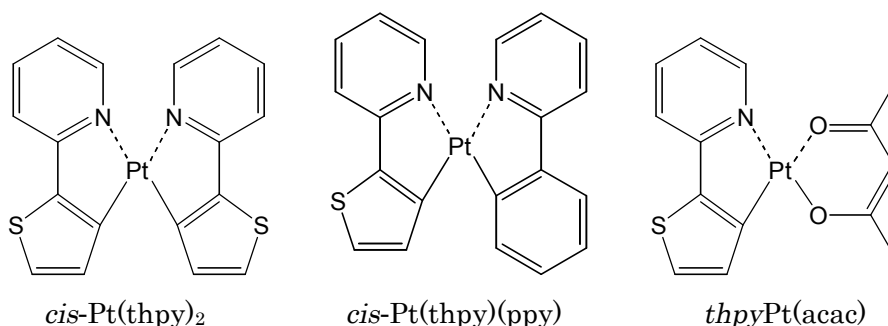


3P111

赤色系発光材料に用いられる白金錯体の発光メカニズムに関する理論的解析
(阪府大院理¹, RIMED²) ○鍵田侑希¹, 麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

【序論】

近年、照明やディスプレイに応用可能な次世代デバイスとして有機 EL 素子が注目されている。有機 EL 素子は自発光、高輝度、軽量かつ薄型と機能性を備えている。また、赤・緑・青色の三原色を組み合わせることでフルカラー表示が可能となる。そのため、三原色のそれぞれについて発光色素の開発が精力的に行われてきた。赤色系燐光発光材料としては Pt(II)錯体の報告が多い。例えば、*cis-bis*-[2-(2'-thienyl)pyridine] platinum (*cis*-Pt(thpy)₂) は溶液中あるいは EL 素子中で 580 nm 付近に燐光発光ピークを持つことが知られている。本研究の目的は、橙色発光材料である *cis*-Pt(thpy)₂ を親分子とし、一方の thpy を ppy や acac に置換することによる発光波長の変化を調査し、さらに配位子への置換基導入による影響を理論的に解析することである。



【計算方法】

cis-Pt(thpy)₂, *cis*-Pt(thpy)(ppy), thpyPt(acac)の基底状態の構造を R-B3LYP/SBKJC+p により、最低三重項状態の構造を RO-B3LYP/SBKJC+p 法により最適化した。multi-configuration self-consistent field (MCSCF)の活性空間には、Pt の 5 つの d 軌道および配位子の 2 つの π*軌道を含めた。基底状態および最低励起三重項状態の metal-to-ligand charge-transfer (MLCT)および ligand-centered (LC)を含めた 10 状態について平均化 MCSCF を実行した。この MCSCF 法によって求めた分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)波動関数を構築し、spin-orbit coupling (SOC) matrix を作り、それを対角化することにより spin-mixed states を求めた。なお、SOC 法の external space には、MCSCF Fock operator の固有値の低いものから順に 30 軌道を含めた。

【結果と考察】

各錯体の S₀ と T₁ における thpy 配位子と Pt との結合距離を比較すると、T₁ の時の方が短くなる傾向が見られた。また、片方の配位子を thpy から ppy や acac に変化させても thpy 配位子の構造に変化はほとんど起きず、Pt と配位子間の結合距離、配位子の平面が変位することで配位子間の反発を回避していると考えられる。

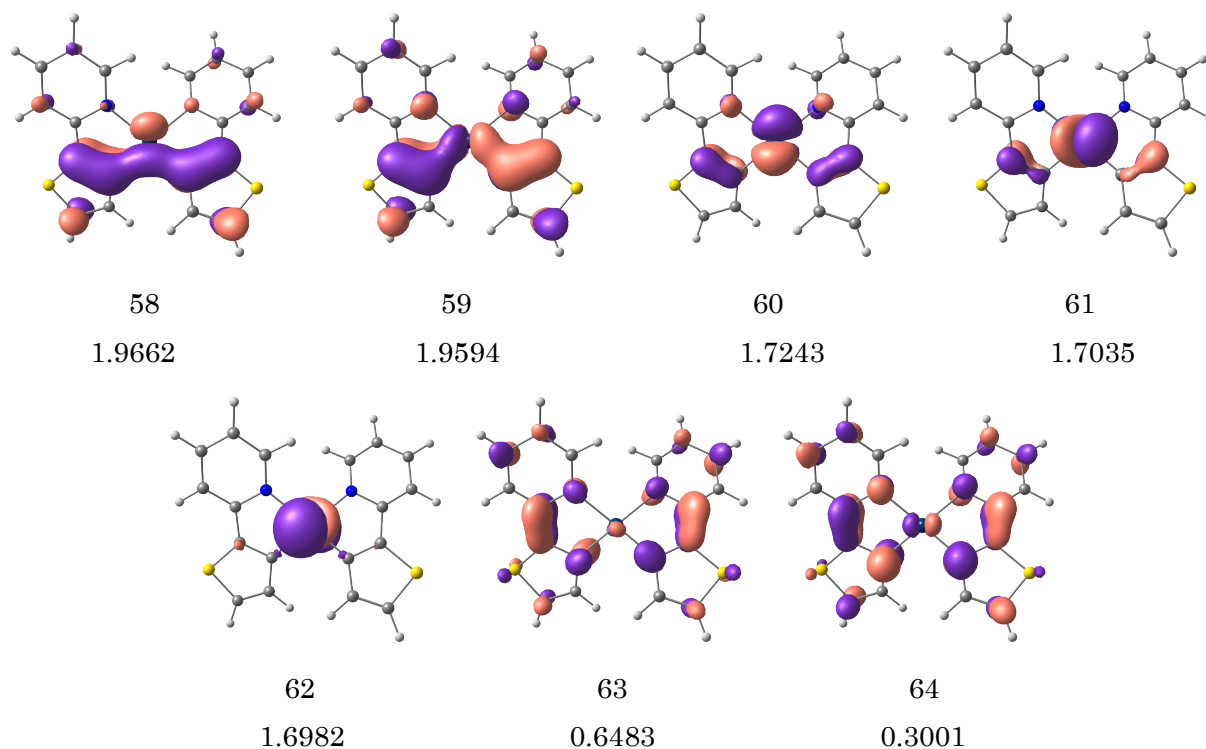


図 *cis*-Pt(thpy)₂における MCSCF 自然軌道 下段の数字は occupation number

上図は MCSCF の自然軌道である。58~62 までの軌道は Pt の d 軌道と配位子の π 軌道が混合した占有軌道、63, 64 は配位子の π^* 軌道が主な非占有軌道である。

右表は *cis*-Pt(thpy)₂ の発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性についてまとめたものである。

SM1~SM3, SM4~SM6 はそれぞれ T₁、T₂ の sublevel を主成分とする。SM2 は SM1 よりも大きな遷移モーメントを有し、発光は SM2 から起きていると考えられる。SM7 は S₁ の割合が大きく、蛍光に対応する。これらの結果は実験値と良く一致している。配位子置換および配位子への置換基導入による影響については当日発表する。

表 *cis*-Pt(thpy)₂ の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー ΔE [cm⁻¹], 遷移モーメント [eÅ] および特性

	ΔE [cm ⁻¹]	TDM [eÅ]	character	coefficient
SM0	0		S ₀	1.00
SM1	17239	0.0185	T ₁	0.84
			T ₂	0.04
			T ₃	0.12
SM2	17240	0.2076	T ₁	0.84
			T ₂	0.04
			T ₃	0.12
SM3	17512	0.2064	S ₂	0.07
			T ₁	0.93
SM4	18956	0.5527	S ₁	0.17
			T ₂	0.59
			T ₃	0.24
SM5	19412	0.1177	T ₁	0.05
			T ₂	0.83
			T ₃	0.12
SM6	19602	0.2757	S ₂	0.05
			T ₁	0.03
			T ₂	0.90
SM7	20232	0.2631	S ₁	0.41
			T ₂	0.33
			T ₃	0.26