

QM/MM法による青色発光材料の開発
を目的としたイリジウム錯体の平衡構造
およびスペクトル解析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】 Ir 錯体はカルバゾール誘導体などに数 wt%ドープすることで発光材料として用いることができる。また、配位子を変えたり、置換基を導入すれば発光波長を変える事が可能である。中でも tris-(2-phenylpyridine)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)は項間交差を経由した後、三重項励起状態からの放射遷移確率が高いことから、良好な量子収率が得られる¹。そこで 4,4'-N,N'-dicalbazole-biphenyl (CBP)にドープすることで緑色発光材料として用いられている。本研究では、新たな Ir 錯体の分子設計を行うことを目的として、熱揺らぎを考慮するため、量子力学計算(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 中における $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の理論的解析を行った。更に新たな青色発光材料の設計を行うために、bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (FIrpic)の配位子に電子吸引性置換基や電子供与性置換基を導入し、発光スペクトルの予測を行った。FIrpic は青色発光材料として用いられている錯体である。

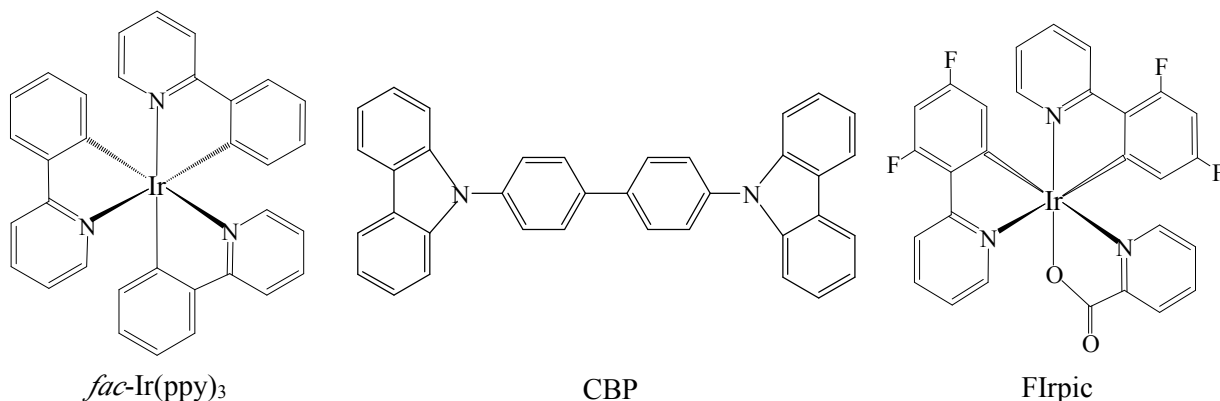
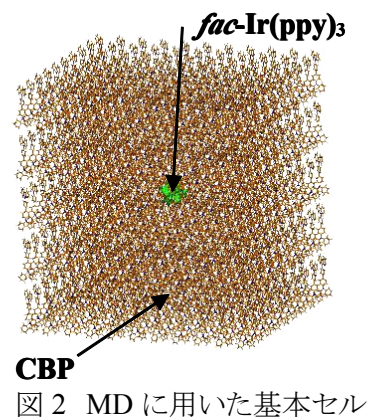


図1 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ と CBP、FIrpic の構造

【計算方法】 QM 計算には DFT (B3LYP)法、MM 計算には Amber99 力場を用いた。1 分子の $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ の周囲に 548 分子の CBP を配置した構造を基本セルとし、MD シミュレーションを以下の順に実行した。①定圧、温度 300K、5nsec の MM-MD。②定積、温度 300K、6psec の QM/MM-MD。QM/MM-MD シミュレーション中に現れる複数の構造をとりあげ、Ir 錯体とその周辺の CBP との結合エネルギーを解析した。更に、吸収および発光スペクトルを計算し実験結果と比較検討した。これらの計算には、



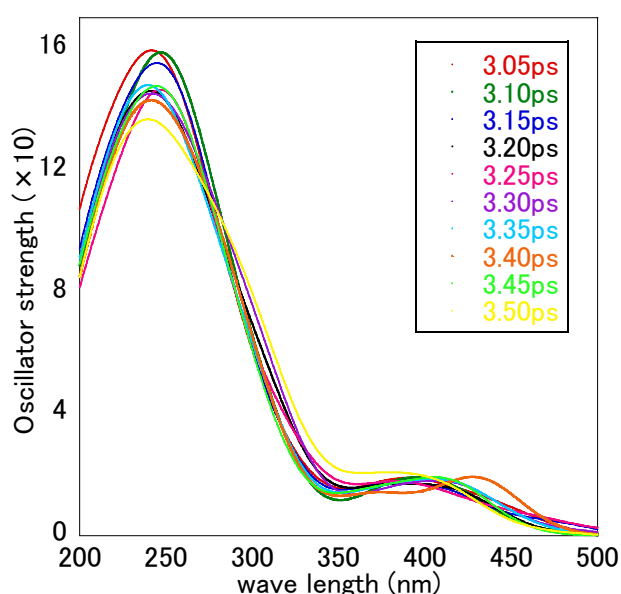
LanL2DZ 基底関数による MP2、TD-DFT および CASSCF 波動関数を用いた。また新たな青色発光錯体を設計するために、Flrpic およびその誘導体について基底状態の構造最適化を B3LYP/LanL2DZ 法で行った。

【結果と考察】 シミュレーションの構造から、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 Ir(ppy)₃ と CBP が parallel displacement(PD)型および T-shape 型の配向を有するときに、分子間相互作用が大きく、全エネルギーが安定化している²ことが明らかになった。そこでまず、Ir(ppy)₃ と CBP の分子間相互作用が 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。シミュレーション結果から、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³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。シミュレーションから得られた 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⁴が出現した。(図 3) 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によるフェニルピリジン環のねじれが原因であると考えられる。また相互作用の強い分子対について吸収波長の計算を行った結果、相互作用の弱い分子対に比べて 400nm 付近におけるスペクトルにより大きな変化が見られた。これは Ir(ppy)₃ の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が CBP の π 軌道と相互作用することで影響を受けた事が原因と考えられる。以上より、構造の熱揺らぎやホスト分子との分子間相互作用によって、Ir 錯体の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が強い影響を受け、スペクトルが変化することが明らかになった。現在、MD 中の構造を用いて d- π^* 遷移を考慮した CASSCF 計算による発光スペクトルの計算を実行中である。詳細は当日報告する。

青色発光材料の開発を目的として、Flrpic を基に電子吸引性または電子供与性の置換基を導入することにより、分子設計を行う。その

準備段階として、B3LYP/LanL2DZ により置換基が HOMO, LUMO 近傍の分子軌道に与える影響を解析した。現在 d- π^* 遷移を考慮した CASSCF 法を用いて発光スペクトルを計算中である。詳細は当日報告する。

図 3 MD の 3~3.5psec における Ir(ppy)₃ の吸収スペクトル



[1] A. Endo *et al. Chem. Phys. Lett.*, **460** (2008) 155-157

[2] T. Janowski and P. Pulay *et al. Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007) 27-32

[3] N. Ide *et al.*, *Thin.Solid.Films*, **509** (2006) 164-167.

[4] 第 3 回分子科学討論会 3P137