

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

はじめに

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、代表的な有機 EL 材料である *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di(m-tolyl)benzidine (TPD)や 4,4'-*N,N'*-dicarbazolylbiphenyl (CBP)に対し、その電荷移動特性を理解するために、量子化学計算による検討を行ってきた[1,2]。TPD の正孔移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであるのに対し、電子移動度はそれよりはるかに低い。一方、CBP の移動度は、正孔、電子とも、 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーである。図 1 に示すように、TPD と CBP が非常に類似した構造であるにもかかわらず、このような異なる電荷輸送特性を示す原因を、この量子化学計算から明らかにできる。今回、図 1 および図 2 に示した有機 EL 材料に対して、同様の検討を行った。

計算

図 1 および図 2 に示した分子それぞれの中性、カチオン、アニオン状態に対し、DFT 計算により構造最適化を行った。 α -HN-D2 はトルエン溶液から、 β -HN-D2 は α -ジクロロベンゼン溶液から作製した結晶であり、異なる結晶構造を有する。初期構造には、各結晶から抜き出した一分子を用いた。得られた最適化構造に対して、正孔輸送および電子輸送に対する再配列エネルギー λ^+ 、 λ^- を DFT 法により計算した。以上の計算では、汎関数として B3LYP を、基底関数には 6-31G(d)を用いた。なお、文献[1, 2]では拡張 Hückel 法により再配列エネルギーを計算したため、得られた値は、やや異なっている。また、拡張 Hückel 法により、各結晶から抜き出した近接二分子間における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[3,4]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}^- を下記の式にしたがい計算した。

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

ここで、 H_{AB} は電荷移動積分、 λ は再配列エネルギーである。本文中で、右肩に $^+$ があるものが正孔輸送に対するもの、右肩に $^-$ があるものが電子輸送に対するものである(すなわち、 H_{AB}^+ と λ^+ は正孔輸送に対する電荷移動積分と再配列エネルギー、 H_{AB}^- と λ^- には電子輸送に対する電荷移動積分と再配列エネルギーである)。 π 、 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。

以上の計算はすべて Gaussian 09 プログラムで行った。なお、ここでは、縮退の影響は考慮していない。

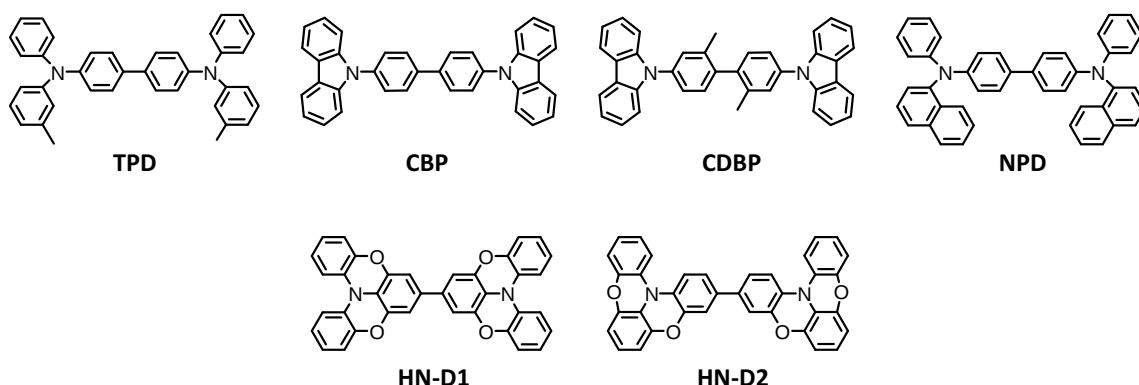


図 1. TPD, CBP, CDBP, NPD, HN-D1, HN-D2 の分子構造。

表 1 図 1 の材料に対する再配列エネルギー、電荷移動積分、電荷移動速度定数。

	λ^+/eV	λ^-/eV	$H_{AB}^+_{\text{max}}/\text{meV}$	$H_{AB}^-_{\text{max}}/\text{meV}$	$k_{CT}^+_{\text{max}}/\text{s}$	$k_{CT}^-_{\text{max}}/\text{s}$	$k_{CT}^+_{\text{max}}/k_{CT}^-_{\text{max}}$
TPD	0.26	0.56	6.7	0.94	1.1×10^{11}	8.0×10^7	1.3×10^3
CBP	0.14	0.38	3.8	4.8	1.7×10^{11}	1.7×10^{10}	11
CDBP	0.082	0.54	2.6	7.5	1.8×10^{11}	6.8×10^9	27
NPD	0.28	0.17	3.1	8.8	1.1×10^{11}	1.2×10^{12}	9.2×10^{-2}
HN-D1	0.15	0.47	84	8.6	7.4×10^{13}	1.9×10^{10}	4.0×10^3
α -HN-D2 (toluene)	0.15	0.41	77	6.5	6.2×10^{13}	2.0×10^{10}	3.1×10^3
β -HN-D2 (ODCB)	0.15	0.41	11	20	1.3×10^{12}	1.9×10^{11}	6.5

図 1 に示した材料に対する計算結果を表 1 に示す。 λ は値が小さいほど、また、 H_{AB} は値が大きいほど、 k_{CT} が大きくなる。すなわち、優れた電荷移動特性を示すことになる。 H_{AB} と k_{CT} に関しては、最大値を示す二分子間に対する値のみを示してある。

再配列エネルギー λ

λ^+ に関しては、TPD および NPD に対する値が大きく、CBP、HN-D1、HN-D2 がやや小さな値を持っており、CDBP に対する値が最も小さい。 λ^- に対しては、TPD および CDBP に対する値が大きい。CBP、HN-D1、HN-D2 がやや小さい値を持ち、NPD に対する値が特に小さい。これらの結果は、それぞれの分子に対するカチオン分子-中性分子間の構造の違い、および、アニオン分子-中性分子間の構造の違いを反映している。

電荷移動積分 H_{AB}

電荷移動積分は、フロンティア軌道の広がりおよびパッキング構造によって決定される。正孔輸送に対する値 $H_{AB}^+_{\text{max}}$ を見ると、TPD、CBP、CDBP、NPD と比べ、HN-D1、HN-D2 が一桁ほど大きな値を示している。 $H_{AB}^-_{\text{max}}$ に対しては、TPD に対する値は小さく、CBP、CDBP、NPD、HN-D1、 α -HN-D2 はその数倍以上の値を

示している。 β -HN-D2 は最大の値を示し、TPD の約 20 倍である。 α -HN-D2、 β -HN-D2 は、いずれも大きな $H_{AB}^{+}_{max}$ 、 $H_{AB}^{-}_{max}$ 値を示すが、 α -HN-D2 は $H_{AB}^{+}_{max}$ が大きい一方で、 β -HN-D2 は $H_{AB}^{-}_{max}$ 値が大きい。このように、材料が同じであるにもかかわらず電荷移動積分の値が異なっている原因は、各結晶におけるパッキング構造の違いにある。

電荷輸送速度定数 k_{CT}

以上の再配列エネルギーおよび電荷移動積分から、上記の式にしたがい電荷移動速度定数を計算した。その結果も表 1 にあわせて示してある。 $k_{CT}^{+}_{max}$ 、 $k_{CT}^{-}_{max}$ それぞれを見ると、 $k_{CT}^{+}_{max}$ に関しては、TPD、CBP、CDBP、NPD はほぼ同等の値を示しており、同程度の正孔輸送性を有すると示唆される。これらと比較し、HN-D1、HN-D2 は一桁から二桁高い値を示し、これらの材料の優れた正孔輸送性が期待される。 $k_{CT}^{-}_{max}$ に関しては、TPD が 8.0×10^7 という小さな値を示すのに対し、CBP、CDBP、HN-D1、 α -HN-D2 は二桁ほど高い値を示している。 β -HN-D2 は 10^{11} オーダー、NPD は 10^{12} オーダーと、さらに高い値を示しており、これらの材料が正孔のみならず電子も輸送する、バイポーラー性を有していることが示唆される。

それぞれの材料が正孔輸送性に優れるか電子輸送性に優れるかは、 $k_{CT}^{+}_{max}/k_{CT}^{-}_{max}$ の値から、より明確にわかる。 $k_{CT}^{+}_{max}/k_{CT}^{-}_{max} \gg 1$ の材料は正孔輸送性、 $k_{CT}^{+}_{max}/k_{CT}^{-}_{max} \ll 1$ の材料は電子輸送性、 $k_{CT}^{+}_{max}/k_{CT}^{-}_{max} \approx 1$ の材料はバイポーラー性を有するといえる。TPD が明らかに正孔輸送性であるのに対し、CBP、CDBP はバイポーラー性に近く、NPD に至っては電子輸送性であることを示唆する値が示されている。この電子輸送性は、ナフチル基に由来する。その結果を鑑み、現在、図 3 に示す各種 TNB に対する計算も進めている。

HN-D1 は正孔輸送性であるが、HN-D2 に対する結果を見ると、正孔輸送性であったり(α -HN-D2)、バイポーラー性であったり(β -HN-D2)と、その電荷輸送特性が変わっている。このことは、分子間パッキング構造の重要性を示すものである。

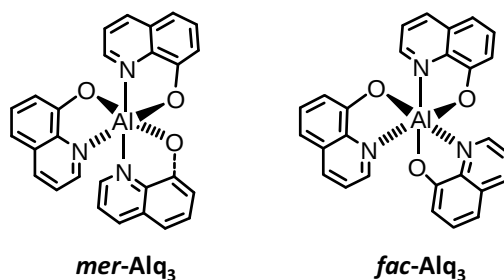


図 2. mer-Alq₃ および fac-Alq₃ の分子構造。

表 2 図 2 の材料に対する再配列エネルギー、電荷移動積分、電荷移動速度定数。

	λ^{+}/eV	λ^{-}/eV	$H_{AB}^{+}_{max}/\text{meV}$	$H_{AB}^{-}_{max}/\text{meV}$	$k_{CT}^{+}_{max}/\text{s}$	$k_{CT}^{-}_{max}/\text{s}$	$k_{CT}^{+}_{max}/k_{CT}^{-}_{max}$
mer-Alq ₃ (α -crystalline form)	0.23	0.27	4.8	20	8.7×10^{10}	9.4×10^{11}	9.2×10^{-2}
fac-Alq ₃ (δ -crystalline form)	0.10	0.13	24	31	1.0×10^{13}	1.1×10^{13}	9.3×10^{-1}

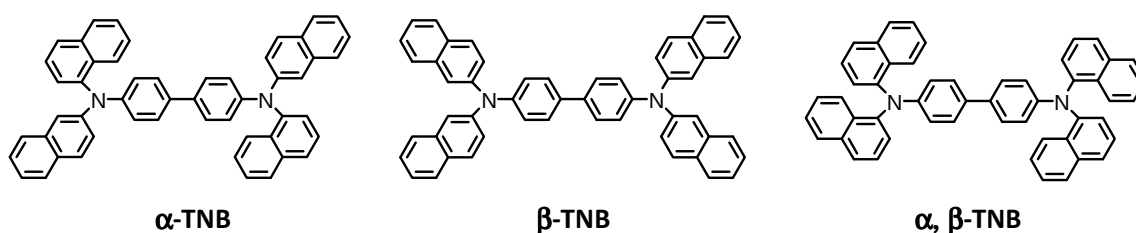


図 3. α -TNB, β -TNB, α, β -TNB の分子構造。

電子輸送性材料 Alq₃

表 2 には、図 2 に示す *mer*-Alq₃ および *fac*-Alq₃ に対する結果を示す。*mer*-Alq₃ は、meridional 体からなる α 型 Alq₃ 結晶に対する計算結果である。また、*fac*-Alq₃ は、facial 体からなる δ 型 Alq₃ 結晶に対する計算結果である。再配列エネルギー λ^+ 、 λ^- に関しては、facial 体である Alq₃ に対する値が、meridional 体と比べ相対的に小さい。また、 $H_{AB}^+_{\max}$ 、 $H_{AB}^-_{\max}$ では、フロンティア軌道と分子間パッキングを反映して、facial 体の方が大きな値を示している。すなわち、*fac*-Alq₃ が、正孔および電子両方の輸送特性に優れていることが、この計算から示唆される。実際、 $k_{CT}^+_{\max}$ 、 $k_{CT}^-_{\max}$ を見ると、いずれに対しても δ -Alq₃ に対する値が大きい。さらに、 $k_{CT}^+_{\max}/k_{CT}^-_{\max}$ の値からもわかるように、*fac*-Alq₃ はバイポーラー材料として高い性能を示すと期待される。しかし、Alq₃ の facial 体は溶液および気相状態では不安定であり、meridional 体へと変化してしまうため、現状ではその特性を発現させることが困難である。我々は現在、上記の計算結果に基づき、優れたバイポーラー特性が期待できる、安定な facial 体を有する Alq₃ の合成に取り組んでいる。

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。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

HN-D1、HN-D2 の合成および HN-D1、HN-D2、CBP、CDBP、NPD、TNB の結晶構造解析は、京都大学化学研究所の西村秀隆氏、若宮淳志准教授、村田靖次郎教授により行われました。ここに感謝の意を表します。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ものです。

文献

- [1] T. Yamada, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, *Org. Electron.* 11 (2010) 255.
- [2] T. Yamada, F. Suzuki, A. Goto, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, *Org. Electron.* 12 (2011) 169.
- [3] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966.
- [4] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.