

## ホール輸送材料における振電相互作用と多体効果

三村 貴信<sup>1</sup>、佐藤 徹<sup>1,2</sup>、田中 一義<sup>1</sup>、梶 弘典<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

<sup>2</sup> 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

<sup>3</sup> 京都大学化学研究所 (〒 611-0011 京都市宇治市五ヶ庄京都大学)

### 【緒言】

有機 EL 素子はホール輸送層、発光層、電子輸送層などの複数の層で構成されており、高い効率を得るためには各層においてエネルギー散逸を抑制する必要がある。キャリア輸送層では分子がキャリアを獲得した際に生じる分子の振動とキャリアとの相互作用（振電相互作用）によってエネルギーが散逸する。このためエネルギー散逸を低減するためには振電相互作用の抑制が不可欠となる。振電相互作用の大きさは振電相互作用定数 (VCC) で評価され、基準座標  $\alpha$  に関する VCC は

$$V_\alpha = \int \Delta\rho(\mathbf{r})v_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1)$$

と表される<sup>[1]</sup>。ただし  $\Delta\rho$  はカチオン状態と中性状態との差電子密度、 $v_\alpha$  は核-電子ポテンシャルの基準座標  $\alpha$  に関する導関数を表す。これまでの研究で  $\Delta\rho$  が原子上に局在する場合に VCC が小さくなることが分かっている<sup>[2]</sup>。以前の研究<sup>[2]</sup> によってホール輸送材料として知られる N,N'-diphenyl-N,N'-di(*m*-tolyl)benzidine(TPD) の振電相互作用は小さいことが分かった。その理由は、(1) 差電子密度が窒素原子上に局在しており、かつ、(2) ビフェニレン上の差電子密度が小さくキノイド変形モードとの相互作用が小さいからである。ビフェニレン上の差電子密度の分布はフロンティア電子密度とは異なる。この理由について、以前の研究<sup>[3]</sup> では Hubbard モデルを用いて、多体効果が TPD の差電子密度に影響を与えていることを定性的に議論した。

本研究ではこのモデルを TPD および類似の骨格をもつ 2,7-bis(phenyl-*m*-tolylamino)fluorene(TPF)、4,4'-di(N-carbazolyl)biphenyl(CBP)、1,4-bis(phenyl-*m*-tolylamino)benzene (TTP)、そして N,N'-diphenyl-N,N'-bis(*m*-tolyl)[terphenyl]-4,4'-diamine (3P-TPD) に対して適用し差電子密度と分子構造との関係を定量的に検討した。

### 【方法】

Hubbard モデルの Hamiltonian は下式で与えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \varepsilon_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i \neq j} \beta_{i,j} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i U_i a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow}, \quad (2)$$

ここで  $\varepsilon_i$  はフラグメント  $i$  の SOMO の軌道準位、 $a_{i\sigma}^\dagger (a_{i\sigma})$  はサイト  $i$  にスピン  $\sigma$  をもつ電子の生成 (消滅) 演算子、 $\beta_{i,j}$  はサイト  $i, j$  間の共鳴積分、 $U_i$  はサイト  $i$  におけるオンサイトクーロン反発を表す。ただし本研究に用いた分子は全て二重回転軸をもつため、 $\beta_{A1,B} = \beta_{B,A2} = \beta$ 、 $\varepsilon_{A1} = \varepsilon_{A2} = \varepsilon_A$ 、 $U_{A1} = U_{A2} = U_A$  とした。このハミルトニアンを用いるとフラグメント B 上の差電子密度  $\Delta\rho^B$  は下式で求められる。

$$\Delta\rho^B = \frac{\Delta\varepsilon + \Delta U - \sqrt{(\Delta\varepsilon + \Delta U)^2 + 8\beta^2}}{2\sqrt{(\Delta\varepsilon + \Delta U)^2 + 8\beta^2}}, \quad (3)$$

ここで  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_B$ 、 $\Delta U = U_A - U_B$  である。これより  $\Delta\varepsilon + \Delta U \gg \beta$  のとき  $\Delta\rho^B$  が 0 に近づくことが分かる。本研究では各パラメータを次のようにして決めた。はじめに全ての分子を B3LYP/6-311G(d,p) で構造最適化、振動解析した後、各分子を三つのフラグメント A1, B, A2 に分け水素終端した。次に B3LYP/6-311G(d,p) で各フラグメントの中性状態の全電子エネルギー  $E_{i,0}$  を計算し、UB3LYP/6-311G(d,p) でカチオン状態の全電子エネルギー  $E_{i,+}$  と SOMO の軌道準位  $\varepsilon_i$  とを計算した。オンサイトクーロン反発は

$U_i = E_{i,+} - E_{i,0} - \varepsilon_i$  から求めた。 $\beta$  は拡張 Hückel 法から求めた。量子化学計算はすべて Gaussian09 でおこなった。

### 【結果】

計算結果を Table 1 に示す。TPD と TPF ではほとんど同じ  $\beta$  の値をもつが  $\Delta\varepsilon + \Delta U$  が異なるため  $\Delta\rho^B$  が異なる。TPD ではフラグメント B の HOMO が TPF のときよりも非局在化しており分子面全体に広がっている。これは TPF のフラグメント B が平面構造であり、その対称性から HOMO に節面をもつからである。このため TPF のフラグメント B の方がオンサイトクーロン反発が大きくなっているのだと考えられる。CBP は TPF と同じくらいの  $\Delta\varepsilon + \Delta U$  であるにも関わらず、TPD や TPF よりも  $\beta$  が小さいため  $|\Delta\rho^B|$  が小さくなっている。 $\beta$  が小さい理由は二つあり、(1) フラグメント間の二面角が大きく、かつ、(2) TPD や TPF のフラグメント A では窒素に大きな軌道係数が現れるが、CBP のフラグメント A では軌道係数が非局在化しているからである。また TPD のフラグメント B の鎖長を長くすると  $\Delta\varepsilon + \Delta U$  は小さくなるがフラグメント B のフェニレン一個あたりの差電子密度が減少するため結果的にキノイド変形モードとの相互作用が減少する。

以上の結果から、TPD のように  $\Delta\varepsilon + \Delta U$  の差が大きいフラグメントの組を用意し、CBP のように二面角が大きくなるようにして共鳴積分を小さくすることで  $|\Delta\rho^B|$  を小さくできる。このような分子は VCC が小さくなりホール移動度が増大が期待できる。

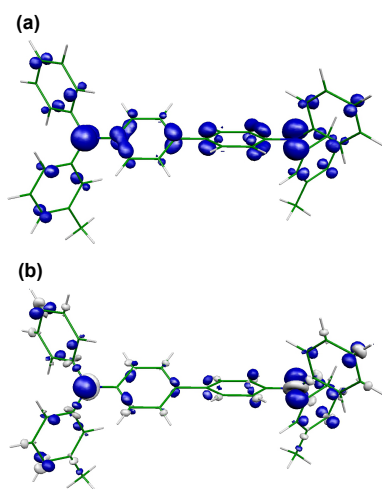


Fig. 1 (a) Frozen and (b) relaxed electron density difference for TPD. Isosurface value is 0.0025 a.u.

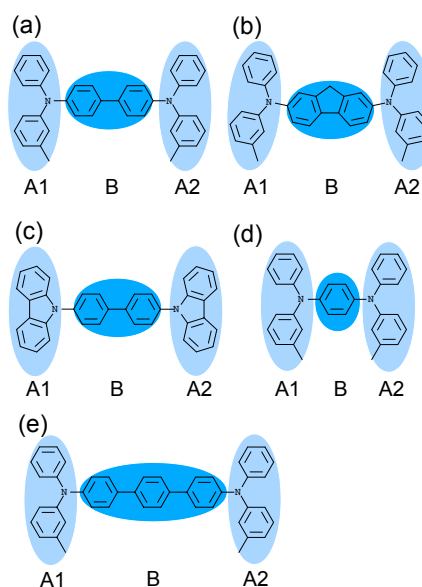


Fig. 2 Target molecules. (a) TPD, (b) TPF, (c) CBP, (d) TTP, and (e) 3P-TPD.

Table 1 Calculated parameters.  $\Delta\rho_{pp}^B$  means  $\Delta\rho^B$  per one phenylene ring.

Molecule	$\Delta\varepsilon + \Delta U$ (eV)	$\beta$ (eV)	$\Delta\rho^B$	$\Delta\rho_{pp}^B$
TPD	0.943	0.735	-0.293	-0.147
TPF	0.647	0.719	-0.348	-0.174
CBP	0.586	0.418	-0.278	-0.139
TTP	2.163	1.027	-0.201	-0.201
3P-TPD	0.380	0.555	-0.382	-0.127

### 参考文献

- [1] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 758.
- [2] T. Sato, K. Shizu, T. Kuga, and H. Kaji, *Chem. Phys. Lett.*, **458** (2008) 152.
- [3] T. Sato, K. Shizu, K. Uegaito, N. Iwahara, K. Tanaka, and H. Kaji, *Chem. Phys. Lett.*, **507** (2011) 151.