

## 有機デバイスの基礎科学と高機能化

## Basic Science and Functionalization of Organic Devices

京都大学化学研究所 分子材料化学研究領域 梶 弘典

## 背景と目的

有機凝集系における電荷輸送特性を明らかにすることは、基礎科学の観点のみでなく、有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)などへの応用的観点からも重要である。我々はこれまで、量子化学計算による電荷移動特性の解析を行ってきた[1, 2]。本研究ではホスト材料として広く用いられる *N,N'*-dicarbazole-3,5-benzene (mCP, Fig. 1) について、MD 計算によって非晶モデル構造を構築した。このモデル構造に対して再配列エネルギーおよび電荷移動積分の計算を行い、Marcus 理論[3]に基づいた、二分子間の電荷移動速度定数 ( $k_{CT}$ ) の計算を行った。算出した  $k_{CT}$  を用いて、非晶構造中の有機分子の配置を頭わに考えた電荷輸送シミュレーションを行うことにより、非晶薄膜からなる有機 EL 素子の電荷輸送現象を、分子レベルから理解することを試みた。

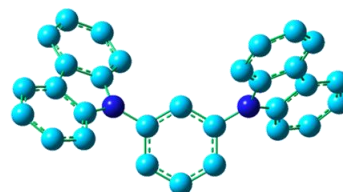


Figure 1. mCP の構造

## 実験

量子化学計算(B3LYP/6-31G(d))により mCP の中性、カチオン、アニオン状態について構造最適化を行い、得られた構造を用いて再配列エネルギーを計算した。また、非晶モデル構造の構築は以下の通り行った。立方体セル中に、10 分子または 100 分子の mCP をランダムに配置し、温度 598 K、密度  $0.1 \text{ g cm}^{-3}$  として初期構造を構築し、構造最適化を行った。次に、300 K、NPT 条件下で 300 ps の間 MD 計算を行い、非晶モデル構造とした。最終的なモデル構造の密度は 10、100 分子いずれの場合も  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  となった。MD 計算の力場は、量子化学計算で構造最適化計算を施した mCP の各結合距離が維持されるようパラメータを補正した Dreiding 力場を用いた。得られた構造に対し、隣接中心間距離が  $20 \text{ \AA}$  以内の分子ペアについて、拡張 Hückel 法により電荷移動積分を計算した。これら、再配列エネルギーおよび電荷移動積分の結果から、マーカス理論[3]に基づいて、正孔、電子に対する電荷移動速度定数  $k_{CT}^+$ 、 $k_{CT}^-$  を下記の式(1)に従い計算した。

$$k_{CT} = \frac{4\pi^2}{h} H_{AB}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $H_{AB}$  は電荷移動積分、 $\lambda$  は再配列エネルギーである。 $\pi$ 、 $h$ 、 $k_B$ 、 $T$  はそれぞれ円周率、プランク定数、ボルツマン定数、および、絶対温度である。次に、mCP 非晶薄膜に電界が印加された場合の電荷移動シミュレーションを行った。電界は、非晶モデル構造の a, b, あるいは c 軸方向に印加した。この際、電場が印加されるため、電荷移動前後の自由エネルギー変化  $\Delta G$  を考慮して  $k_{CT}$  を計算する必要がある。 $\Delta G$  は、電気素量  $q$ 、電場  $F$ 、電荷が二分子間を hopping 移動する距離  $\Delta x$  を用い、次式(2)から得られる。

$$\Delta G = qF\Delta x \quad (2)$$

得られた  $k_{CT}$  の重みに応じたホッピング先の選択確率に基づき、モンテカルロ法によりホッピング試行を決定した。電荷が対極(膜厚 100 nm)に移動するまでの過程をシミュレートし、移動度を計算した。電界強度は  $300 - 1000 \text{ V}^{1/2}\text{cm}^{-1/2}$ 、温度は 298 K とした。非晶構築計算には Amorphous cell および Forcite を用いた。再配列エネルギーおよび電荷移動積分の計算には Gaussian09 を用いた。電荷輸送シミュレーションには自作プログラムを用いた。

## 結果・考察

mCP の正孔輸送、電子輸送に対する再配列エネルギーは、それぞれ 0.07 eV、0.14 eV と計算された。この結果は、mCP が電子に比べ、正孔の輸送能に優れていることを示唆する。Fig. 2 には、セル中に 100 分子を配置(以降 mCP-100)、および、10 分子を配置(以降 mCP-10)し、MD 計算により構築した非晶構造を示す。Fig. 3 には、mCP-10、mCP-100 に対して隣接二分子間の電荷移動積分を計算した結果を示す。mCP-100 の結果は、mCP-10 の結果に比べて値に大きな変動が認められた。これは、分子数を増加させたことにより、隣接分子間配置の多様性が増大したことを反映していると考えられる。また、mCP-10 の場合、電子輸送に比べ正孔輸送に対する値がやや大きい一方で、mCP-100 の場合には逆に、正孔輸送に比べて電子輸送に対する値が大きいという結果が得られた。この要因については現在解析中であるが、Fig. 4 に示すように mCP の HOMO が分子全体に非局在化しているのに対して LUMO は両端の carbazole 基に強く局在化しており、隣接分子間配置の多様化に伴って carbazole 基が近接する相対的な分子配置が生じ、隣接分子間の LUMO の overlap が飛躍的に大きくなったものと考えられる。

以上の計算によって得られた再配列エネルギーおよび電荷移動積分の値を用い、モデル非晶構造の各軸方向に電界を印加した場合の移動度  $\mu$  を計算した。結果を Fig. 5 に示す。正孔に対する移動度と電子輸送に対する移動度の比は、mCP-10 では 4.9 - 90 倍、mCP-100 では 2.7-4.2 倍となり、mCP-10、mCP-100 いずれの場合においても正孔に対する移動度が電子輸送に対する移動度に比べやや高いという結果になった。後者の正孔輸送に対する電子輸送の比は、報告されている実測移動度の比[4-6]とほぼ同程度であった。また、mCP-10 に比べ、mCP-100 においては各軸方向における電荷移動度の差が小さく、本質的に等方的な非晶構

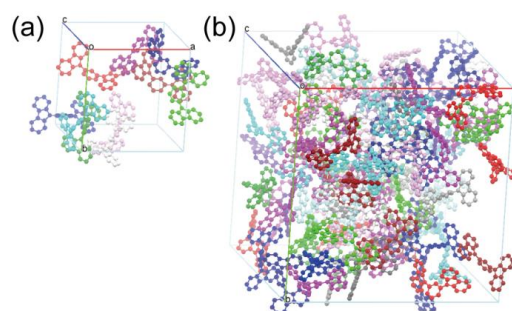


Figure 2. (a) mCP-10、(b) mCP-100 の構造。

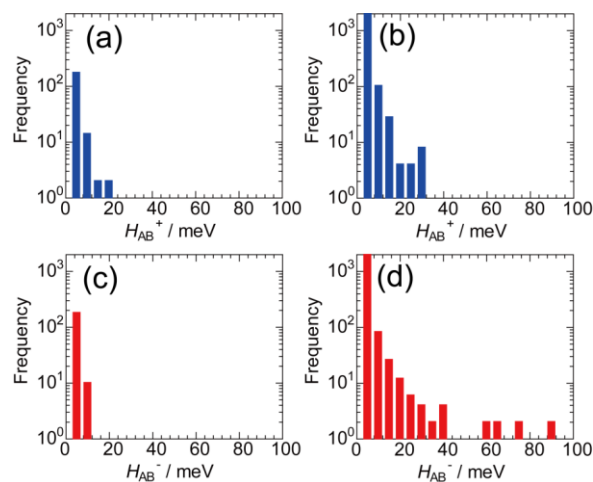


Figure 3. (a) 正孔(mCP-10)、(b) 正孔(mCP-100)、(c) 電子(mCP-10)、(d) 電子(mCP-100)に対する隣接二分子間の電荷移動積分の値。

造をより良く再現できていることがわかる。しかし、mCP-100 においても、正孔輸送に対する移動度は  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  オーダー、電子輸送に対しては、 $10^{-2} \text{--} 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  オーダーと、実測値 [4-6] に比べて 1-2 桁高い結果となった。また、シミュレーション結果は負の電界依存性を示しており、実測で観測される正の電界依存性と異なる。これらの要因に関しては現在検討中であるが、今回の計算においては、各分子に対する HOMO および LUMO のエネルギー分布、いわゆる diagonal disorder を考慮していない。現実をより正確に再現するためには、この diagonal disorder を考慮した計算を行う必要がある。

Fig. 6 には、mCP-100 を用いた 100 nm の薄膜に対する正孔および電子移動トラジェクトリを示す。電界印加方向のみならず、電界に垂直方向の成分を含めた複雑な経路を辿って対極に到達していることが目視できるが、印加電界強度の増大とともに電界印加方向のパスが有利となり、より効率的な経路を通っていることがわかる。

現在、Materials Studio のモジュールである Amorphous Cell、MS Forcite、CASTEP を活用し、本手法の非晶系への展開と有機デバイスにおける構造-物性相関の解明に取り組んでいる。また、GIPAW 法を用いた

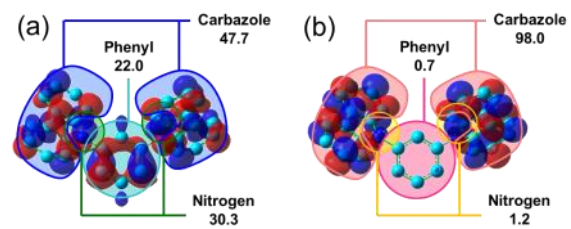


Figure 4. 拡張 Hückel 法により求めた mCP の HOMO および LUMO と、分子中の各セグメントの (a) HOMO および (b) LUMO への寄与。

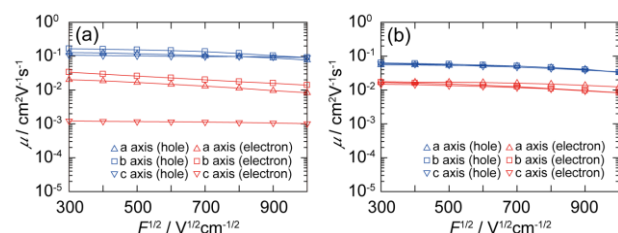


Figure 5. (a) mCP-10、(b) mCP-100 における電荷移動度の計算値 (青色: 正孔輸送、赤色: 電子輸送)。

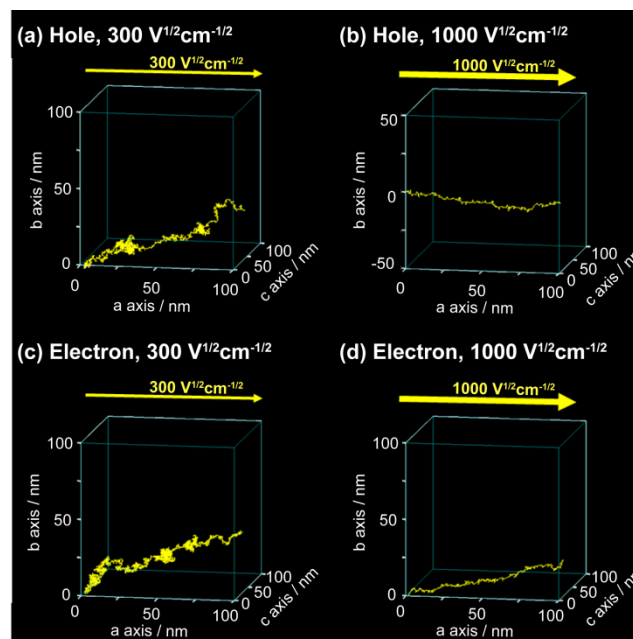


Figure 6. (a)  $300 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ 、(b)  $1000 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$  の電界印加条件下における mCP-100 に対する正孔移動過程 (トラジェクトリ)、および、(c)  $300 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ 、(d)  $1000 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$  の電界印加条件下における mCP-100 に対する電子移動過程。

計算も行った[7]。その研究により、有機 EL デバイスの中で有機材料はどのような構造をとっているのか、また、電荷輸送においてデバイス中で実際にどのようなことが起こっているのかを、分子・電子のレベルから明らかにしたいと考えている。

#### <謝辞>

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成された。また、計算時間の一部は京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムにより提供された。ここに感謝の意を記す。

#### 文 献

- [1] T. Yamada, F. Suzuki, A. Goto, T. Sato, K. Tanaka and H. Kaji, *Org. Electron.* **12** 169 (2011)
- [2] T. Yamada, T. Sato, K. Tanaka and H. Kaji, *Org. Electron.* **11** 255 (2010)
- [3] R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.* **811** 265 (1985)
- [4] M. F. Wu, S. J. Yeh, C. T. Chen, H. Murayama, T. Tsuboi, W. S. Li, I. Chao, S. W. Liu and J. K. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **17** 1887 (2007)
- [5] C. H. Hsiao, S. W. Liu, C. T. Chen and J. H. Lee, *Org. Electron.* **11** 1500 (2010)
- [6] T. Tsuboi, *J. Non-Cryst. Solids.* **356** 1919 (2010)

#### 発表論文

- [7] F. Suzuki, T. Fukushima, M. Fukuchi and H. Kaji, *Journal of Physical Chemistry C.* **117** 18809 (2013)

#### 参考論文

- [8] T. Asakura, K. Yazawa, K. Horiguchi, F. Suzuki, Y. Nishiyama, K. Nishimura and H. Kaji, *Biopolymers.* **101** 13 (2014)
- [9] T. Asakura, Y. Suzuki, K. Yazawa, A. Aoki, Y. Nishiyama, K. Nishimura, F. Suzuki and H. Kaji, *Macromolecules.* **46** 8046 (2013)