

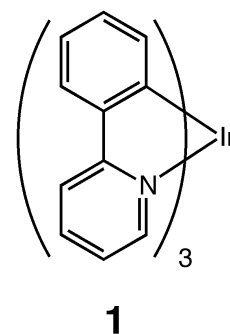
燐光性イリジウム錯体の重水素化効果に関する DFT 計算

(産総研・ナノテク*, 産総研環境化学**)

○下位幸弘*, 安倍 太一**, 宮沢 哲*, 川西 祐司*

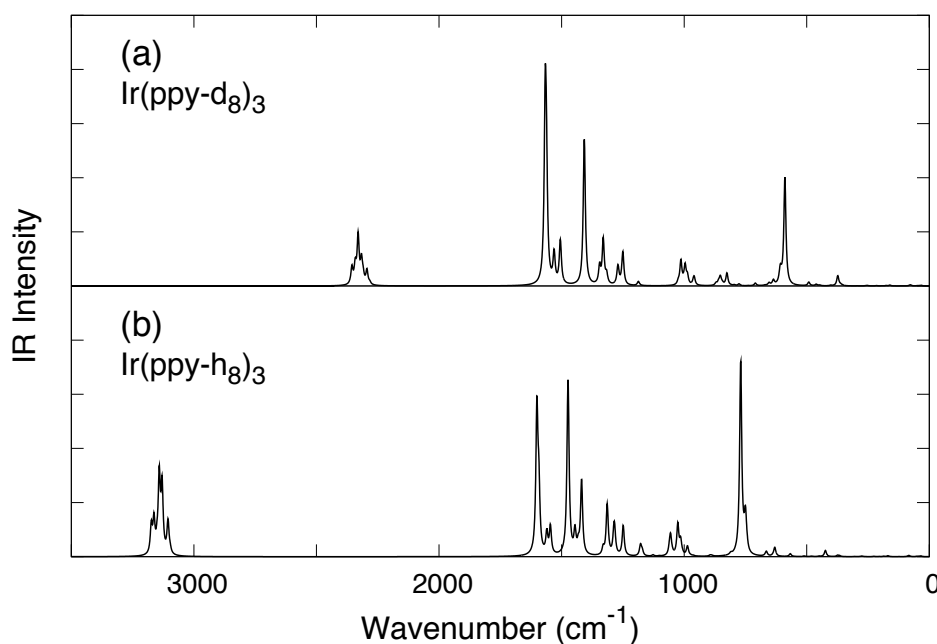
【序】

トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III) 錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**1**) は、有機 EL 素子において燐光材料として用いられる代表的な錯体である [1]。最近、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を重水素化することにより、溶液中での量子発光効率が向上することが、安倍らにより報告されている [2]。発光スペクトルの解析から、重水素化により非輻射過程の反応速度が遅くなっている事が示され、これが発光効率向上の原因と考えられる。本発表では、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体の重水素化効果をより詳しく調べるため、密度汎関数法 (DFT) による理論計算を行い、実験との比較をおこなう。



【計算】

DFT 計算は、B3LYP 汎関数、LanL2DZ 基底を適用し、Gaussian 09 を用いておこなった。基底状態 S_0 に対する振動計算を、重水素体ならびに無置換体についておこなった。振動数の scaling factor として 0.9756 を用いた [3]。また、時間依存 DFT 法により励起状態の計算をおこない、最低三重項状態 T_1 に対する安定構造を求めた。



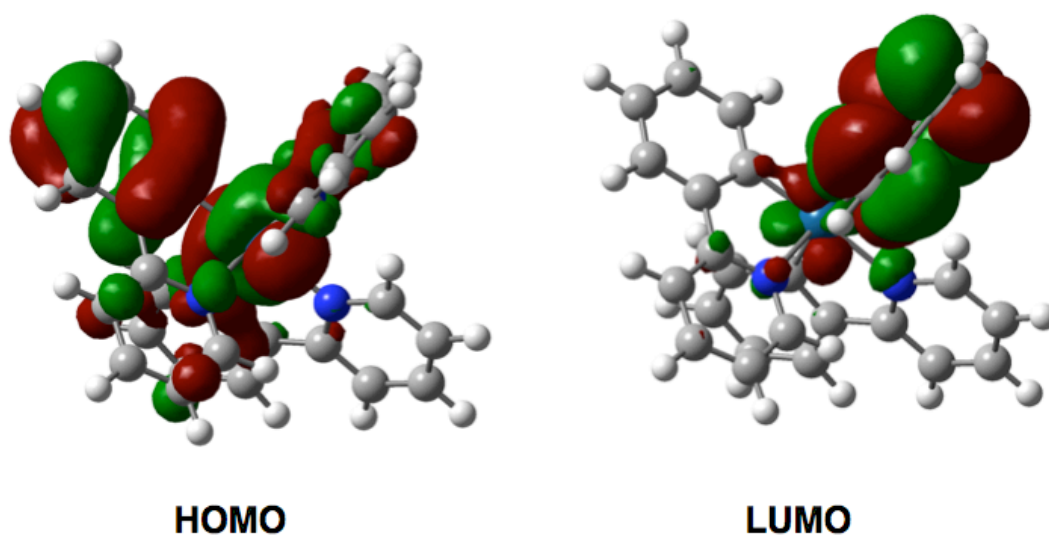
【図 1】 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ の IR スペクトル (a) $\text{Ir}(\text{ppy-d}_8)_3$, (b) $\text{Ir}(\text{ppy-h}_8)_3$

【結果と考察】

図1は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ facial 体に対して計算により求められた IR スペクトルで、(a)すべての水素原子を重水素化した $\text{Ir}(\text{ppy-d8})_3$ と (b) 無置換体 $\text{Ir}(\text{ppy-h8})_3$ を比較して示している。計算結果は、実験との比較的良い一致をし、 3140 cm^{-1} 付近に見られた CH 伸縮振動が、重水素化により、 32330 cm^{-1} 付近まで低エネルギーシフトするなど顕著な重水素化効果が見られた。

$\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 分子は基底状態で C_3 対称性を持つが、 T_1 安定構造では、 C_1 に対称性が低下する。この構造での T_1 状態は HOMO - LUMO 遷移で支配される。図2に示したように、HOMO は Ir ならびに1つの ppy 配位子のフェニル環にほぼ局在している。一方、LUMO は、別の ppy 配位子に局在していることがわかる。

当日は、より詳しい結果を報告する予定である。



【図2】 T_1 安定構造での、 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ の HOMO ならびに LUMO

【文献】

- [1] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4.
- [2] T. Abe, A. Miyazawa, H. Konno, Y. Kawanishi, *Chem. Phys. Lett.* **491** (2010) 199.
- [3] B. F. Minaev, V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, M. A. Girtu, H. Agren, *Russ. J. Appl. Chem.* **82** (2009) 1211.