

2P111

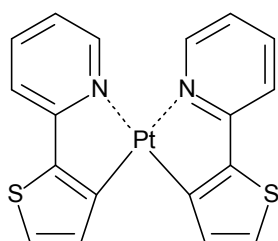
白金錯体を用いた赤色燐光発光材料の理論設計

(阪府大院・理¹, RIMED²) ◦鍵田 侑希¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

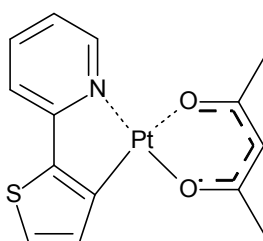
【序論】

この 20 年の間に、燐光発光有機遷移金属錯体の分野の研究は、光学素子装置や光電子装置に対する幅広い有用性により、ますます盛んになった。特に、有機 EL 素子については次世代ディスプレイとしての期待が大きい。ディスプレイとして実用化されているが、より色純度が高い有機発光材料が望まれている。Pt(II) 錯体は室温で燐光発光する化合物が数多く報告されている。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。

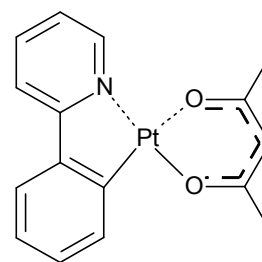
我々の研究室では、スピン軌道相互作用効果を考慮し、燐光スペクトルを理論的に予測した¹。そこで本研究では、この方法を用いて塗布型燐光材料の理論的開発を試みる。その第一段階として、橙色発光材料である *cis*-Pt(thpy)₂ を親分子とし、一方の thpy を有機溶剤への溶解性およびホスト高分子材料への分子分散性の向上効果のある置換基に置換しやすい acetylacetonato (acac) に置換することによる発光波長の変化を調査し、さらに配位子への置換基導入による影響を理論的に解析した^{2,3}。さらに、これらの結果をもとに、より適切な赤色燐光発光材料を提案する。



cis-Pt(thpy)₂



thpyPt(acac)



ppyPt(acac)

【計算方法】

錯体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。各電子状態を記述する分子軌道は multi-configuration self-consistent field (MCSCF) 法により求めた。なお、その活性空間には、Pt の 5 つの d 軌道および配位子の 2 つの π* 軌道を主成分とする軌道を含めた。基底状態、metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) 状態および ligand-to-ligand charge-transfer (LLCT) 状態を含めた 10 状態に対して平均化 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 (SM) 状態を求めた。なお、SOC 法の外部空間には、MCSCF Fock 演算子の固有値の低いものから順に 30 軌道を含めた。すべての計算には GAMESS プログラムを用いた。

【結果と考察】

各錯体の S₀ 状態と T₁ 状態における thpy 配位子と Pt との結合距離を比較すると、T₁ 状態の時

の方が短くなる傾向が見られた。また、片方の配位子 thpy を acac または ppy で置換しても、もう一方の 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、配位子の分子面がわずかに変位する程度である。

表 1 ~ 3 に *cis*-Pt(thpy)₂、*thpy*Pt(acac)、*ppy*Pt(acac)の発光エネルギー、遷移モーメントの結果を示した。*cis*-Pt(thpy)₂の発光は SM2 状態から起こっていると考えられ、これは実験結果と矛盾しない。*thpy*Pt(acac)の thpy の π共役系を拡張することで発光波長は長波長シフトすることは知られている。我々の結果から、溶解性を高めるアルコキシ基をジケトン型配位子に導入した場合、波長はほとんど変化せず、溶解性のみを高めることが明らかになった。配位子置換および配位子への置換基導入による影響の詳細は当日発表する。

表 1. *cis*-Pt(thpy)₂の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0			S ₀	0.99
SM1	17462	0.0052	T ₁	0.81
			T ₃	0.14
SM2	17465	0.1007	T ₁	0.81
			T ₃	0.13
SM3	17765	0.4321	T ₁	0.92
			S ₂	0.07
SM4	19045	0.5091	T ₂	0.56
			T ₃	0.28
			S ₁	0.14
SM5	19499	0.0321	T ₂	0.76
			T ₃	0.15
SM6	19781	0.7025	T ₂	0.87
SM7	20465	0.9333	S ₁	0.39
			T ₂	0.34
			T ₃	0.27

表 2. *thpy*Pt(acac)の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0			S ₀	0.99
SM1	18854	0.0098	T ₁	0.91
			T ₂	0.09
SM2	18855	0.0422	T ₁	0.91
			T ₂	0.09
SM3	18961	0.2729	T ₁	0.95
			S ₂	0.04
SM4	22019	1.0713	T ₂	0.61
			S ₁	0.29
SM5	22918	0.0021	T ₂	0.61
			T ₃	0.32
SM6	23627	1.0037	T ₂	0.57
			T ₃	0.16
			S ₁	0.15
SM7	24104	0.9973	S ₂	0.53
			T ₃	0.45

表 3. *ppy*Pt(acac)の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0	20010	0.0196	S ₀	0.99
SM1	20182	0.5846	T ₁	0.43
			T ₂	0.50
SM2	20600	0.1779	T ₁	0.60
			T ₂	0.39
SM3	20663	0.1652	T ₁	0.65
			S ₁	0.32
SM4	21928	0.0226	T ₂	0.66
			T ₃	0.25
SM5	22192	0.1525	T ₁	0.42
			T ₃	0.45
SM6	23681	0.3558	T ₃	0.57
			T ₁	0.22
			S ₁	0.21
SM7	24444	1.0930	S ₂	0.50
			T ₃	0.32

【参考文献】

- [1] Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295.
- [2] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 第 8 回研究会 RIMED シーズ発掘講演会.
- [3] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 第 14 回理論化学討論会. 講演番号 1P301
- [4] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 分子科学討論会 2010. 講演番号 3P111