

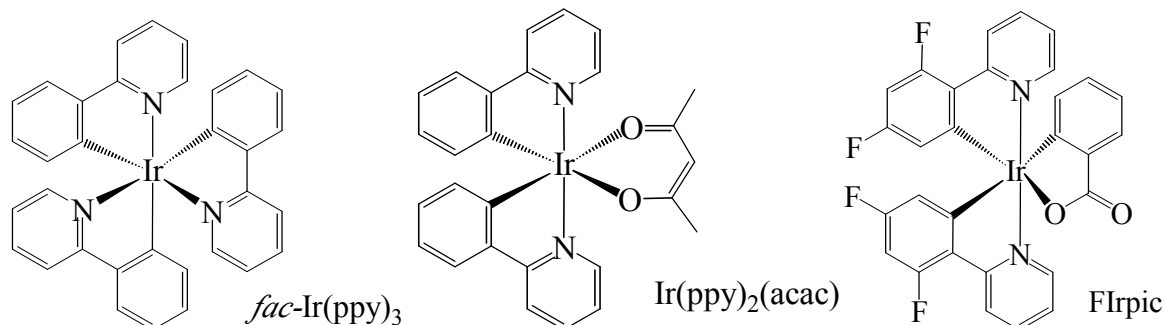
有機 EL に用いられるイリジウム錯体の燐光過程の理論的解析

(阪府大院・理¹, RIMED²) ○鎌田 尚也¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

序論

遷移金属錯体の光物理・化学的性質に関する研究は、近年様々な分野で注目を集めている。燐光を用いれば、高い発光効率が得られるということは原理的には 1960 年代から知られていた。常温で強い燐光を発生し、速い輻射遷移を起こすためにはエネルギー的に低い電子的な励起状態間における強いスピン軌道相互作用 (SOC) 効果が必要とされる。このような強い SOC 効果を得る最も一般的な手法は、イリジウムや白金のような重金属元素の錯体を利用することである。燐光を利用することができれば、従来の蛍光素子の約四倍の高効率化が可能である。これは、電子と正孔の再結合によって電気的に励起子を生成させる際に三つの sublevel を有する三重項状態は一重項状態の約三倍の励起子を有することができるためである。

本研究の目的は有機 EL デバイスに燐光材料として用いられるイリジウム錯体の発光の過程を理論的に解析することである。すでに報告されている緑色燐光材料である *fac*-Ir(ppy)₃ [1] と青色の燐光材料として知られている FIrpic および *fac*-Ir(ppy)₃ のひとつの ppy 配位子を acetylacetonate (acac) に置換した (ppy)₂Ir(acac) の 3 種の錯体について発光波長と発光強度の比較を行った。



計算方法

基底状態における幾何学的構造は、hybrid DFT のひとつである B3LYP 法を用いて最適化した。最低励起三重項状態の幾何学的構造は U-B3LYP 法を用いて最適化した。基底関数には effective core potential (ECP) 基底関数系のひとつである SBKJC 基底を用い、分極関数を追加した。また、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの一重項および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために、平均化 MCSCF 法を用いた。この方法により求めた MCSCF 分子軌道を用いて second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それを対角化することで spin-mixed (SM) 状態を求めた。

結果と考察

基底状態と最低三重項状態の最適化構造の変位 root-mean square displacements (RMSD) を求めた。*fac*-Ir(ppy)₃ では RMSD が 0.06 Å と非常に小さい。Ir(ppy)₂(acac) と FIrpic の RMSD はそれぞれ 0.25 Å、0.11 Å となり *fac*-Ir(ppy)₃ と比較すると基底状態と最低三重項状態における構造の変化が大

きいことが明らかになった。図 1 に $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ に対して得られた自然軌道を示した。

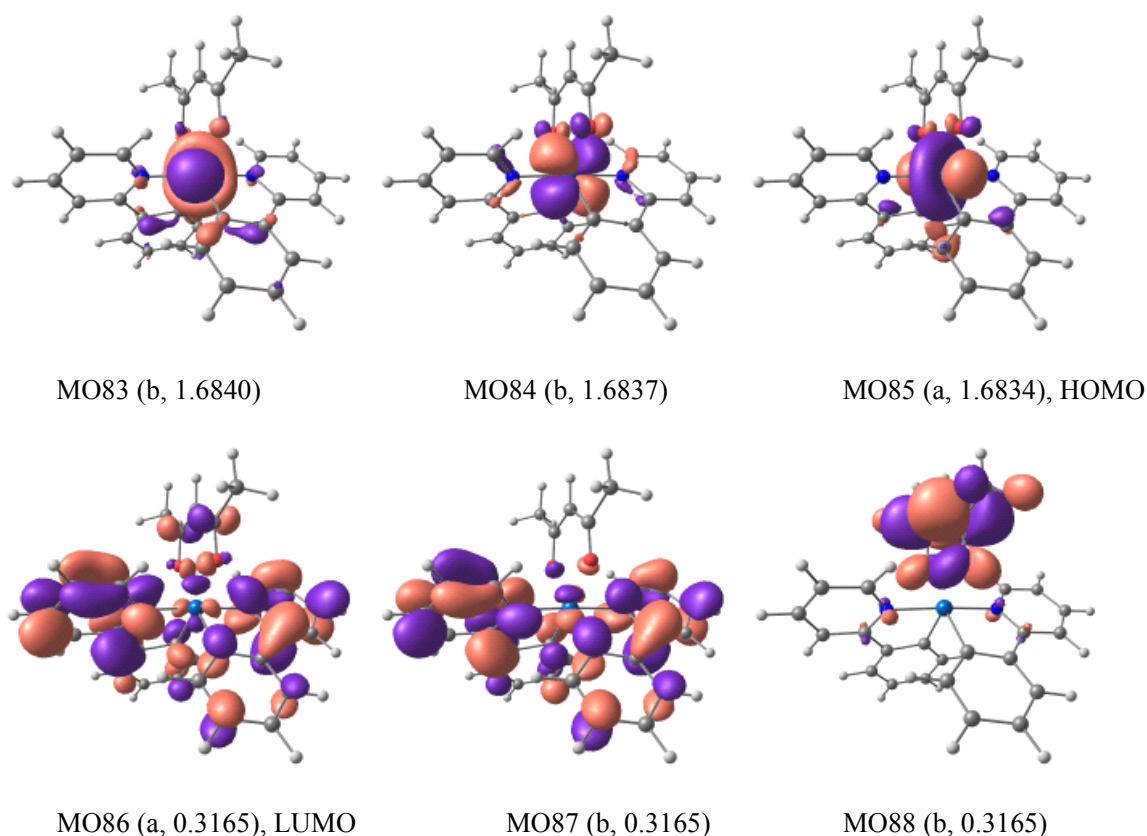


図 1. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ の活性空間に含めた基底状態の構造を用いて求めた MCSCF 自然軌道
括弧内は対称性と占有数

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ における SM 状態の相対エネルギーと基底 SM 状態 (SM0) からの遷移モーメントを表 1 にまとめた。遷移モーメントの大きい SM2 状態からの発光が期待される。SM2 状態は T_1 成分が大きく、燐光と考えることができる。発光エネルギーは 20613 cm^{-1} であり、これは 485 nm の光に相当し、実測値よりも 13 nm 短い。3 種の錯体に関する詳細な解析結果は当日報告する。

表 1. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ における SM 状態の相対エネルギー [cm^{-1}] と基底 SM 状態からの遷移モーメント (TDM) [$\text{e} \cdot \text{bohr}$] および断熱成分

State	$\Delta E [\text{cm}^{-1}]$	TDM	Character	Coefficient
SM0	0		$S_0(^1A)$	0.97
SM1	20504	0.003	$T_1(^3B)$	0.67
			$T_2(^3A)$	0.18
SM2	20613	0.425	$T_1(^3B)$	0.67
			$T_2(^3A)$	0.19
SM3	20779	0.236	$T_1(^3B)$	0.71
SM4	21079	1.081	$S_1(^1B)$	0.57
			$T_2(^3A)$	0.22
SM5	21875	0.013	$T_1(^3A)$	0.64

参考文献

[1] T. Matsushita *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897-6903