

大規模量子化学計算を用いた高分子青色発光材料の劣化要因に関する研究

○山下 格¹, 芹澤和実¹, 大沼宏彰¹, 鈴木 愛², 坪井秀行¹, 遠藤 明¹, 畠山 望¹, 高羽洋充¹, 久保百司¹, 宮本 明^{1,2}

¹ 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

² 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

【緒言】 Poly-(9,9'-dioctylfluorene)(PDOF)は、高分子の青色発光材料であり、そのキャリア移動度の高さと加工性の良さから、有機エレクトロルミネッセンスデバイスの発光層材料として注目されている。PDOFの最大の問題点として、デバイスの使用に伴う発光波長の長波長化が挙げられる。この要因としてこれまで、ポリマー鎖同士の相互作用によるエキシマ効果¹⁾と、フルオレンの酸化によるケト効果²⁾の2つが考えられてきたが、その詳細は未解明である。そこで本研究では、エキシマ効果、ケト効果のそれぞれを考慮可能な大規模モデルを構築し、量子化学計算により、ケト、エキシマ効果のそれぞれの寄与を調べた。

【方法】モデルの作成には、分子動力学計算プログラムNEW-RYUDOを用いた。作成したモデルの電子状態解析には、当研究室で開発したTight-binding量子化学計算プログラムNew-Colorsを用いた。

【結果】DOFモノマー10個からなるPDOF鎖を構築した。このPDOF鎖を16本含むモデルをNEW-RYUDOを用いて構築した。電子状態に強く寄与しないオクチル基は、水素に置換した。鎖が一直線に配向した直線モデルと、鎖がねじれて配置しているねじれモデルの2つのモデルを作成した(図1)。このねじれモデルでは、芳香環と芳香環の間の距離が4 Å以下のペアが存在した。4 Å以下に近接した芳香環ペアの間では、エキシマ効果が起こることが示唆されている¹⁾。そこで、直線、ねじれモデルの両モデルに対し、量子化学計算を行い、電子状態の解析を行った。図2に各モデルの部分状態密度(PDOS)を示す。図2(a), (b)より、直線、ねじれモデルのPDOSはほぼ同様であることが分かる。このことから、鎖間の相互作用の違いでは、電子状態に大きな差が生じないことが示唆された。

次に、ねじれモデル中のフルオレンを1つ酸化させたモデルを作成し、これについて電子状態の解析を行った。図2(c)に酸化モデルでのPDOSを示す。酸化によって、O 2p軌道に由来する局在化準位が伝導帯の下端側に形成され、バンドギャップの大幅な低下が見られた。このエネルギー準位における分子軌道を図3に示す。酸化した箇所において、非常に局在化した分子軌道が存在することが分かる。これらのことから、この酸化準位は電子のトラップ準位としてはたつき、発光波長の長波長化を起こすことが示唆された。

以上の結果より、発光波長長波長化には、鎖間の相互作用よりも、酸化によって生じた局在化準位の寄与が大きいことが示唆された。

1) S. Tretiak *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7029 (2000)

2) E. Zojer *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6794 (2002)

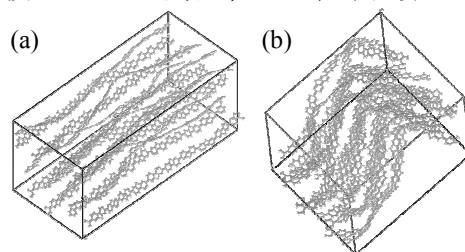


図1 PDOFモデル (a)直線 (b)ねじれ

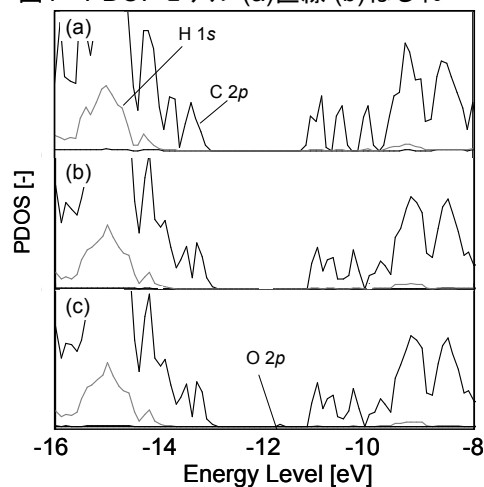


図2 各モデルのPDOS (a)直線モデル, (b)ねじれモデル (c)酸化ねじれモデル

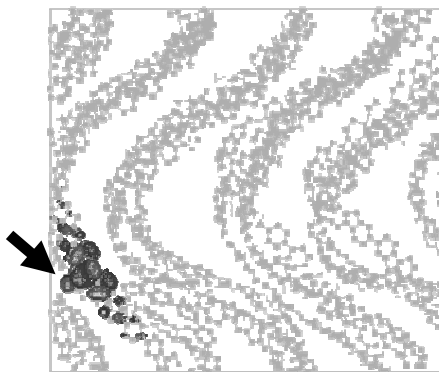


図3 ねじれモデルの酸素劣化準位 (矢印は酸素の位置を示す)