

令和6年11月1日

報道機関 各位

分子シミュレーションによる 世界最小電圧で駆動する有機 EL のメカニズム解明に向けた一歩

■ ポイント

- ・世界最小電圧で駆動する有機 EL のメカニズムを分子シミュレーションで解明
- ・2層積層界面の分子配向状態を分子シミュレーションで解析し、実際のデバイス性能を説明する分子構造を発見

■ 概要

富山大学学術研究部工学系応用化学コースの石山達也教授、電気電子工学コースの森本勝大准教授、中茂樹教授の研究グループは、世界最小電圧で駆動する有機 EL の駆動メカニズムの一部を分子動力学シミュレーションにより解明しました。

富山大らのグループではこれまで世界最小電圧で駆動する有機 EL を開発してきましたが、駆動メカニズムの肝となるドナー/アクセプター(D/A)界面の分子状態は未解明でした。本論文ではドナー分子にルブレン、アクセプター分子にペリレン誘導体(PTCDI)を使用した有機 EL について、異なるアルキル側鎖を持つ PTCDI における D/A 界面の分子状態を世界で初めて分子動力学(MD)シミュレーションにより解析しました。その結果、アルキル鎖 8 個の C₈-PTCDI において、D/A 界面の分子距離が最小になることを明らかにしました。これは過去に実際のデバイスで得られてきた結果と矛盾しない結果であり、今後の新しい D/A 界面設計や有機 EL デバイスの性能向上に分子シミュレーション技術が強力な解析手法になることを意味しています。

本研究は、科学研究費助成事業（基盤研究(B)21H01878、24K00921）の一環として行われ、AIP Publishing（アメリカ物理学会）が出版する国際学術誌『The Journal of Chemical Physics』の10月23日付（オンライン版）に掲載されました。また、富山大学論文掲載料（APC）支援制度を受けてオープンアクセスとなりますので、だれでも無料で閲覧できます。

■ 研究の背景

分子動力学（MD）シミュレーションは、異なる材料間の界面など、不均質な環境における分子構造を解析するための強力な理論計算ツールであると知られています。従来の OLED に関連する計算は、単一分子あるいは 2 分子混合物のバルク状態に焦点を当てた報告が多くありました。また、OLED におけるエキサイプレックスの理論計算による報告例はこれまでほとんどありませんでした。これは従来の OLED デバイスが孤立・分散した発光分子から構成されているのに対し、エキサイプレックスは一般的にヘテロ状態で使用されることで複雑な分子構造を形成し、計算コストの高い解析が必要になるためです。

一方で森本准教授・中教授の研究グループではこれまで世界最小電圧で駆動する新しいタイプの有機 EL を開発してきましたが、駆動メカニズムの肝となるドナー/アクセプター(D/A)界面の分子状態は未解明でした。これらの OLED では、エキサイプレックス形成を引き起こす 2 つの構成分子は混合された構造というよりもむしろ平面的なヘテロ界面として配置されています。p 型 (ドナー) 半導体と n 型 (アクセプター) 半導体を分離することで、これらの OLED はデバイスの動作安定性を向上させていますが、適切な D/A 界面の組合せと OLED 性能の相関関係は未解明でした。なぜなら、エキサイプレックスの形成とデバイス性能は、平面ヘテロ界面における分子の配向とコンフォメーションに非常に敏感であるため、実験における再現性や界面近傍の詳細な解析が困難であったためです。

そこで、複雑界面の MD シミュレーションを精力的に行っている石山教授の研究グループと共同でこの問題に取り組み、3 つの異なるアルキル鎖長 ($n=4, 8, 13$) について C_n -PTCDI/ルブレン界面の分子シミュレーション解析を世界で初めて行いました。ドナー/アクセプター(D/A)界面における密度、分子配向、コンフォメーションを解析することで、実験結果で観測されるアルキル鎖とデバイス性能の相関関係を解明することに初めて成功しました。

■研究の内容・成果

MD シミュレーションでは実験デバイスと同じ分子として、ドナー分子にルブレン、アクセプター分子に異なるアルキル側鎖の PTCDI を用いました。それぞれ、 $L_x \times L_y = 50 \times 50 \text{ \AA}$ の 3D 周期境界条件下でシミュレーションし、まず、圧力 $P = 1 \text{ atm}$ 、温度 $T = 300 \text{ K}$ において、 L_x と L_y を固定し、10 ns の平衡シミュレーションを行い、次に分子構造をランダム化することを目的として、2 回目の平衡シミュレーションを $T = 3000 \text{ K}$ で 10 ns 行いました。その後、3 回目の平衡シミュレーションを $P = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ で 10 ns 行いました。これらの結果、 L_z 寸法は特定の値 (例えば、 C_{13} -PTCDI 系の場合、 $L_z = 90 \text{ \AA}$) に収束し、 $P = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ で C_n -PTCDI とルブレンのアモルファス層が形成され、次に、図 1(a)に示すように、平衡化した C_n -PTCDI 層とルブレン層を結合し界面を形成した後、圧力と温度を一定とするシミュレーションを 30 ns 行いました。このように OLED デバイスのヘテロ界面を形成するには分子数を増加したり、平衡化計算を長時間行ったりするなど、構造緩和を注意深く処理する必要があるため、これまで解析された例がありませんでしたが、今回の研究は OLED デバイスの界面構造に分子シミュレーション技術が初めて適用された例といえます。

まず、 C_n -PTCDI/ルブレン界面 ($n = 4, 8, 13$) の分子構造に注目しました。これらの界面のスナップショットを図 1(a)に示します。上の領域はアモルファス C_n -PTCDI 層、下の領域はルブレン層を表します。周期境界条件下でのシミュレーションでは、各シミュレーションボックスに 2 つの安定な C_n -PTCDI/ルブレン界面が形成されます。図 2(a1)-2(a3)は特定の炭素原子(図 1 (b)の丸印)における平均数密度プロファイルを z の関数として示したもので、 z 軸の原点はルブレン層の中心の位置に対応します。ルブレン骨格 C (黒線) と側面 C

(灰色線)の密度プロファイルは、ほぼ完全に重なっており、このことは、ルブレンは界面で優先配向を示さないことを示しています。一方、 C_n -PTCDI分子の密度プロファイルは中間C(青線)と末端C(赤線)で表され一致しておらず、また、アルキル鎖の末端Cは、中間C(PTCDI骨格)に比べてルブレン層に深く浸透していることが確認できます。数密度プロファイルのもう一つの特徴は、 C_8 -PTCDIの中間Cにのみ明らかなピークが存在することです[図2(a2)の青矢印]。このことから、 C_8 -PTCDIはルブレン層との界面親和性が比較的高いことが示唆され安定な C_8 -PTCDI-ルブレン複合体が形成されること、2層間の効率的な電荷移動が促進されることが示唆されます。

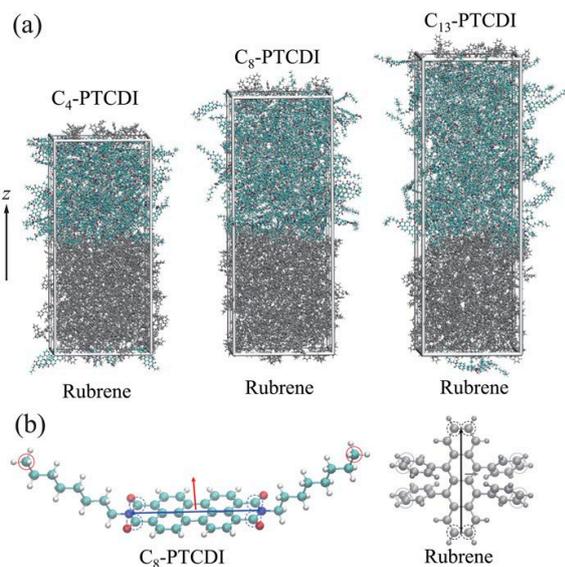


図1 (a) C_n -PTCDI/ルブレン界面のシミュレーション後のスナップショット (b) C_8 -PTCDIとルブレンの化学構造

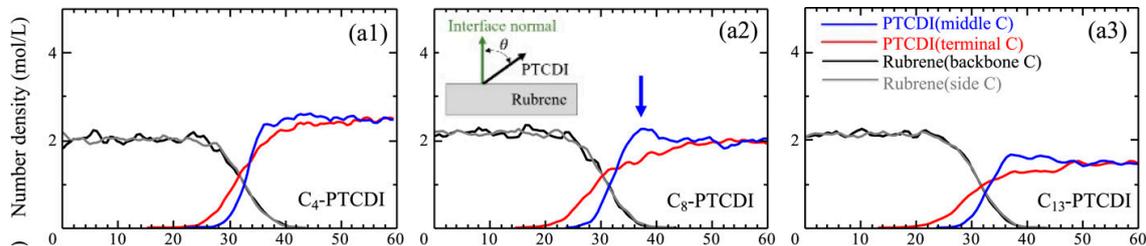


図2 (a1-a3)平均数密度プロファイル

図3では、2つの分子がどのように相互作用するかを理解するために、界面におけるPTCDIとルブレンの複合体の代表的なMDスナップショットを示しています。 C_8 -PTCDIの場合3つのスナップショットとも、PTCDI分子の2つのアルキル鎖がルブレン分子を効率よく包み込んでいることを示しています。しかし、 C_4 -PTCDIと C_{13} -PTCDIの場合には、このような特徴的な構造はみられませんでした。 C_4 -PTCDIは C_8 -PTCDIに比べてアルキル鎖が短いため、アルキル鎖とルブレン間のファンデルワールス相互作用が減少し、強い相互作用のある複合体を形成することが難しくなります。アルキル鎖が長くても同様の状況が起こります。図3に示した C_{13} -PTCDIのスナップショットからも、 C_{13} -PTCDI分子はルブレン分子に巻き付くことなく界面に沿って2本のアルキル鎖を並べる傾向があります。これは、アルキル鎖が長いとルブレン層でルブレン-ルブレン相互作用の立体障害が生じ、1本のルブレン分子と効率的に相互作用できないためです。 n の増加に伴うファンデルワールス引力による安定化(エンタルピー効果による)と、 n の増加に伴うPTCDI分子とルブレン分子間の立体障

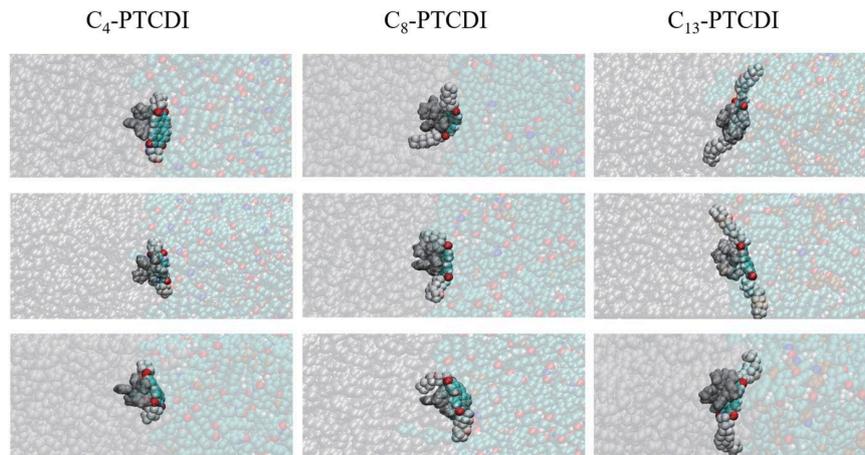


図 3 (a) C_n -PTCDI/ルブレン界面近傍に注目した 2 分子複合体のスナップショットの比較。
 C_8 -PTCDI のみルブレンを包み込むように配列していることが分かります。

害による不安定化（エントロピー効果による）が複合体の形成に寄与しています。これら相反する安定化への寄与が $n=8$ の鎖長において最も安定な複合体を形成させます。この効果によりドナー分子（ルブレン）の最高被占分子軌道（HOMO）とアクセプター分子（ C_n -PTCDI）の最低非占分子軌道（LUMO）の界面における電荷移動状態の安定性が向上します。特に $n=8$ では、ドナーとアクセプター間の距離が最小になり、両者の電子波動関数の強い重なりが生じることで、電荷移動が最適化される機構が明らかになりました。これらの知見は、低電圧駆動型 OLED の開発に新たな可能性を与えるものです。

■今後の展開

本論文ではアルキル鎖の異なる C_n -PTCDI において $n=8$ の EQE が最大となる実験結果を説明する分子構造を MD シミュレーションにより再現し結果の整合性が得られました。また、実験では証明が難しかったアルキル鎖長の最適値の理論的証明を MD シミュレーションにより達成できたことが大きな進展です。これらの結果から、より高効率 OLED となる D/A 界面状態を MD シミュレーションにより予想することや、新規分子構造やデバイス構造の予想が可能になり、デバイス研究開発を加速できます。また、本研究は分子集合体の 2 層界面状態という複雑系の学理解明に向けた一つの指針を示した成果といえます。

【用語解説】

※ 1) 分子動力学(MD)シミュレーション

原子核の運動に対して古典力学におけるニュートン方程式を数値解析により解くことで、注目する物質の原子・分子レベルでの安定構造や時間発展を解析する手法。

※ 2) エキサイプレックス

有機 EL の分野で使われる単語で、ドナー層もしくはホール輸送層とアクセプター層もしくは電子輸送層との 2 分子界面で電荷再結合および、励起子生成が生じる現象を指す。材料化学や有機太陽電池分野では電荷移動錯体とも呼ばれ、本質的には同一の現象を指す。

【論文詳細】

論文名：

Molecular dynamics study of N,N'-di-n-alkyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdiimide (PTCDI)/rubrene interface: why the charge transfer at the interface is optimized depending on the alkyl chain length of PTCDI

著者：

Tatsuya Ishiyama、 Masahiro Morimoto、 Shigeki Naka:

掲載誌：

The Journal of Chemical Physics, **161**, 164706 (2024)

DOI : 10.1063/5.0232607.

[https://doi.org/10.1063/5.0232607.](https://doi.org/10.1063/5.0232607)

【本発表資料のお問い合わせ先】

富山大学学術研究部工学系応用化学コース

教授 石山達也 (いしやま たつや)

Email : ishiyama@eng.u-toyama.ac.jp

富山大学学術研究部工学系電気電子工学コース

准教授 森本勝大 (もりもと まさひろ)

Email : morimoto@eng.u-toyama.ac.jp