

有機材料の発光特性シミュレーション

プロジェクト責任者

善甫康成、住友化学株式会社 筑波研究所

著者

善甫康成、秋野喜彦、石田雅也、石飛昌光、栗田靖之、住友化学株式会社 筑波研究所
新宮哲、西川憲明、独立行政法人 海洋研究開発機構

抄録

高分子 LED をはじめとする表示関連材料では、材料の発光吸収スペクトルが主要な特性である。これを予測する解析手法として時間依存密度汎関数法に注目しており、この手法を積極的に用いて材料設計に役立ててきた。特に我々は基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いている。比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度が全時間ステップ数によるという特徴がある。2005-2006 年度に地球シミュレータにて得られた成果として、この手法を有限温度での発光スペクトル解析および発光部周辺の電子状態の解析に適用した結果について報告する。

キーワード：有機 LED、高分子 LED 材料、光学スペクトル、時間依存密度汎関数法

1. はじめに

最近の IT 関連材料の技術革新は非常に早い。インターネットの普及に伴い、PC はもとより携帯電話やテレビなど、通信技術と表示装置の発達には目覚ましいものがある。それに伴い、多くの発光材料が開発されていることは、特に注目すべきものである。我々が注目している高分子 LED (Light Emitting Diode) は、次世代の表示あるいは照明用途として期待が寄せられている。自発光であることから広い視野が得られること、構造が Fig.1 に示すように、陰極と陽極の間に高分子を用いた発光層を挟んだ単純な構造をしていることから、かなり薄い表示装置として仕上げることも可能である。さらに高分子材料であることからフレキシブルディスプレイに用いることも期待されている。また、エネルギーの利

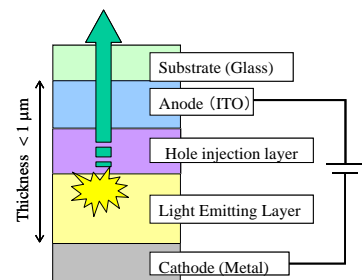


Fig.1 高分子 LED の構造

用効率が高く省エネであることも大きな特徴である。

最近の計算機およびその利用技術の急速な進歩により、発光材料の光学特性に関する計算技術として、比較的良好な精度を維持しつつ高速に計算を進めることができる密度汎関数法 (Density Functional Theory : DFT) の利用が挙げられる。この密度汎関数法は、比較的大きな分子等の解析においても実績を挙げてきており、最近の代表的な量子化学計算プログラムの中にも、この方法に関連した幾つかの手法が導入されている。特に最近、注目されているものが、時間依存密度汎関数法 (Time Dependent Density Functional Theory : TDDFT) と呼ばれる手法である^[2,3]。密度汎関数法は基底状態の理論であるため、発光に重要な励起状態を完璧に記述するものではないが、それをある程度解決するものとして期待されている手法である。我々も高分子LED等の発光材料に関連し、数年前よりこの手法を利用し研究を進めている。

2. 光学特性の算出

材料解析には密度汎関数法が多用されているが、基底状態を基にしているため励起状態を記述するには不十分である。そこで、電子状態を時間依存させることにより励起状態を表す時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いる^[2]。この手法は、ポテンシャル部分が時間に依存する場合、例えば時間によって変動する動的な電場や磁場中での電子の振舞いや、断熱近似が成り立たないような化学反応を扱う場合などに利用される。これらの現象解析においては、励起状態を扱う必要があるが、これまでの計算例などから経験的に、このような励起状態をTDDFTは良く記述できていることが分かってきた。

我々がこのTDDFTを利用するために用いたのは、基底を用いず実空間・実時間を用いる解析手法である^[3]。これはプログラムが簡便になることと直感的に理解できるという利点があるからである。また、実時間を用いているため、計算する全時間ステップがそのまま精度につながる。もちろん計算には多くの計算資源を必要とするが、これは最近の計算機の進歩に合致した方法といえる^[4]。

計算では、用いる実空間を等間隔のメッシュに細分し、各メッシュにおける波動関数を直接に扱う。従って、全空間メッシュ数が、計算精度に直結する。実際の計算では、等間隔メッシュ $\alpha \sim 0.3 \text{ \AA}$ 程度を用いた。このメッシュサイズにより、炭化水素系の全エネルギーにおいては $\sim 0.1\text{eV}$ の精度が得られる。次に、この最適化された電子状態に外部から摂動を加え、それに伴う波動関数の時間発展を追跡する。時間依存の双極子モーメント $\mu(t)$ を Fourier 変換することにより動的な分極率 $\alpha(\omega)$ を求め、光学的な応答とし

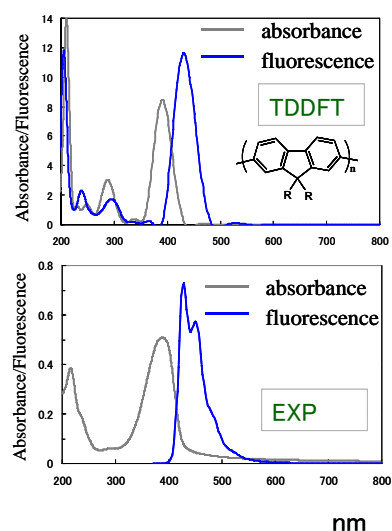


Fig. 2. フルオレンでの光学特性の計算値 (上) と実験値 (下)

て強度関数 $S(\omega)$ を求める。

解析の典型的な例として、青色の高分子LED材料として良く知られている 9,9-ジアルキルフルオレンについてTDDFTを用い吸収・発光スペクトルを求めた結果をFig.2 に示す。得られたスペクトル形状およびピーク位置を実験結果と比較してみると、非常によく一致していることが分かる。特に吸収ピークについては 390nm付近のピーク波長が実験と計算でほぼ一致しておりTDDFTによる計算の効果が得られているものと思われる。一方、実験では発光スペクトルに 450nm付近サブピークを持っており、この計算では現れていないが、420nm付近の主ピークでは計算および実測ともほぼ一致していることがわかる^[5,6]。

3. 手法の特徴と ES での効果

我々の TDDFT プログラムは 2 つの部分からなる。電子状態計算部および双極子モーメントの時間変化を求めるための時間発展部である。これらはそれぞれに並列計算を MPI およびノード内でのマルチタスクを用いて実行するように最適化を行った。電子状態計算部は基底状態を求めるための計算で、ある分子構造に対して初期に 1 度計算を行う。時間発展部は電子状態計算部で得られた基底状態について外部刺激を与え、その応答を双極子モーメントの変化として時間発展させるものである。また、実空間解析であることから並列化が容易であることも特徴としてあげられる。Fig. 3 に、上述の典型的な青色高分子材料の解析に用いる分子サイズとしてフルオレン 6 量体を用いて、電子状態計算 (RS) および時間発展 (RT) での速度実測を行った結果を示す。243 ノードの場合、RS にてベクトル化率 99.07%、並列化率 99.98%、7.89 TFLOPS、RT にてベクトル化率 99.27%、並列化率 99.99%、7.70 TFLOPS の処理速度が得られた。

上記最適化及び並列化により、 $\sim 0.1 \text{ \AA}$ メッシュサイズでの計算を実施することが可能となった。これにより、従来用いていた 0.3 \AA のメッシュサイズと比較して、炭化水素系において、発光スペクトルの精度が $\sim 0.03 \text{ eV}$ に上がり、スペクトルの予測性を向上することが可能となった。

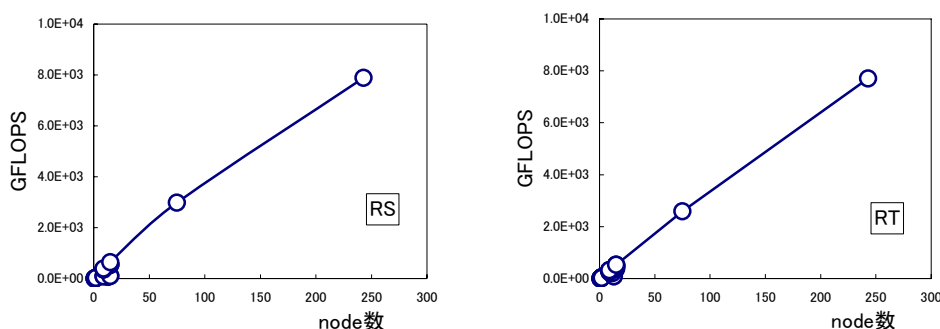
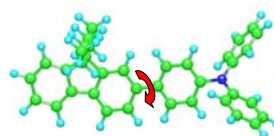


Fig. 3. 電子状態計算部 (RS) および時間発展部 (RT) における処理速度

4. 計算結果のまとめ

(1) 熱運動を考慮した発光スペクトル解析

高分子LED材料として典型的な青色材料であるフルオレンとアミンについて、系統的なスペクトル解析を行った。ホールを供給する役割を果たすアミン周辺の構造が発光吸収スペクトルを求めるために重要であるといわれている。そこで、アミン発光部周辺での構造とスペクトルの関係について、特に有限温度での発光スペクトルを解析した。手順は以下の通りである。



- ・フルオレンーアミンのモデルでの励起状態での最適化を行う。
- ・フルオレンーアミン間の回転により各角度でのスペクトルを求める。
- ・各回転角での全エネルギーを求め、最安定点を基準とし室温でのBoltzman分布をもとに各角度のスペクトルに重みを付けて加える。

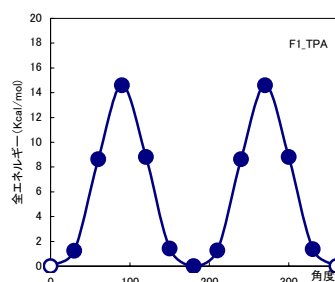


Fig. 4 9,9-dipropyl-fluorene と triphenylamine の二面角。励起状態では 0° 付近 (○) が安定構造である。(上)とその回転障壁(下)

以上の手順を3種類のアミンについて適用した。

その結果得られた発光スペクトル特性は、実験結果と辻褃が合う結果が得られたことから、スペクトルおよび強度とも十分に予測に使えるものと判断できる。

Fig.4は、9,9-dipropyl-fluoreneとtriphenylamine (TPA) について、二面角を変え最安定点を基準にとり全エネルギーを計算したものである。励起状態の安定構造である 0° 付近では、波動関数の共役が非局在化し、発光強度は強くなる。一方、隣接するベンゼン環が垂直になる 90° 付近ではエネルギー障壁が高く、ピークは短波長化するが有限温度でのスペクトルへの寄与は少なくなる。アミンについては、上記TPAの他、phenyldiamine (PDA)、triphenyldiamine (TPD)、計3種類のアミンについて、スペクトルを同様に計算し比較した。(Fig. 5参照) アミン構造と電子状態の関連については今後詳細に検討を進める必要があるが、アミンの違いによるスペクトルの違いが明確に分かる。

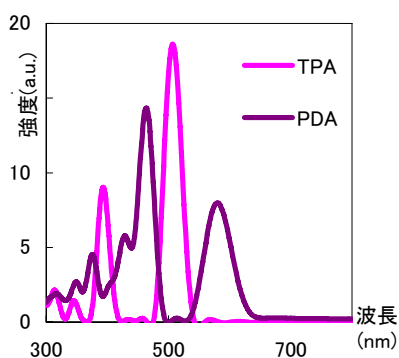


Fig. 5 アミン構造のよるスペクトルの違い

(2) アミン周辺の電子状態

前述したように、アミン周辺の発光部が極めて重要であることから、その電子状態について詳細に解析した。フルオレン、及びフルオレンーアミンから構成される化合物における状態密度を表したものが Fig.6 である。特に高分子としての特徴が現れるよう分子鎖を

フルオレン相当の長さとして 21 量体分をとることとした。分子鎖中央のフルオレンについて代表的なアミンである TPA、TPD、PDA と置き換え電子状態を比較した。アミンはホール供給を行うことが知られているが、解析結果も同様である。伝導帯付近の状態は、いずれの場合においても大きな差は無い。価電子帯付近では、アミンによる状態がバンドギャップ内に見られる。またアミン種により異なる様子が確認された。計算する系をかなり大きくすることにより確認される結果であり、数量体の小さい系の解析のみでは判断しにくい。高分子の有限鎖長モデルによる計算ではあるが、半導体としての解析が十分に行える結果であり、今後の材料設計においては、このような大規模計算が重要な手段となると思われ、注力していく予定である。

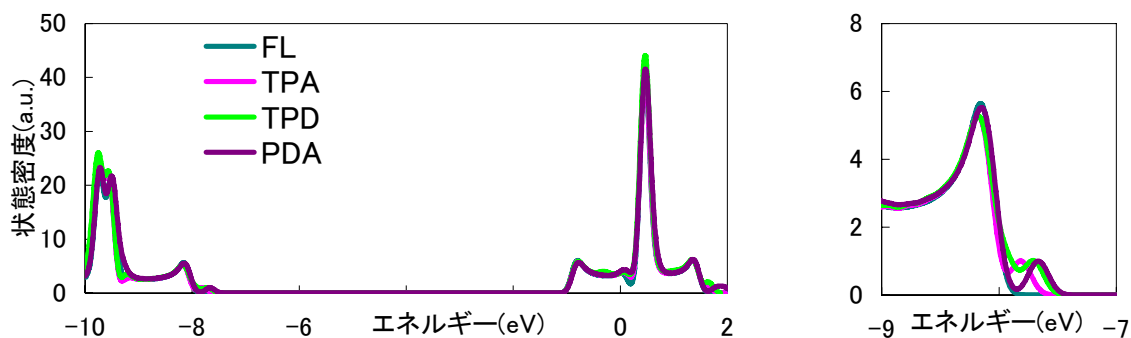


Fig.6 アミンの違いによる状態密度の変化 (右は価電子帯付近を拡大)

このように、TDDFT 解析を行うことにより、分子構造から、発光材料として特に重要な発光スペクトルという光学特性を予測することができる。有限温度でのスペクトルが予測可能になり、さらに大規模系にて詳細な電子状態解析をすることによる発光部周辺の状態密度に関する知見が得られるようになった。従って、必要な光学特性に合わせ、分子構造を変えることによる設計も可能になるものと思われる。

5. まとめ

この報告では、2005 年度¹⁾から 2006 年度にかけて実施した有機発光材料の光学特性について、TDDFTを用いた実空間・実時間の計算結果について報告した。TDDFTは励起状態をある程度記述することができるため、発光材料の解析に最適であり、特徴として比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度がステップ数によるため必要な精度に合わせ必要なだけ求めることができる点があげられる。また、一度の計算により任意のエネルギー領域における吸収・発光スペクトルや誘電関数を算出することが出来るので、更に都合がよい。もちろん十分な計算資源があることが前提であり、地球シミュレータの利用はまさに最適である。

なお、当初 3 年計画で材料開発の実務への適用を立案したが、先端大型研究施設戦略活用プログラムが次期プログラムへと発展的に解消したため、燐光材料への適用などについては、基礎的な検討を行う準備段階までに留まるが、平成 18 年度の成果を有効に活用し、今後の材料開発をはかる予定である。

参考文献

- [1] 平成 17 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書、地球シミュレータ戦略活用プログラム P.11, (2006)
- [2] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997(1984)
- [3] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. **B54**, 4484(1996)
- [4] J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. **B50**, 11355(1994)
- [5] N. Akino and Y. Zempo, MRS Proceedings **846**, DD2.3(2005)
- [6] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, E. P. Woo and W. W. Wu, Appl. Phys. Lett. **75**, 3270(1990)

外部発表等

- 特許出願、 間接関連特許 15 件
- 外部発表、 住友化学 2006-I(技術誌)、P53
IDW2006 (2006 年 12 月)、
- 招待講演、 理研シンポジウム (2006 年 9 月)
ウィーン大シンポジウム (2007 年 6 月)