

α -NPD의 dihedral coefficient 최적화

유동선, 이규현

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 관악구 관악로 1, 대한민국

E-mail: will1792@snu.ac.kr, khlee1992@snu.ac.kr

유기 반도체의 전하 이동 특성은 그 구조적 특성에 매우 민감하다. 따라서 재료의 특성을 정확히 예측하기 위해서는 정확하게 구조를 모델링할 필요가 있다. 본 연구에서는 OLED에 널리 쓰이는 α -NPD의 구조를 분자동역학을 통해 예측하기 위하여 OPLS-AA force field를 기반으로 하여 dihedral coefficient를 최적화하였다. DFT 계산을 기준으로 이를 근사하는 dihedral coefficient를 계산하였으며 α -NPD의 중앙에 위치한 biphenyl dihedral의 경우, $K_2 = 2.74$ kcal/mol, $K_4 = -0.12$ kcal/mol을 얻었다. 또한 이를 이용하여 melt-quench 방법을 통해 α -NPD의 비정질 구조를 모델링하였다. 계산으로 얻어진 밀도는 1.11 g/cm³이며 실험값은 1.12 g/cm³이다

INTRODUCTION

Organic light-emitting diode (OLED)는 flexible device에 활용할 수 있으며 대규모 공정이 용이하여 차세대 디스플레이 재료로 부상하고 있으며, OLED에 활용할 수 있는 다양한 재료에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 상대적으로 안정성이 높은 α -NPD는 OLED의 hole-injection layer[1], hole-transport layer[2-7], electron-blocking layer[8], blue-emitting layer[9,10], 그리고 mixed emitting layer의 host material[4,11-13]로 널리 사용되고 있다. Small molecule OLED는 대부분 비정질 구조이므로 자연스럽게 전하가 편재되어 있으며, 전하의 이동이 두 분자 사이의 hopping mechanism을 통해 이루어진다. 전하의 hopping 확률은 두 분자가 겹치는 정도에 의해 결정되므로, 재료의 전하 이동 특성은 그 구조적 특성에 매우 민감하다[14]. 최근 들어 재료의 구조적 특성의 중요성이 부각되면서 OLED에서 재료의 구조적 특성이 그 물성에 미치는 영향과, 이를 제어하려는 연구들이 진행되고 있다[15, 16]. 전하 이동도와 안정성 등 OLED 소자의 여러 가

지 중요한 물성들이 재료의 구조적 특성에 기인하기 때문에 재료 설계를 위해서는 효율적이고 정확하게 재료의 구조를 예측할 수 있어야 한다. 재료의 구조를 모델링할 수 있는 방법 중 가장 많이 쓰이는 방법은 분자동역학을 이용하는 것이다. 이를 위해서는 유기 분자를 올바르게 기술하는 적합한 force field parameter를 알아야 한다. Dihedral angle은 bond, angle 등에 비해 환경의 영향을 크게 받으며 분자의 모양과 packing을 좌우하므로 정확한 기술을 위해서는 해당 분자의 dihedral coefficient를 최적화하는 것이 좋다.

본 연구에서는 OPLS-AA force field를 기반으로 하여 α -NPD의 dihedral angle에 대한 force field parameter를 최적화하였다. Force field의 신뢰도는 melt-quench 방법을 사용하여 얻은 비정질 구조의 밀도를 실험값과 비교하여 확인하였다.

METHODS

Density functional theory(DFT)로 계산한 α -NPD의 dihedral energy profile을 기준으로 하여 OPLS-AA force field의 dihedral coefficient를 최적

화하였다. α -NPD 중앙에 위치한 biphenyl의 dihedral angle을 0° 에서부터 360° 까지 10° 간격으로 변화시켜 가면서 구조를 안정화하여 에너지를 구하였다. DFT로 계산할 때는 dihedral을 이루는 원자들의 위치를 고정했고, classical force field로 계산할 때는 dihedral angle을 고정했다. Force field를 이용한 계산에서는 해당 dihedral의 에너지를 빼고 계산했으므로, DFT 에너지와 force field로 계산한 에너지의 차를 dihedral energy라고 볼 수 있다. 따라서 dihedral coefficient를 구하기 위해 두 에너지의 차를 OPLS dihedral functional form에 맞추었다. OPLS의 dihedral functional form은 다음과 같다.

$$E_{\text{dihedrals}} = \frac{V_1}{2}[1 + \cos(\phi - \phi_0)] + \frac{V_2}{2}[1 + \cos 2(\phi - \phi_0)] + \frac{V_3}{2}[1 + \cos 3(\phi - \phi_0)] + \frac{V_4}{2}[1 + \cos 4(\phi - \phi_0)]$$

VASP code와 VASP에 implement된 vdW-DF2 functional을 적용하여 단분자의 구조를 최적화하고, EDISON Nanophysics의 LCAODFTLab을 이용하여 최적화된 구조의 에너지를 계산하였다. 이때 분자 주변에 충분한 여백을 두어 cell parameter는 $16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA} \times 26 \text{ \AA}$ 으로 하고 k-point는 gamma-only로 두었다. LCAODFTLab에서는 xc-functional로 Perdew-Burke-Ernzerhof GGA (GGA-PBE)를 사용하였다.

앞에서 얻은 force field parameter를 이용하여 α -NPD에 대한 melt-quench 시뮬레이션을 진행하였다. 분자동역학 계산은 LAMMPS code를 사용했으며 NPT ensemble을 적용했다. 낮은 밀도로 random하게 α -NPD molecule을 배치하고 700 K의 고온에서 2 ns 동안 equilibrate했다. 25 K씩 20 단계에 걸쳐 300 K까지 온도를 낮추었다. 이후 300 K에서 1 ns 동안 equilibrate하여 밀도를 계산했다.

RESULTS AND DISCUSSION

LCAODFTLab을 이용해 얻은 dihedral energy profile은 그림 1과 같다. biphenyl을 이루는 방향족 탄소의 p 오비탈 겹침이 약해지는 90° , 270° 에 큰 배리어가 나타나고 수소 사이에 반발력이 강해지는 0° , 180° 에서 작은 배리어가 나타난다. 큰 배리어는 6 kcal/mol 정도, 작은 배리어는 2 kcal/mol 정도로 나타났다. Dihedral energy를 제외해도 classical force field에서 수소 사이의 반발력은 L-J 퍼텐셜로 기술되기 때문에 0° 와 180° 의 배리어는 나타나지만, 90° 와 270° 의 배리어는 나타나지 않는다. 그림 2는 두 에너지 차이를 OPLS dihedral functional form에 맞추어 얻은 결과이다. 여기서 얻은 dihedral coefficient는 $K_2 = 2.84 \text{ kcal/mol}$, $K_4 = -0.12 \text{ kcal/mol}$ 이고, 맞춤의 질은 $R^2 = 0.9955$ 이다. K_1 , K_3 는 물리적 의미가 없기 때문에 0으로 두었다.

Dihedral coefficient를 적용하여 α -NPD에 대한 분자동역학으로 melt-quench 계산을 진행하여 얻은 밀도는 1.11 g/cm^3 이다. 비정질 박막 밀도 실험값이 1.12 g/cm^3 [17]이므로 오차는 1% 수준이다. 따라서 최적화된 force field가 비정질 α -NPD를 잘 기술한다고 생각된다.

CONCLUSION

본 연구에서는 DFT 및 분자동역학 계산을 이용하여 α -NPD의 force field의 dihedral coefficient를 최적화하였다. 최적화된 force field를 이용해 비정질 구조를 melt-quench 방법으로 시뮬레이션한 결과 밀도가 실험으로 얻은 결과와 합치함을 확인하였다. 본 결과를 적용하면 비정질 α -NPD의 구조적 특성과 이가 물성에 미치는 영향에 대한 심도 있는 연구가 가능할 것이다. 그러나 본 연구에서는 한 종류의 dihedral force field만 최적화하였으므로 보다 정확한 결과를 얻기 위해서는 다른 dihedral angle에 대한 최적화

도 뒷받침되어야 할 것이다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035302)

REFERENCES

[1] W. Gao and A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **94**, 360 (2003).
 [2] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
 [3] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thomson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
 [4] R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 888 (1999).
 [5] J.-W. Kang, D.-S. Lee, H.-D. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, Y.-S. Park, S.-H. Lee, K. Gob, J.-S. Lee, and J.-J. Kim, *Org. Electron.* **9**, 452 (2008).
 [6] K. S. Son, M. Yahiro, T. Imai, H. Yoshizaki, and C. Adachi, *Chem. Mater.* **20**, 4439 (2008).
 [7] Q. Wang, J. Ding, Z. Zhang, D. Ma, Y. Cheng, L. Wang, and F. Wang, *J. Appl. Phys.* **105**, 076101 (2009).
 [8] S. Lee, C.-H. Chung, and S. M. Cho, *Synth. Met.* **126**, 269 (2002).
 [9] Y. Kijima, A. Nobutoshi, and S. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **38**, 5274 (1999).
 [10] T. Tsuji, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3329 (2002).
 [11] K. O. Cheon and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1738 (2002).
 [12] M. Nakahara, M. Minagawa, T. Oyamada, T. Tadokoro, H. Sasabe, and C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **46**, L636 (2007).

[13] R. Meerheim, S. Schoolz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Waltzer, *J. Appl. Phys.* **107**, 113710 (2010)
 [14] T. Neumann, D. Danilov, C. Lennartz, W. Wenzel, *J. Comput. Chem.* **34**, 2716-2725 (2013)
 [15] S. Lie, C. Lee, C. Wang, J. Lee, C. Chen, J. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **474**, 207-211 (2009).
 [16] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187-19202 (2011)
 [17] A. Farahzadi, M. Beigmohamadi, P. Niyamakom, S. Kremers, N. Meyer, M. Heuken, M. Wuttig, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 6612-6617 (2010)

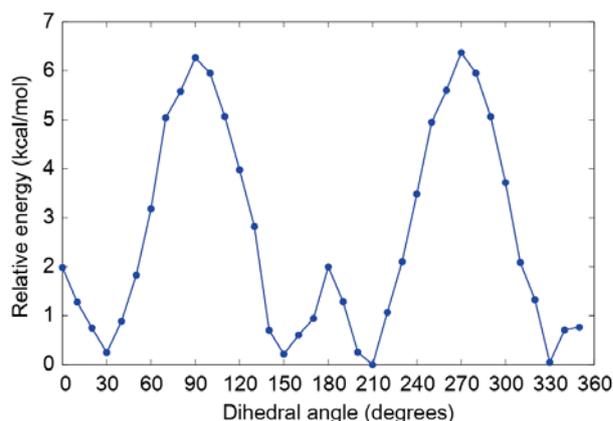


Fig. 51. biphenyl dihedral의 energy profile.

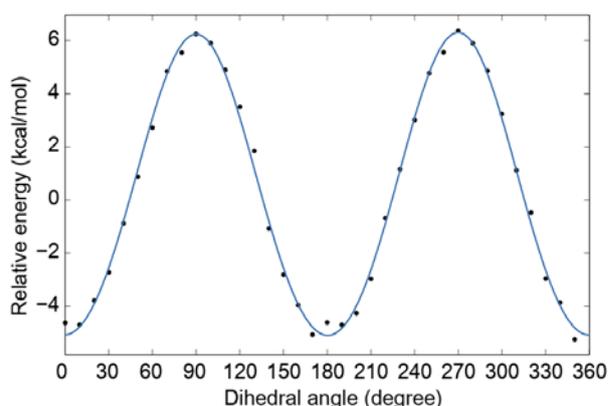


Fig. 2. Classical force field에서 biphenyl dihedral의 dihedral term(파란 선)과 DFT와 force field의 에너지 차이(까만 점)