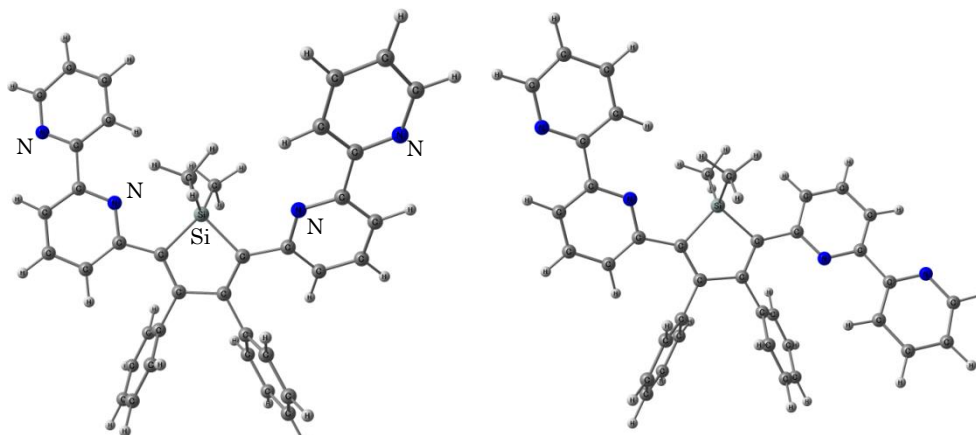


図 1 PyPySPyPy の構造異性体 (左)tcct 型、(右)tctt 型

続く QM/MM MD シミュレーションは、QM 領域に M06/6-31G、MM 領域に Amber99 力場を適用し、温度 300K のもと、10ps について実行した。得られた構造に対して、分子間相互作用と電荷移動積分の計算を行った。

電荷移動速度は次に示す Marcus の式を用いた。

$$k = \frac{2}{\hbar} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp\left\{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right\} \quad (1)$$

λ は再配置エネルギーで、電子が移動した際に生じる構造変形エネルギーを表しており、 t は電荷移動積分、 ΔG は自由エネルギー変化、 k_B はボルツマン定数、 \hbar はプランク定数、および T は温度である。³

【結果と考察】 QM/MM MD シミュレーションから得られたトラジェクトリーを解析した結果、最近接原子間距離が 5Å 以内に存在する分子が 14 個見つかった。この中で、分子間相互作用が -10.0kcal/mol 以下のものは 3 個存在した。(図 3) これらは主に π - π スタッキングおよび T 型の相互作用で説明することができる。

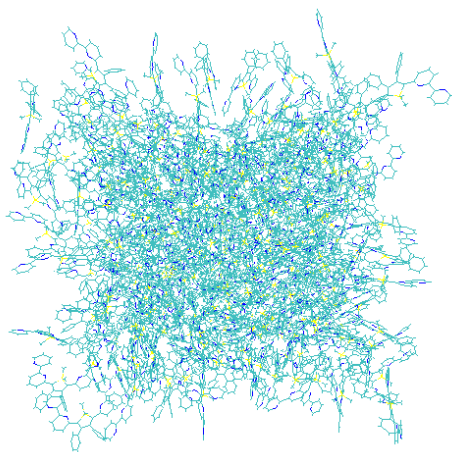


図 2 MD シミュレーションのスナップショット

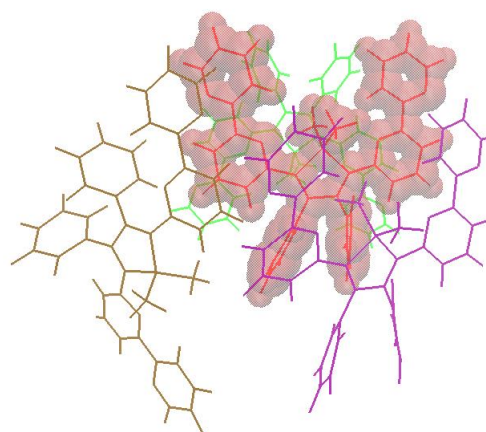


図 3 分子間相互作用が-10.0kcal/mol 以下をとる 3 個の分子

また、これらの分子間相互作用が大きい分子対について電荷移動積分を計算したところ、LUMO と LUMO の組み合わせ以外に、LUMO と LUMO+1 等、エネルギー準位が高い非占有軌道との組み合わせのほうが電子移動積分が大きく、電子移動に大きく寄与する可能性があるものが見つかった。

電子移動度の値は、式(1)で示したとおり、電荷移動積分の他に再配置エネルギーおよび自由エネルギー変化が含まれる。これらについても現在解析中であり、詳細は当日に発表する。

【参考文献】

1. H. J. Son, W. S. Han, K. R. Wee, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8964-8973
2. S. Yin, Y. Yin, Q. Li, *J. Phys. Chem.*, A 2006, 110, 7138-7143
3. E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho et al., *Chem. Rev.*, 2007 107 926.