

Title	Structural Studies on Charge-Transport and Emission Properties of Materials for Organic Light-Emitting Diodes(Abstract_要旨)
Author(s)	Furitsu, Suzuki
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-07-24
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k20631
Right	許諾条件により本文は2018-07-24に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士 (工学)	氏名	鈴木 不律
論文題目	Structural Studies on Charge-Transport and Emission Properties of Materials for Organic Light-Emitting Diodes (有機エレクトロルミネッセンス材料の電荷輸送および発光特性に関する構造研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)における電荷輸送および発光特性の分子論的な理解は、基礎科学のみならず応用的観点からも重要である。本論文では、マルチスケール電荷輸送シミュレーション、量子化学計算および固体 NMR 法により、有機凝集体における電荷輸送・発光特性を分子レベルで明確化するとともに、その構造を精密に解析することを目指しており、全六章から構成されている。</p> <p>第一章は序論であり、本論文の研究背景を説明している。有機 EL では材料は非晶状態にあり、非晶凝集状態における電荷輸送は、分子間の波動関数の重なり (電荷移動積分) を介した電荷の分子間ホッピングにより起こると考えられているが、非晶凝集状態における電荷の分子間ホッピングと凝集構造との相関はほとんど解明されておらず、また、電荷輸送プロセスそのものを分子レベルで検討する手法は未開拓であることを述べている。また、緑色発光を呈する材料として広く知られる tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq₃)について、最近緑色ではなく青色発光する Alq₃ が見出されたが、その発光色の違いの起源は未だ未解明であることを説明している。以上を踏まえ、有機凝集構造と電荷輸送・発光特性の相関を明らかにするためには、それらの特性を分子レベルで理解すること、および、有機凝集構造の精密解析手法を確立することが重要であることを指摘している。また、そのためにはマルチスケールシミュレーションによる有機薄膜中の電荷輸送解析手法、および、目的の核を選択的に観測可能な固体 NMR 法と、量子化学計算を併用した有機凝集構造の精密解析手法を確立することが必要であることを述べている。</p> <p>第二章では、有機 EL 素子におけるホスト材料である <i>N,N'</i>-dicarbazole-3,5-benzene (mCP)に対して、分子動力学計算によって mCP 非晶構造を構築し、Marcus 理論とモンテカルロ計算に基づいて、有機分子を露わに考えたマルチスケールシミュレーションを行っている。Off-diagonal disorder (ホッピングサイトの位置的乱れ) を考慮することによって、移動度の絶対値に関する定量的一致は見られなかったものの、本シミュレーションにより、電子輸送に比べて正孔移動度が 3-4 倍高いという実験結果に関しては良い再現を得ている。また、電荷輸送トラジェクトリの解析から、非晶凝集状態において、電荷移動積分の大きな分子ペアは電荷輸送に重要ではないことを明らかにすると共に、電荷移動積分がそれほど小さくなくても電荷輸送に大きく寄与する分子ペアが存在することを見出している。</p> <p>第三章では、有機 EL 素子において正孔輸送材料として用いられている <i>N,N'</i>-diphenyl-<i>N,N'</i>-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD)に対して、第二章で導入した off-diagonal disorder のみならず、フロンティア軌道のエネルギー的乱れの指標である diagonal disorder (ホッピングサイトのエネルギー的乱れ) を考慮したマルチスケール電荷輸送シミュレーション</p>			

ションを行っている。これら2つの disorder を考慮したシミュレーションにより、NPD の実測の電荷移動度とその Poole-Frenkel 型電界強度依存性を定量的に再現することに成功している。また、従来正孔輸送性であると考えられてきた NPD が、正孔輸送に加えて naphthyl 基を介した電子輸送性能も有するバイポーラ性を備えることも、このマルチスケールシミュレーションにより明らかにしている。さらに、詳細なホッピング挙動の解析から、各分子ペアの電荷輸送は、結晶系においては電荷移動積分、非晶系においてはホッピングサイト間のエネルギー差に主として依存することを明らかにしている。

第四章では、緑色発光を呈する材料として広く知られてきた tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) に関し、緑色ではなく青色発光する Alq_3 が見出されたことに対し、その発光色の起源を解析している。固体 NMR における cross polarization/magic-angle spinning (CP/MAS) ^{13}C NMR 測定を行うと共に、周期境界条件下での NMR 化学シフト計算が可能な gauge-including projector-augmented wave (GIPAW) 法を併用することにより、分子間相互作用を考慮した構造解析を行っている。本手法により、緑色および青色発光をする Alq_3 の違いが分子間相互作用ではなく、異性体状態すなわち *meridional* 体か *facial* 体かによって決まることが示されている。さらに、本手法を用いることにより、0.1 - 0.2 Å 程度の原子座標の違いを明確に判別することが可能であり、粉末および単結晶 X 線解析により得た構造をさらに精密化できることが示されている。

第五章では、上述の Alq_3 に対し、MAS ^{27}Al NMR 法と GIPAW 法を併用した解析を行っている。CP/MAS ^{13}C NMR は Alq_3 分子間相互作用を鋭敏に反映するのに対して、MAS ^{27}Al NMR 法は Alq_3 分子内の構造を把握するために有効であること、つまり相補的な情報を得ることが可能であることを見出している。

第六章では、上述の手法を発展させ、 ^1H double-quantum magic-angle spinning (DQMAS) NMR 法と GIPAW 法の組み合わせにより、ペプチドのモデル物質であるアラニン三量体 β シートの平行および逆平行構造に対する構造精密化を試みている。本手法により、凝集構造のみならず、分子間水素結合様式も精密に解析できることが示されている。さらに、アラニン三量体 β シートの平行および逆平行構造分子間水素結合と ^1H 化学シフトの関係を初めて明らかにしている。

最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、マルチスケール電荷輸送シミュレーション、量子化学計算、また固体 NMR 法により、有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)材料の分子構造、凝集構造と電荷輸送・発光特性の相関解明を試みたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 分子動力学計算によって非晶構造を構築し、Marcus 理論とモンテカルロ計算に基づいて、有機分子を露わに考慮したマルチスケール電荷輸送シミュレーション手法を提案している。この手法を用いて、電子輸送に比べて正孔輸送に対する移動度が数倍高いという mCP の実測の正孔/電子移動度の比を再現している。また、詳細な解析の結果、電荷移動積分の大きな分子ペアは電荷輸送において重要でないことを明らかにすると共に、電荷移動積分がそれほど大きくなくても電荷輸送に大きく寄与するペアが存在することを見出している。
2. 電荷輸送における off-diagonal disorder と diagonal disorder の両方を考慮したマルチスケールシミュレーションにより、実測の電荷移動度と Poole-Frenkel 型電界強度依存性を定量的に再現することに成功し、このマルチスケールシミュレーションの有用性を示している。また、従来、正孔輸送性と考えられてきた NPD が、正孔輸送に加えて naphthyl 基を介した電子輸送性能も有するバイポーラ性を備えることを示している。詳細なホッピング挙動の解析から、電荷輸送は、結晶においては電荷移動積分に、非晶においてはホッピングサイト間のエネルギー差に主として依存することを見出している。
3. CP/MAS ^{13}C NMR 法と GIPAW 法を併用することにより、有機 EL 素子の電子輸送・発光材料である Alq₃ において、緑色・青色発光する Alq₃ の違いが分子間相互作用ではなく、異性体状態すなわち *facial* 体か *meridional* 体かによって決まることを明確に示している。さらに、本手法を適用すれば、0.1 - 0.2 Å 程度の原子座標の違いを化学シフトに基づいて判別することができ、粉末および単結晶 X 線解析により得られた構造をさらに精密化することが可能であることを示している。
4. CP/MAS ^{13}C NMR によって得られる等方化学シフトが Alq₃ の分子間相互作用を鋭敏に反映する一方、MAS ^{27}Al NMR スペクトルから得られる四極子パラメータは Alq₃ 分子内の構造を把握するために有効であること、つまり相補的な関係にあることを見出している。また、その MAS ^{27}Al NMR スペクトルの GIPAW 法を用いた詳細な解析から、分子内構造を精密に決定している。
5. 上記 GIPAW 法を ^1H DQMAS 法との併用に展開し、ペプチドのモデル物質であるアラニン三量体の凝集構造および水素結合様式の精密解析を行っている。

本論文は、有機 EL 材料の分子構造、凝集構造と電荷輸送・発光特性の相関を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 6 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。