

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^{*1}, 石田 雅也^{*1}, 秋野 喜彦^{*1}, 長谷川裕記^{*2}, 西川 憲明^{*2}

*1 住友化学株式会社 筑波研究所

*2 独立行政法人 海洋研究開発機構

高分子LEDをはじめ、最近の表示関連材料では、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が注目されている。我々も数年前から、この手法を積極的に用いて材料設計に役立ててきた。得られたスペクトルは実測とよく一致しており、実用的なレベルにあることが分かった。この研究では、基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法が用いられている。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。この手法の概要と2005年度にて得られた代表的な高分子LED材料としてpoly(9,9-dialkyl-fluorene)の光学スペクトルの解析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。

発光材料の光学特性に関する計算技術として、従来の量子化学計算においては、材料のHOMO-LUMOを計算し、発光波長や吸収波長の予測に充てていた。しかし、エネルギーギャップ等の限られた情報に基づく解析であり、十分とは言えるものではなかった。一方、ここ数年の間に計算機利用技術の急速な進歩としては、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。

密度汎関数法の利用技術においては、計算を効率的に進める手法として、Car-Parrinello法^[1]、あるいは共役勾配法^[2,3]など多くの改良がなされてきたが、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^[4,5]。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^[4]。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + V_{e-e} + \mu_{XC}(n(\vec{r}, t)) + V_{ext}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (1)$$

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^[5]。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^[6]。

高分子LED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。高分子LEDは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ところが特徴であり、発光層に注入された電子とホールが再結合をすることにより発光する。

材料の光学的性質を解析するためTDDFTを用いて行った高分子LED材料の計算手順を説明する。まず時間に依存しない基底状態における電子状態を局所密度近似(Local Density Approximation: LDA)を用いた密度汎関数法(式(1))により求める。その際、上述したように波動関数を展開

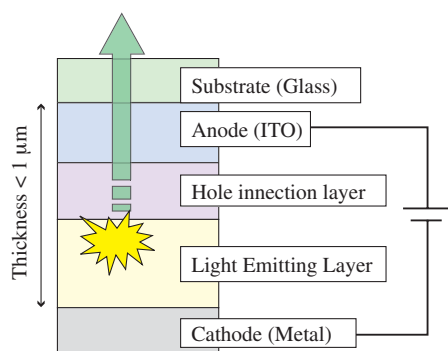


Fig. 1 高分子LEDの構造。

するのではなく、計算に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 $d \sim 0.3 \text{ \AA}$ 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 $\sim 0.1 \text{ eV}$ の精度が得られることを確認した。次に、この最適化された電子状態に外部から摂動 $\psi_i(t=0) = e^{ikx}\psi_i(0)$ を加え、それに伴う波動関数の時間発展を追跡する(ここで、 e^{ikx} 項はx方向の $t=0$ による摂動を表わし、x方向に瞬間的に電場を印加したことに相当する)。波動関数の時間発展は、時間発展演算子を用いて、 $\psi_i(t) = e^{-iHt}\psi_i(0)$ で与えられる。

光学的な応答は、強度関数 $S(\omega)$

$$S(\omega) = \frac{2m\omega}{\pi\hbar e^2} \text{Im} \alpha(\omega) \quad (2)$$

から求めることが出来る。ここで、 $\alpha(\omega)$ は動的分極率を表し、

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{k} \int dt e^{-i\omega t} \mu(t) \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $\mu(t)$ は、時間依存の双極子モーメント

$$\mu(t) = \frac{e^2}{\hbar} \int dt e^{i\omega t} x n(\vec{r}, t) \quad (4)$$

を表す。

典型的な青色の高分子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付近の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験ともほぼ一致していることがわかる^[7,8]。

3. ESへの移植および並列化

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依存性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

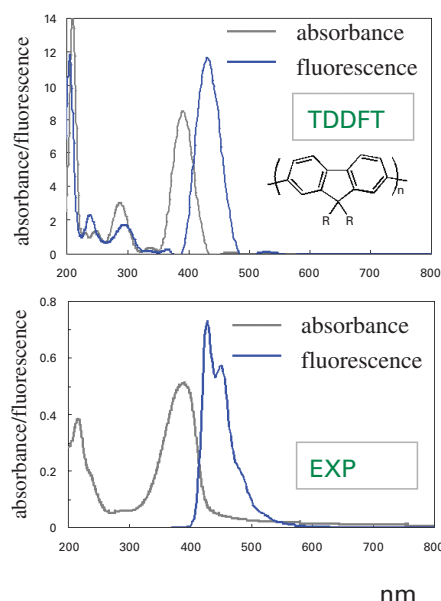


Fig. 2 フルオレンでの光学特性の計算値(上)と実験値(下)。

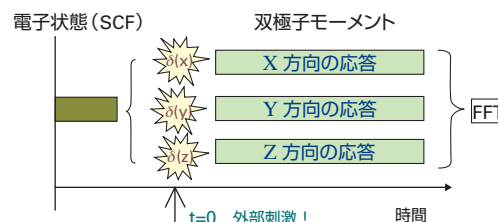


Fig. 3 電子状態計算部と時間発展部の計算の手順。電子状態計算の後、各方向に刺激を加え時間発展を行う。3方向は独立に計算可能。

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、チューニング作業を行った。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。通常、刺激の方向により独立な3方向の計算が必要である。これらについては3多重の動作が期待できるものである。(Fig. 3 参照)

これらの基本的なプログラムの動作に加え、分子構造などの設計では、類似した多くの構造について演算が必要である。そのためプログラム動作の構成を多重化に対応するよう検討し移植を行った。

4. 計算結果のまとめ

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。Fig. 4にあるような9,9-dipropyl-fluoreneとtriphenylamine (TPA)について、二面角を変え吸収スペクトルをTDDFTにより算出した結果をFig. 5に示す。安定構造である $\pm 140^\circ$ 付近では、吸収スペクトルのピークが485nmにある。一方、結合位置におけるベンゼン環が平行になる 180° 付近では、ピークは490nmと長波長化するが、吸収強度は強くなる。さらに、結

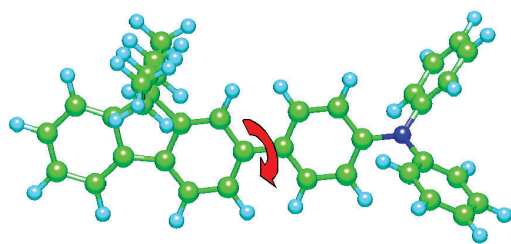


Fig. 4 9,9-dipropyl-fluorene と triphenylamine の二面角。140° 付近が安定構造である。

合位置におけるベンゼン環が垂直になる90°付近ではピークは370nmと短波長化するが、吸収強度はそれほど変わらないことが分かる。長波長化する場合は、波動関数の共役が非局在化する一方、逆に短波長化する場合は共役がより局在化しているためである。アミンについては、triphenylamine の他、phenyldiamine (PDA)、triphenyldiamine (TPD) の2種についてスペクトルを解析し、同様の結果を得た。

このように、TDDFT解析を行うことにより、分子の構造から光学特性を予測することができる。従って、必要な光学特性に合わせ、分子構造を変えて設計していくこと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る。この手法の特徴として、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。

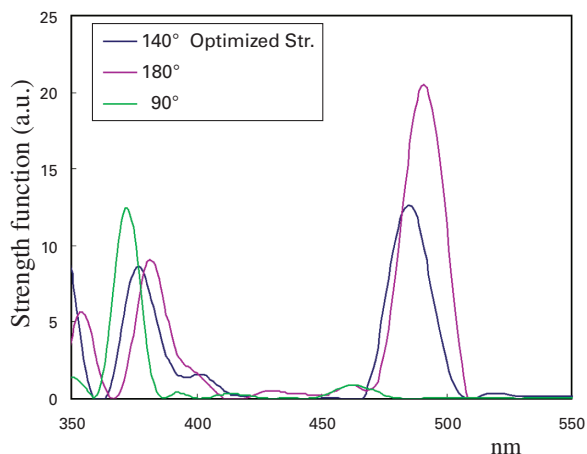


Fig. 5 9,9-dipropyl-fluorene と triphenylamine における吸収スペクトルの二面角依存性。

参考文献

- [1] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [2] T. A. Arias, M. C. Payne and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.* **B45**, 1538 (1992).
- [3] F. Shimojo, Y. Zempo, K. Hoshino and M. Watabe, *Phys. Rev.* **B52**, 9320 (1995).
- [4] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [5] K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev.* **B54**, 4484 (1996).
- [6] J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu and Y. Saad, *Phys. Rev.* **B50**, 11355 (1994).
- [7] N. Akino and Y. Zempo, *MRS Proceedings* **846**, DD2.3 (2005).
- [8] 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).

Simulation of Organic Materials for Optical Properties

Project Representative

Yasunari Zempo Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tsukuba Research Laboratory

Authors

Yasunari Zempo^{*1}, Masaya Ishida^{*1}, Nobuhiko Akino^{*1},
Hiroki Hasegawa^{*2} and Noriaki Nishikawa^{*2}

*1 Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tsukuba Research Laboratory

*2 Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

An optical response is one of the most important physical properties for light emitting materials such as polymer LEDs and display-related materials. Time dependent density functional theory is expected to deal with the optical responses. We have been studied and applied this theory to material design for several years. The calculated results are in good agreement with the experiments. This method is now recognized to be applicable to a practical use. In this study, real-space and real-time calculation techniques are used for the electronic states instead of the conventional basis-expansion techniques. Our method seems more efficient since a relatively small number of meshes is required for obtaining results with reasonable accuracy, which depends on an adjustable parameter, the total number of time steps. We have applied this calculation technique to the study of optical responses in conjugated polymers such as poly(9,9-dialkyl-fluorene), which is well known as a typical blue polymer LED material. We report the analysis of absorption spectra, which depend on the fluorene-amine dihedral angle.

Keywords: Organic LED, Materials of Polymer LED, Optical Spectrum, Time-Dependent Density Functional Method