

1P004

## 光電子分光法と密度汎関数法計算による

### Alq<sub>3</sub> 負イオンの電子構造の解析

(東大院理<sup>1</sup>、東大院総合<sup>2</sup>、京大 ESICB<sup>3</sup>)

○柳瀬俊晃<sup>1</sup>、村松悟<sup>1</sup>、中西隆造<sup>2</sup>、小安喜一郎<sup>1,3</sup>、永田敬<sup>2</sup>、佃達哉<sup>1,3</sup>

## Electronic structure of Alq<sub>3</sub> anion studied by photoelectron spectroscopy and density functional theory calculation

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>; Grad. Sch. of Arts and Sci., The Univ. of Tokyo<sup>2</sup>;

ESICB, Kyoto Univ.<sup>3</sup>) ○Toshiaki Yanase<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>1</sup>, Ryuzo Nakanishi<sup>2</sup>,

Kiichirou Koyasu<sup>1,3</sup>, Takashi Nagata<sup>2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,3</sup>

【序】有機発光ダイオード(OLED)は、低消費電力で高速の応答が可能な発光素子であり、照明や薄型ディスプレイなどへの実用化が進められている。OLEDの動作性能は、それを構成する電子輸送層・発光層・空孔輸送層の電子構造や各層でのキャリアの輸送効率などに支配される。各層の材料としてこれまでさまざまな有機分子が開発されてきたが、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)は、発光層・電子輸送層として最も古くから研究されてきた物質の1つである[1]。Alq<sub>3</sub>の薄膜の電子構造は、逆光電子分光などの方法で実験的に直接求められてきた[2]。一方で、Alq<sub>3</sub>薄膜における電子の輸送効率は、電子親和力や電子脱離エネルギーなど電子の授受に関わる基礎物性の実験的な情報が不足していることから、理論的な検証にとどまっていた。そこで本研究では、Alq<sub>3</sub>分子の負イオンを真空中に発生させ、光電子分光法により電子束縛エネルギーを決定した。また、得られた結果を理論計算の結果と比較することで、Alq<sub>3</sub>が電子輸送材料として優れた性能を発現する理由を考察した。

【実験および計算方法】Alq<sub>3</sub>負イオンのイオン源として、固体物質に適用できるように改良したパルス放電ノズル(PDN)[3]を用いた。生成した負イオン Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>を飛行時間型質量分析装置で質量選別した後、Nd:YAGレーザーの高次高調波(355, 532 nm)を脱離光として用い、光電子イメージング装置で光電子スペクトルを測定した。光電子スペクトルのピークから垂直電子脱離エネルギー(VDE)を見積もった。

一方、密度汎関数法(DFT)計算(B3LYP/6-311++G(d,p))を用いて、Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>の最適化構造を求めた。また、Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>の安定構造と同じ構造をもつ中性 Alq<sub>3</sub>分子のエネルギーを求め、これと Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>のエネルギーとの差から VDE を求めた。さらに、Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>と Alq<sub>3</sub>のフロンティア軌道の形状も調べた。

【結果と考察】図1に示すように、PDNを用いたイオン化によって、親イオンである Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>と配位子が1つ解離した Alq<sub>2</sub><sup>-</sup>が生成した。532 nmで測定した Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトルを図2に示す。ガウス関数でフィッティングすることによって Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>の VDE を 1.19 eV と決定した。ま

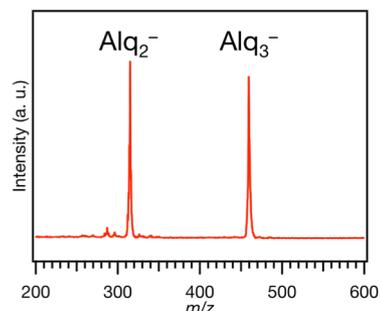


図1. Alq<sub>3</sub>に放電して得られた質量スペクトル。

た、DFT 計算によって  $\text{Alq}_3^-$  の構造を最適化したところ、既報[4]と同様に  $C_1$  対称性をもつ meridional 型と  $C_3$  対称性をもつ facial 型の2つの異性体を得られた(図3)。安定性を比較したところ、meridional 型のエネルギーが 0.26 eV 安定であった。それぞれの異性体に対して VDE を計算したところ、meridional 型は 1.18 eV、facial 型は 1.06 eV となった。安定性、および VDE の実験値と理論値の比較から、meridional 型の  $\text{Alq}_3^-$  が生成したと考えられる。

以下では、 $\text{Alq}_3$  分子間の電子輸送効率について、ホッピングモデルに基づいて考察する。このモデルに従うと、再配向エネルギー  $\lambda$  が小さいほど、また電子の相互作用  $V$  が大きいほど、隣接する分子間の電子移動速度が増加する。 $\lambda$  は、負イオンから構造を保ったまま隣接する中性分子に電子を移動させるのに必要なエネルギーである。さらに、電子移動の前後で周辺の分子による溶媒和エネルギーが変わらないと仮定すると、 $\lambda$  は対応する単一分子の

VDE と垂直電子親和力(VEA)との差で近似できる。すなわち、電子付着に伴う構造緩和が小さい分子に対しては、 $\lambda$  は小さな値となる。meridional 型の  $\text{Alq}_3$  の VEA の計算値が 0.90 eV であることから、 $\text{Alq}_3$  の  $\lambda$  は 0.28 eV と見積もることができた。電子輸送材料として知られるオキサジアゾール系物質の  $\lambda$  値 (0.30-0.73 eV [6]) と比較しても、 $\text{Alq}_3$  の  $\lambda$  は小さいと言える。一方、 $V$  は電子移動に関与する分子軌道の重なり、つまり負イオンの SOMO と中性分子の LUMO の重なりを示している。理論計算によって、どちらの軌道も2つの配位子  $q_1$  と  $q_2$  にまたがって分布していることがわかった。このことから、薄膜中でも隣接する  $\text{Alq}_3$  の分子軌道が有効に重なり、大きな  $V$  値を与えるものと考えられる。特に、結晶構造 ( $\beta\text{-Alq}_3$ ) [7]では、隣接する  $\text{Alq}_3$  の配位子  $q_1$  同士、あるいは配位子  $q_2$  同士の重なりが大きいことから、アモルファス層に比べて電子移動効率が向上するものと予想される。本研究によって、 $\text{Alq}_3$  は電子の授受に伴う構造変化が小さいため  $\lambda$  が小さく、電子授受に関わる分子軌道が2つの配位子に渡って分布するため  $V$  が大きいことが明らかになった。 $\text{Alq}_3$  が電子輸送層材料として優れた性能を発揮するのは、これらの特質によるものと考えられる。

【参考文献】 [1] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913. [2] Muhammad, F. F.; Abdul Hapip, A. I.; Sulaiman, K. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2526. [3] Iida, M.; Ohshima, Y.; Endo, Y. *Astrophys. J.* **1991**, *371*, L45. [4] Curioni, A.; Boero, M.; Andreoni, W. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 263. [5] Dong, S.; Wang, W.; Yin, S.; Li, C.; Lu, J. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 385. [6] Risko, C.; Zojer, E.; Brocorens, P.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. *Chem. Phys.* **2005**, *313*, 151. [7] Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147.

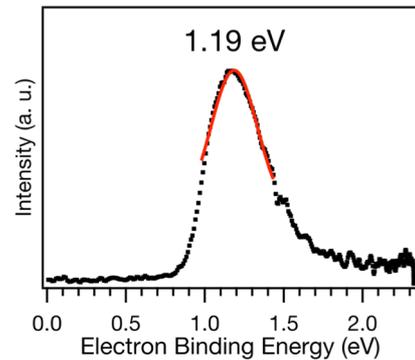


図 2.  $\text{Alq}_3^-$  の光電子スペクトル.

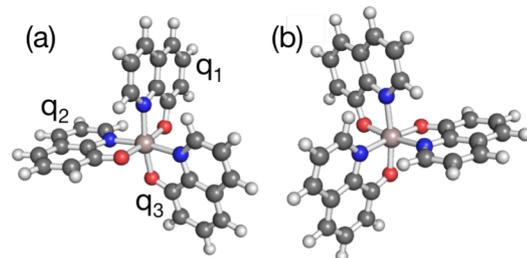


図 3.  $\text{Alq}_3$  の最適化構造. (a) meridional 型, (b) facial 型.