

CBP にドーピングされた Ir(ppy)_3 の 平衡構造およびスペクトルに関する理論的研究

(¹阪府大院理、²RIMED、³JST-CREST) ○浜村秀平¹、麻田俊雄^{1,2,3}、小関史朗^{1,2}

【序論】 有機 EL 分子の 1 つである tris-(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)_3) は優れた緑色発光材料として知られており、4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) などのホストに数%程ドーピングして発光材料として用いられる。 Ir(ppy)_3 には *fac* 体と *mer* 体の 2 つの幾何異性体が存在し、*facial* 体の方が発光効率が高いことが明らかになっている。また Ir(ppy)_3 の物理的性質は報告されているが、 Ir(ppy)_3 のアモルファス層の解析は困難なため理論的にも研究されてこなかった。本研究では、量子化学計算(QM)と力場計算(MM)を組み合わせた QM/MM 法による分子動力学(MD)シミュレーションを用いて CBP アモルファス中での Ir(ppy)_3 の平衡構造を解析し、 Ir(ppy)_3 のスペクトルが周辺の CBP によってどのような影響を受けるのかを理論的に検討した。

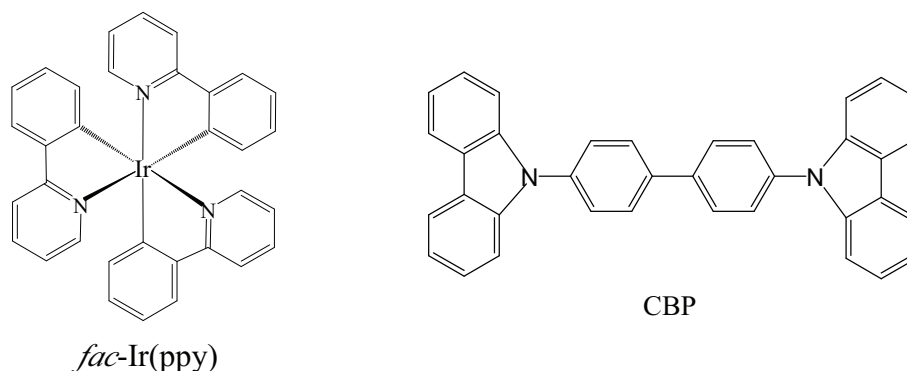


図1 *fac*- Ir(ppy)_3 と CBP の構造

【計算方法】 初めに、1 分子の *fac*- Ir(ppy)_3 の周囲に 548 分子の CBP を配置したセルを作成した。これを用いて、以下のシミュレーションを順次行った。①定積、温度 1000K、1ps の MM-MD。②温度を 1000K から 300K まで段階的に引き下げながら定積、2ps の MM-MD。③定圧、温度 300K、5ns の MM-MD。これらにより得られた構造を QM/MM-MD シミュレーションの初期構造として用いた。QM/MM 計算では Ir(ppy)_3 を QM 領域、CBP を MM 領域に設定し、定積、温度 300K のシミュレーションを行った。QM 計算として B3LYP/Lan2DZ 法を用いた。QM/MM-MD シミュレーションにより得られた構造を

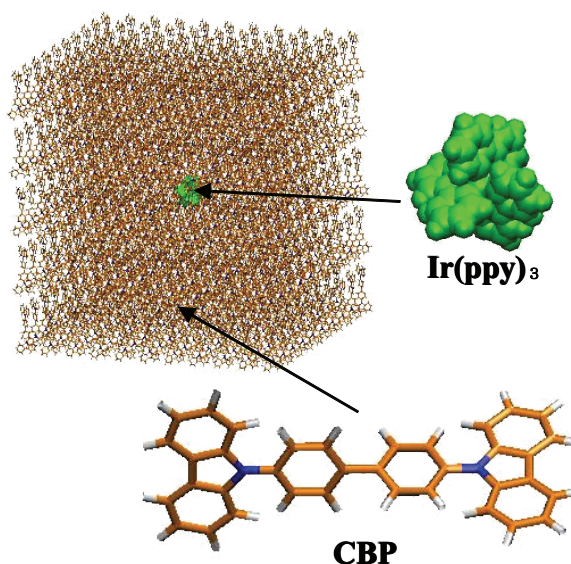
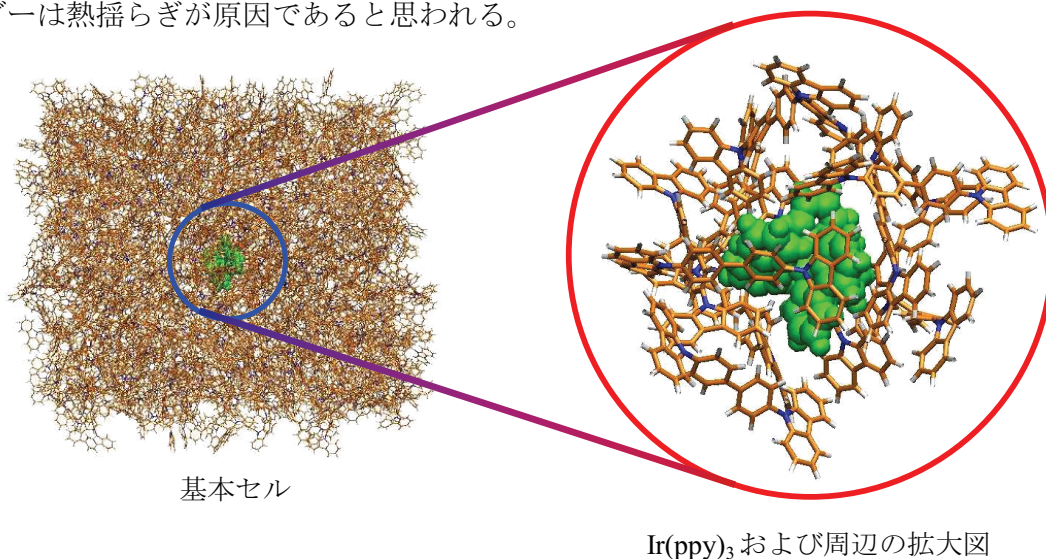


図2 MD に用いた基本セル

熱平衡構造と過程し、 Ir(ppy)_3 と配位する CBP の 2 分子からなる分子クラスターを用いて分子間相互作用および吸収波長の解析に用いた。前者の解析には BSSE 補正した MP2/LanL2DZ 法を用い、後者の解析には TD-DFT 法を用いた。

【結果と考察】 シミュレーションの結果より、アモルファス層中の Ir(ppy)_3 分子の周りには 11 個前後の CBP が配位していることが明らかになった。また分子間相互作用解析より CBP と Ir(ppy)_3 との環同士の配向及び分子間相互作用の間には、parallel displacement(PD)型およびT-shape 型の配向を持つ時に、分子間相互作用が大きく安定化している¹ことが明らかになった。そこでまず、分子間相互作用が Ir(ppy)_3 の幾何学的構造および吸収波長に与える影響を解析した。シミュレーションにおける Ir(ppy)_3 の幾何学的構造の変化は、主にフェニルピリジン環のねじれに帰着される。B3LYP/LanL2DZ 法で構造最適化した Ir(ppy)_3 を用いて吸収波長の計算を行い解析した結果、400nm 付近において実験値²に類似したピークが得られたが、長波長側におけるショルダーは再現できなかった。シミュレーションより得られた Ir(ppy)_3 の幾何学的構造を用いて同様の計算を行った結果、構造最適化した Ir(ppy)_3 と比べてややレッドシフトしショルダーにピークを持つ構造が出現した。このことから実験のスペクトルに見られるショルダーは熱揺らぎが原因であると思われる。



次に Ir(ppy)_3 と配位する 1 分子の CBP からなる分子クラスターにおいて、吸収スペクトルを予測した。このスペクトルの解析より、分子間相互作用がどのような影響を与えるのかを現在解析中である。詳細は当日報告する。

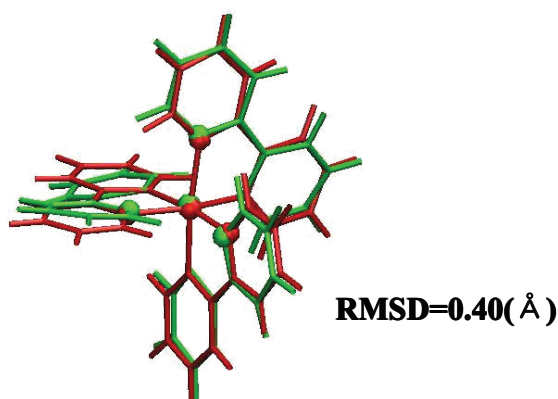


図4 最適化構造(赤)及びシミュレーションで得られた構造(緑)

- 【参考文献】 (1) T. Janowski, P. Pulay, *Chem.Phys.Lett.*, **447** (2007) 27–32.
(2) N. Ide et al., *Thin.Solid.Films*, **509** (2006) 164–167.