

青色燐光イリジウム錯体に関する理論的研究

(阪府大院理 *, RIMED **) ○鎌田 尚也*, 麻田 俊雄**, 小関 史朗**,

【序論】

有機 EL 素子において蛍光を用いるよりも燐光を用いることでより高い発光効率が得られるということは知られている。常温で強い燐光を発し、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励起状態間において強いスピン軌道相互作用 (Spin-orbit coupling (SOC)) 効果が生じる必要がある。本研究の目的は、有機 EL 素子の燐光材料として用いられるイリジウム錯体の発光過程を理論的に解析し、効率の高い青色燐光材料を理論的に設計することである。配位子として 2-phenylpyridin (ppyH) を 2 つ持つイリジウム錯体と 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine (dfppyH) を 2 つ持つイリジウム錯体に着目し、残るもうひとつの配位子を ppy¹、dfppy、piclinato (pic)、acetylacetonato (acac) としたときの燐光波長の変化^{2,3}とその原因を調査し、燐光材料としてより適切なイリジウム錯体を提案する。

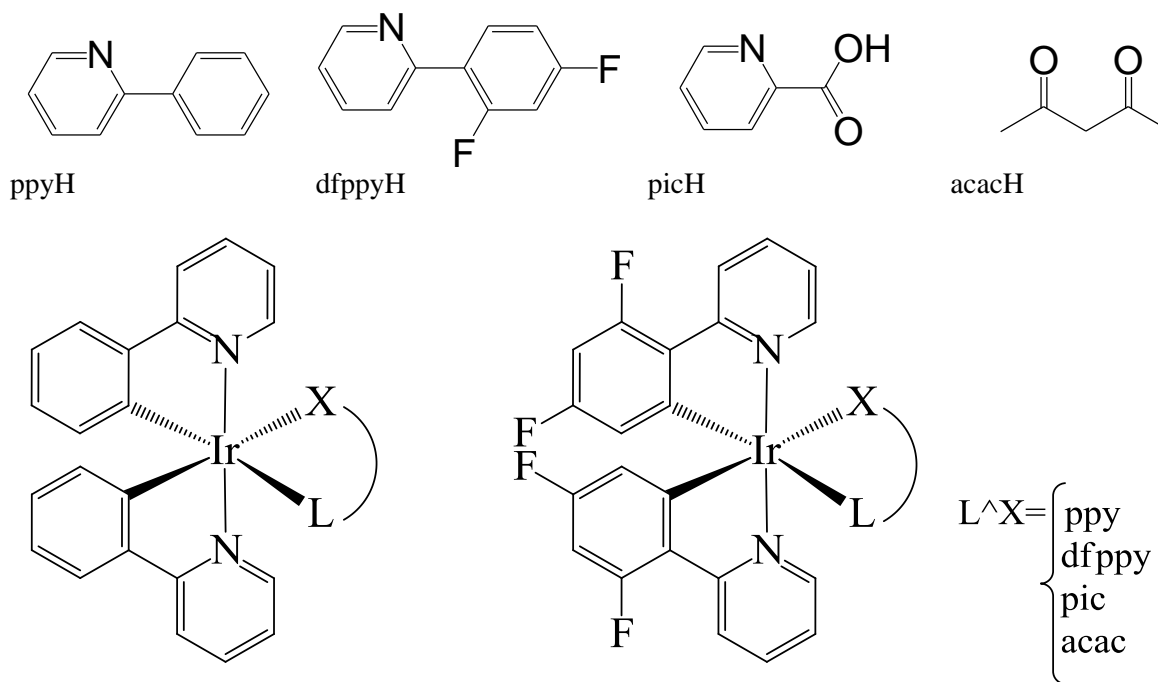


図 1: 考慮した錯体

【計算方法】

各錯体の基底状態と最低三重項状態の構造最適化は B3LYP/SBKJC+p 法により実行した。基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起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、10 個の一重項状態と 9 個の三重項状態の平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF) 法を用いた。この方法により求めた分子軌道を用いて 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。これら全ての計算には GAMESS を用いた。

【結果】

本研究では SM 状態をエネルギーが低い順に SM0, SM1, SM2, … と命名する。Ir(ppy)₂(acac) の SM1~SM3 状態の主成分は断熱近似における T₁ である。表 2 より基底状態 SM0 との遷移双極子モーメント (TDM) が大きい SM2 状態からの遷移により発光を発生していると解釈できる。この発光のピーク波長は 485 nm (20613 cm⁻¹) と計算され、実測値 (516 nm) より 30 nm ほど短い。より信頼できる波動関数を用いることで実測値に近い値が得られるものと期待される。

Ir(dfppy)₂(acac)では、より短い波長の発光が予測された (418 nm, 23914 cm⁻¹)。すなわち、フッ素置換により発光のピーク波長は 70 nm ほど短波長シフトすると予測された。これは実験値の傾向と矛盾しない。acac を pic に置換することにより Flrpic となるが、この置換により発光のピーク波長が 30 nm ほど長くなる。

緑色発光材料として知られている Ir(ppy)₃ の発光波長の実測値は 515 nm であるのに対し、本計算方法で求めると 463 nm と得られ 50 nm ほど短い。Ir(ppy)₃ と Ir(ppy)₂(acac)を比較すると、ppy を acac に置換することで僅かに長波長シフトすることが確認できた。また、その時の TDM は大きくなるという結果を得た。これは ppy より acac の方がイリジウム原子との相互作用が小さく、ppy とイリジウム原子の距離が近くなり ppy の π 軌道とイリジウム原子の d 軌道との相互作用が大きくなり、ppy の π 軌道とイリジウム原子の d 軌道間の遷移確率が大きくなったためと考えられる。

さらに、pic 配位子を用いた際の結果もふまえ、より短波長でさらに効率の高いイリジウム錯体の設計を行う予定である。詳細な結果については当日発表する。

表 1. Ir(ppy)₃ の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE ^{*1}	TDM ^{*2}	Character	
SM0	0		S ₀ (¹ A)	0.98
SM1 (2)	21595	0.070	T ₁ (³ E)	0.52
			T ₃ (³ A)	0.17
			T ₁ (³ E)	0.27
SM2	21661	0.013	T ₁ (³ E)	0.27
			T ₃ (³ A)	0.24
			S ₄ (¹ A)	0.16
			T ₄ (³ E)	0.22
SM3 (2)	21670	0.107	T ₂ (³ A)	0.20
			T ₁ (³ E)	0.17
			T ₁ (³ E)	0.17
			T ₂ (³ A)	0.57
			T ₂ (³ A)	0.26
SM4	21695	0.004	S ₂ (¹ A)	0.23
SM5 (2)	21833	0.725		

^{*1} cm⁻¹ ^{*2} e·bohr

表 2. Ir(ppy)₂(acac) の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE ^{*1}	TDM ^{*2}	Character	
SM0	0		S ₀ (¹ A)	0.97
SM1	20504	0.033	T ₁ (³ B)	0.67
			T ₃ (³ A)	0.18
SM2	20612	0.425	T ₁ (³ B)	0.67
			T ₃ (³ A)	0.19
SM3	20779	0.013	T ₁ (³ B)	0.71
SM4	21079	1.081	S ₁ (¹ B)	0.57
			T ₃ (³ A)	0.22
SM5	21875	0.013	T ₂ (³ A)	0.64
SM6	21999	0.036	T ₂ (³ A)	0.58
SM7	22031	0.893	T ₂ (³ A)	0.66
SM8	23208	0.174	S ₂ (¹ A)	0.34
			T ₅ (³ B)	0.16
			T ₆ (³ A)	0.16

^{*1} cm⁻¹ ^{*2} e·bohr

表 3. Ir(dfppy)₂(acac) の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE ^{*1}	TDM ^{*2}	Character	
SM0	0		S ₀ (¹ A)	0.98
SM1	23767	0.088	T ₁ (³ A)	0.44
			T ₃ (³ B)	0.18
			T ₂ (³ B)	0.34
SM2	23881	0.033	T ₁ (³ A)	0.23
			T ₃ (³ B)	0.15
			T ₁ (³ A)	0.42
			T ₃ (³ B)	0.24
SM3	23914	0.635	S ₁ (¹ B)	0.24
SM4	23982	0.088	T ₁ (³ A)	0.23
			T ₃ (³ B)	0.23
			T ₂ (³ B)	0.15
SM5	24160	0.045	T ₂ (³ B)	0.45
SM6	24357	0.699	T ₁ (³ A)	0.26
			T ₂ (³ B)	0.23

^{*1} cm⁻¹ ^{*2} e·bohr

【参考文献】

- [1] T. Matsushita; T. Asada; S. Koseki. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897-6903.
- [2] 鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗. 分子科学討論会 2010. 講演番号 1P117.
- [3] 鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗. 第 14 回理論化学討論会. 講演番号 1P18.