多階層計算によるシクロパラフェニレン非晶薄膜の 凝集構造および電荷輸送解析

Analysis of aggregated structure and charge transport properties for amorphous cycloparaphenylene systems based on multiscale simulation ○澤田 彩日,久保 勝誠,茅原 栄一,山子 茂,梶 弘典(京大化研)

[°]Ayaka Sawada, Shosei Kubo, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago, Hironori Kaji (ICR, Kyoto Univ.) E-mail: kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

【緒言】[n]シクロパラフェニレン([n]CPP, n はフェニレン 環の数, Fig. 1)は、曲面状共役系を有するユニークな環状分 子であり、これまでサイズ選択的な合成が進められるとと もに、結晶構造解析、溶液中の光物性測定などがなされて きた[1-3]。また、その特異な分子構造から理論的にも興味深 く、量子化学計算を用いた CPP 孤立分子の電子状態やひず みエネルギーに関する検討がなされている[4]。一方,有機電 子材料としての応用例として、疎水基修飾した CPP 非晶系 の電子移動度^[5]が、また理論的には結晶系の正孔輸送特性 ⁶⁰が報告されているものの, CPP 非晶系の電荷輸送特性に

関する系統的な理解は十分でない。これまでに我々は、量子化学計算、分子動力学(MD)計算およ び動的 Monte Carlo (kMC)法を組み合わせた多階層電荷輸送シミュレーションを用いることによ り、特定の有機非晶系電荷輸送材料に対して実験的に得られた移動度を定量的に再現することに 成功している^[7]。本研究では、CPP 分子からなる非晶凝集系に対して多階層電荷輸送シミュレー ションを行い, CPP の環サイズや特異な分子構造が電荷輸送特性に与える影響について検討した。

【実験および考察】まず, 密度汎関数法(DFT, B3LYP/6-31G*)により孤立系における環サイズの異なる CPP 分子の 構造最適化を行った。得られた構造を初期構造とし, MD 計 算により4000分子からなる CPP の非晶凝集体を作製した。 この際,力場として一部修正した Dreiding 力場を用いた。 得られた非晶凝集体中の分子の相対配向を調べたところ, 環サイズおよび分子間距離に依存した配向秩序がみられ た。5-10 Å 程度の近接した分子間においては主に CPP の結

晶構造にみられる herring-bone 様の配置をとる一方, 分子 Fig. 2. Calculated hole mobility µ of [4], 間距離が 10 Å 以上の場合は環が横並びになる傾向が見ら [6], and [10]CPP as a function of square れた。さらに 25 Å 以上の長距離においては配向秩序がみら root of applied electric field, F^{1/2}.

れず、非晶状態にあることが示唆された。続いて、これら非晶凝集系に対し、量子化学計算を用 いて分子間の電荷移動積分および電荷移動に伴う再配列エネルギーを計算した。また、非晶中の 各分子に対し、周辺分子から受ける静電相互作用も考慮することにより電荷ホッピングサイトの エネルギーを求めた。これらの結果に基づき、Marcus 理論に従って電荷移動速度定数を算出し、 kMC 法による電荷輸送シミュレーションを行った。得られた正孔移動度を Fig. 2 に示す。CPP 環 サイズの増大に伴って移動度も増加する傾向がみられ、[10]CPP は[4]CPP よりも 1-2 桁程度高い 移動度を示した。また、電子輸送に関しても同様の傾向を示した。当日、さらに詳細を報告する。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 16H06352, 18H01962, 17H01231 の助成を受けた。また, 京大化研の スーパーコンピュータシステムを使用した。

[1] S. Yamago, et al., Chem. Rec. 14, 1528 (2014). [2] M. R. Golder and R. Jasti, Acc. Chem. Res. 48, 557 (2015). [3] K. Itami, et al., Nat. Rev. Mater. 1, 15002 (2016). [4] T. Iwamoto, et al., J. Am. Chem. Soc. 133, 8354 (2011). [5] E. Kayahara, et al., J. Am. Chem. Soc. 139, 18480 (2017). [6] J. B. Lin, et al., J. Am. Chem. Soc. DOI: 10.1021/jacs.8b10699 (2018). [7] S. Kubo and H. Kaji, Sci. Rep. 8, 13462 (2018).



Fig. 1. Chemical structures of [4], [6], and [10]CPP.

