

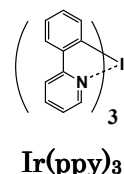
有機 EL 化合物の燐光および電荷移動度に関する理論的研究

(チッソ石油化学 (株) 1、阪府大院理 2)

○松下 武司¹、近藤 正一¹、室本 和美¹、麻田 俊雄²、小関 史朗²

【序論】

燐光性金属錯体は、有機 EL(Electroluminescence)の高効率化を実現するための手段として高い注目を集めている。例えば、tris(2-phenylpyridine) iridium [Ir(ppy)₃]をドーパントとした有機 EL 素子の発光効率は、従来の蛍光材料を利用した素子と比べ非常に効率がよく、内部量子効率ではほぼ 100%に達すると言われている。錯体の金属、配位子のチューニングによって色、効率等を改善する試みも多数報告されており、今後、様々な用途への展開が期待される。一方、理論的に発光機構を詳細に解明し、色や効率を予測することは、材料設計という観点からも特に興味深い。燐光を記述するためには多重度の異なる電子状態間の相互作用(スピン禁制遷移)を考慮する必要があり、相対論的效果が重要となる。



我々は、長年にわたりスピン軌道相互作用効果を見積もるためのプログラムを開発・検証してきた[1,2]。そしてこの手法を応用することによって、燐光材料の発光波長および遷移確率を高い精度で見積もることができることを検証し報告した[3,4]。

一方、有機 EL の発光層では燐光材料はホストにドーピングして利用される場合が多いため、化合物単体の電子状態だけではなく周辺分子からの影響も考慮することによって、より応用範囲の広い解析が期待される。今回の発表では、我々がここ数年来取り組んできた燐光 EL 材料の相対論的解析と共に、新たな取り組みとして QM/MM-MD 法を用いて EL 発光層のアモルファス状態をシミュレーションし、ホストドーパント間の相互作用、電荷移動度やドーパントの濃度の影響について検討したので報告する。

【計算方法】

電荷移動度は Marcus 理論に基づいて見積もった。ここで、再組織化エネルギーは各電子状態間の相対エネルギーから、移動積分はアモルファス状態の核配置を QM/MM-MD 法で求めた後、Valeev らによって報告されている手法[5]を用いて計算した。相対論的效果は、最適化 MCSCF 分子軌道を計算した後 second-order configuration interaction(SOCI)波動関数を構築し、スピン軌道相互作用行列を対角化することにより spin-mixed states を求めて考慮した。発光の遷移確率は Fermi's golden rule を用いて見積もった。

量子化学計算では GAMESS を、QM/MM-MD 計算では自作のプログラムを用いた。

【結果と考察】

Ir(ppy)₃には facial (C₃対称) および meridional (C₁対称) 2種類の異性体が存在する。実験的には、facial 体の方が熱力学的に安定であり発光の量子収率も高いことが報告されており、我々の理論計算の結果とも良く対応している[3]。従って、本研究でも facial 体の解析を行った。

Marcus 理論によれば移動度 k は、次式により見積もることが可能である。

$$k_{h/e} = \frac{4\pi^2}{h} t_{h/e}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{h/e} k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda_{h/e})^2}{4\lambda_{h/e} k_B T}\right)$$

ここで、 λ 、 t はそれぞれ(ホール/電子に対する)再組織化エネルギーと移動積分である。

λ は、次式を用いて見積もることが可能である。

$$\lambda_{h/e} = \{E_{+/-}(Q_0) - E_0(Q_0)\} + \{E_0(Q_{+/-}) - E_{+/-}(Q_{+/-})\}$$

Q_e ($C = 0, -, +$) は、各状態 C (中性、アニオン、カチオン) における安定な核配置を表わす。一方、Valeevらによれば、移動積分 t は次式の通り表される。

$$t_{h/e} = \frac{J_{12}^X - \frac{1}{2}(e_1^X + e_2^X)S_{12}^X}{1 - (S_{12}^X)^2}$$

$J_{12}^X \cdot S_{12}^X$ は分子 1 の軌道 X と分子 2 の軌道 X の相互作用・重なり積分、 e_i^X は分子 i の軌道 X におけるエネルギー準位を表わす。なお X は、正孔移動では最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) を、電子移動では最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) となる。

まず Ir(ppy)_3 の周辺に 4,4'- N,N' -dicarbazole-biphenyl(CBP)を 77 分子配置した系における構造を QM/MM 法を用いて求め、各分子間における電荷移動度を予測した。その結果、正孔と電子の移動度はホストである CBP の配置の仕方に大きく依存するため、その移動経路も互いに全く異なることが明らかとなった。これは、CBP の被占軌道はカルバゾールに空軌道はピフェニル部に局在化した電荷移動型であるという結果とも一致する。

次に、燐光の波長および遷移強度について検討した。一般に、輻射遷移における遷移確率は、Fermi's golden rule に基づいて以下の通り表すことができる。

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_i^n | \mu | \Psi_f^m \rangle \right|^2 \rho(\Psi_f^m) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \chi_n^i | \langle \Phi_i | \mu | \Phi_f \rangle | \chi_m^f \rangle \right|^2 \rho(\Psi_f^m)$$

ここで、 $\rho(\Psi_f^m)$ は終状態の状態密度、 $|\Phi_i\rangle$ は i 番目の電子波動関数、 $|\chi_n^i\rangle$ は n 番目の振動波動関数であり、各 spin-mixed state における波動関数を $|\Psi_i^n\rangle = |\Phi_i\rangle |\chi_n^i\rangle$ とする。本研究では、構造変位に関与する 1 つの振動モードだけを考慮し、他の振動は変化しないものと仮定して振動波動関数を discrete variable representation (DVR) により得た。燐光では終状態は同じ (SM0 即ち基底状態) と考えられるので $\rho(\Psi_f^m)$ は一定とし、各 spin-mixed state からの遷移確率として $I_{nm}^{if} = \langle \chi_n^i | \langle \Phi_i | \mu | \Phi_f \rangle | \chi_m^f \rangle$ を見積もった。

まず Ir(ppy)_3 単分子の解析を行ったところ、発光 ($\lambda_{\max} = 466, 480\text{nm}$) は主に SM5 および SM7 から SM0 への輻射遷移であり、これら spin-mixed states の主成分が励起三重項状態であることから燐光と帰属した。この結果は、実験結果 ($\lambda_{\max} = 505, 535\text{nm}$) と良く対応している。発表では、QM/MM-MD 法によって得られた構造を用いて解析した結果と比較し、発光層の中で Ir(ppy)_3 が周辺の分子から受ける影響等についても考察する予定である。

【参考文献】

- [1] S. Koseki, Y. Ishihara, H. Umeda, D. G. Fedorov and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 785 (2002).
- [2] S. Koseki, T. Matsushita and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2560 (2006).
- [3] T. Matsushita, T. Asada and S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6897 (2007).
- [4] T. Matsushita, T. Asada and S. Koseki, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13295 (2006).
- [5] E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho, S. Salman and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9882 (2006).