

# 有機分子の光吸収・発光に関する理論的研究

琉球大院理工

○照屋遼、柳澤将、稲岡毅

近年、太陽電池やエレクトロルミネッセンス(EL)素子などの有機電子デバイスの開発が進められている。太陽電池では、将来の実用化を目指して有機薄膜系や色素増感系電池の研究が行われている。また、有機 EL 素子は有機半導体材料を用いた発光ダイオード(LED)であり、材料が柔らかく消費電力を抑えることができるため、さらに実用化の進展が期待される。亜鉛フタロシアニン(ZnPc)は有機太陽電池の材料として注目され、可視光の光吸収に優れている。一方、tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum(Alq<sub>3</sub>)は有機 EL パネルの発光材料として使われている分子であり、発光素子として注目を集めている。

本研究では、電子状態計算プログラム Gaussian09 を使い、密度汎関数理論(DFT)を用いて ZnPc と Alq<sub>3</sub>、さらに Bathocuproine (BCP) とフラーレン(C<sub>60</sub>)などの有機分子における電子状態の解析を行った。発表では、ZnPc、Alq<sub>3</sub> と BCP を取り上げる。交換・相関汎関数には B3LYP 混成汎関数を用いた。時間依存密度汎関数理論(TDDFT)を用いて、それぞれの分子の励起エネルギーや励起波長を計算して光吸収について調べた。また、それぞれの励起状態に対して分子を構造最適化し、基底状態への脱励起のエネルギーや分子軌道を調べて、発光過程についても解析を行った。以下では、エネルギーの一番低い励起状態を励起 1、二番目に低い励起状態を励起 2 とする。

まず Alq<sub>3</sub> について述べる。Alq<sub>3</sub> の基底状態の軌道を解析したところ、占有分子軌道では O 原子のまわりに電子の広がりが見られるが、非占有分子軌道では N 原子のまわりに広がる傾向があることがわかった(図 1)。励起状態での分子の最適化構造を解析すると、基底状態に比べて Al 原子とその周りの N 原子の間の結合距離が縮んでおり、逆に Al 原子と O 原子の結合距離は伸びているという結果になった(図 2、表 1)。このことは、励起状態では Al-N 間の化学結合が強められ、Al-O 間の結合が弱められることを表している。また、励起 1 では最高占有分子軌道(HOMO)から最低非占有分子軌道(LUMO)への電子励起が関与していることが分かった。LUMO の空間分布に着目すると、結合距離が縮んだ箇所は電子分布が多く、伸びた箇所は少ない傾向にあった(図 1)。また、吸収過程での波長は紫外光程度の大きさになったが、発光過程では可視光程度になった(表 2)。このことから、発光素子としての適用性が示唆された。エネルギー値は、実験値(吸収:3.18-3.22 eV[1], 発光:2.39-2.41 eV[2])に近い値になる。

次に ZnPc について述べる。ZnPc の分子構造は平面状であり、D<sub>4h</sub> 点群対称性を持っている。分子軌道では対称性が高いために、縮退する軌道が見られた。光吸収は 2.03 eV と求められ、実験値(1.89 eV[3])に近い値を取る(表 3)。励起状態の最適化された分子構造では、中央の Zn 原子と N 原子の結合距離がわずかに縮み、対称性が下がる。その結果、4 回軸対称が 2 回軸対称に変化し、励起状態でエネルギーの縮退が解けた。しかし、Alq<sub>3</sub> ほどには原子配置に変化はなく、吸収・発光においても波長に大きな差は見られなかった。その理由としては、ZnPc の HOMO と LUMO が類似する空間分布を持つことが挙げられる(図 3)。

最後に、BCP について述べる(図 4、表 4)。BCP は六員環が 3 つ繋がった形の平面とそれに対して 56.08° 回転した 2 つのベンゼン環とメチル基から成っており、鏡面对称性を持っている。基底状態の軌道の解析から、鏡面に対して分子軌道の符号が鏡面对称になる軌道と鏡面反対称になる軌道が電子励起に関与することが分かった。励起 1 での最適化された分子構造を調べると鏡面对称性

が崩れ、励起 2 では鏡対称を保ったままの構造となっている。分子構造と励起に関する分子軌道との関係については当日報告する。

参考文献

- [1] T. A. Hopkins et al., Chem. Mater. **8**, 344 (1996).
- [2] D. Z. Garbuzov et al., Chem. Phys. Lett. **249**, 533 (1996).
- [3] T. C. Van Cott et al., J. Phys. Chem. **93**, 2999 (1989).

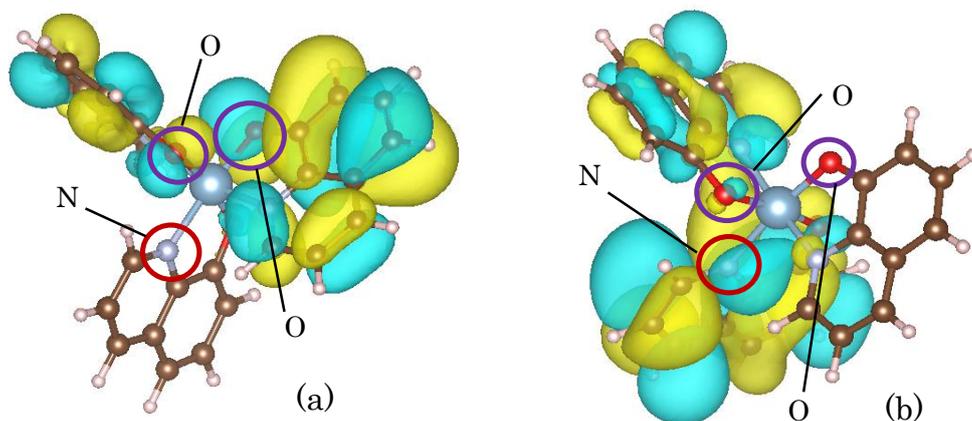


図 1 Alq<sub>3</sub> の基底状態での分子軌道の空間分布。(a)は HOMO、(b)は LUMO

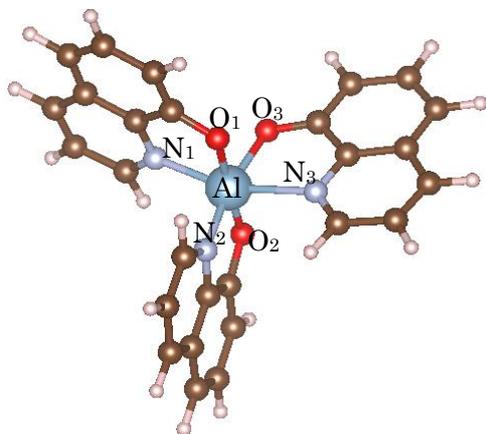


図 2 Alq<sub>3</sub> の励起 1 での最適化構造

表 1 励起 1 での結合距離。結合距離の変化は  $\Delta$  で表している。

結合距離		結合距離の変化	
Al-N <sub>1</sub>	2.036 Å	$\Delta N_1$	-0.027 Å
Al-N <sub>2</sub>	1.943 Å	$\Delta N_2$	-0.180 Å
Al-N <sub>3</sub>	2.246 Å	$\Delta N_3$	+0.164 Å
Al-O <sub>1</sub>	1.892 Å	$\Delta O_1$	+0.004 Å
Al-O <sub>2</sub>	1.831 Å	$\Delta O_2$	-0.053 Å
Al-O <sub>3</sub>	1.994 Å	$\Delta O_3$	+0.135 Å

表 2 Alq<sub>3</sub> の光吸収(上)、発光(下)のエネルギーと振動子強度

	励起エネルギー(eV)	励起波長(nm)	振動子強度
励起 1	2.705	458.3	0.006
励起 2	2.835	437.4	0.060
励起 1	0.907	1367.4	0.000
励起 2	2.068	599.5	0.024

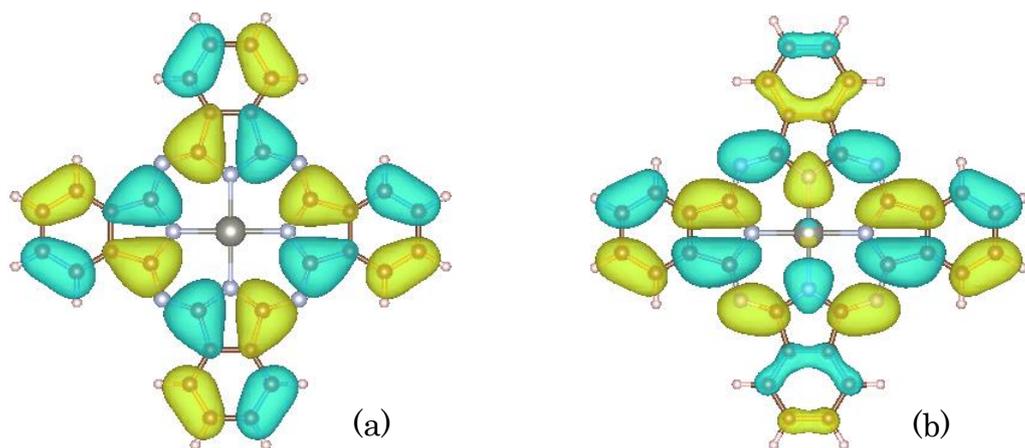


図3 ZnPcの基底状態での分子軌道の空間分布。(a)はHOMO、(b)はLUMO

表3 ZnPcの光吸収(上)、発光(下)のエネルギーと振動子強度

	励起エネルギー(eV)	励起波長(nm)	振動子強度
励起 1	2.033	610.0	0.431
励起 2	2.033	610.0	0.431
励起 1	1.974	628.1	0.454
励起 2	1.974	628.1	0.454

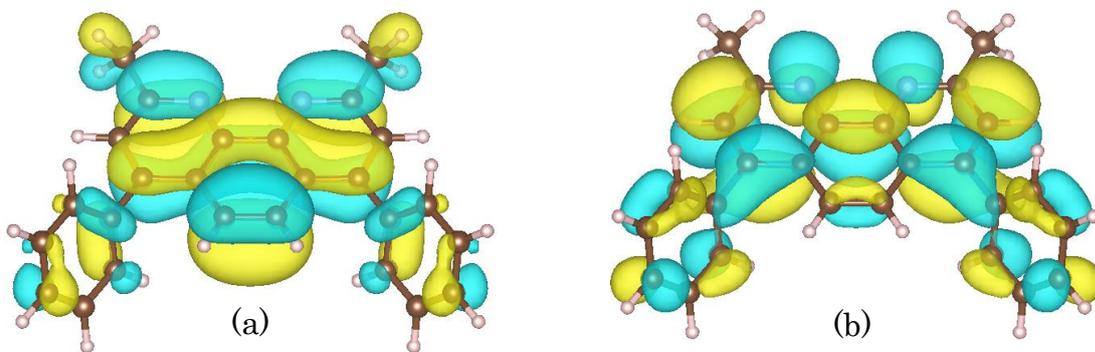


図4 BCPの基底状態での分子軌道の空間分布。(a)はHOMO、(b)はLUMO

表4 BCPの光吸収(上)、発光(下)のエネルギーと振動子強度

	励起エネルギー(eV)	励起波長(nm)	振動子強度
励起 1	3.756	330.1	0.012
励起 2	3.867	320.6	0.011
励起 1	2.988	415.0	0.013
励起 2	3.312	374.4	0.028