

有機 EL 錯体における燐光過程の理論的考察

(阪府大院理¹, RIMED², JNC Co.³) 小関史朗^{1,2}, 鎌田尚也¹, 鍵田侑希¹,
麻田俊雄^{1,2}, 松下武司^{2,3}

Theoretical Investigations on OLED Phosphorescent Complexes

(OPU¹, RIMED², JNC Co.³) Shiro Koseki^{1,2}, Na-oya Kamata¹, Yuhki Kagita¹,
Toshio Asada^{1,2}, Takeshi Matsusita^{2,3}

【序】

液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発には何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす新規発光材料の提案を試みる。

【計算方法】

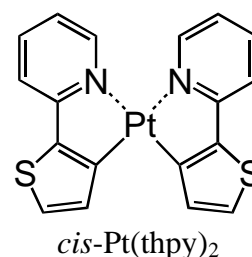
基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造を密度汎関数法 (B3LYP/SBKJC+p) により最適化し、適切で実行可能な活性空間を用いた MCSCF 法により分子軌道を求める。さらに、動的相関を考慮した Second-order configuration interaction 法により波動関数を構築し、それらを用いてスピン軌道相互作用行列を構築・対角化し、電子状態 (Spin-mixed (SM) states) の波動関数を求めた。なお、ECP 基底関数を用いたため、スピン軌道相互作用の見積もりには Breit-Pauli Hamiltonian の一電子近似を用いた。これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより、燐光スペクトルの波長と強度を予測した。

【結果と考察】

●白金錯体

親分子として Pt(thpy)₂ を用い、配位子の置換、配位子への置換基の導入に伴う燐光スペクトルの波長および強度の変化を見積もった。特に、塗布型プロセスによるデバイス作製を目的とした溶解度の高い Thompson 型錯体 (C[^]N)Pt(O[^]O) に着目し、より鮮明な赤色の燐光を発する錯体の設計を目指す。本研究では、Pt(thpy)₂ → thpyPt(acac) → thpyPt(bpp) → thpyPt(bdmp) のシリーズについて理論計算を行い、下記の項目が燐光波長に与える影響について解析した：

1. acac 配位子の効果,
2. acac 配位子への MeO 基導入の効果,
3. acac 配位子への MeO 基導入位置,



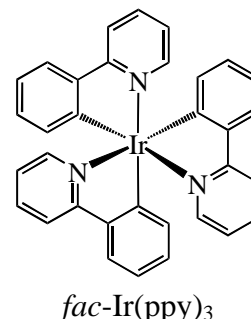
4. thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果.

5. ppy 配位子の効果.

これらの結果は論文において報告する準備を進めている. 詳細は当日報告する.

●イリジウム錯体

白金錯体と同様に, 親分子として Ir(ppy)_3 を用い, 配位子の置換, 配位子への置換基の導入に伴う発光スペクトルの波長および強度の変化を見積もった. 塗布型プロセスによるデバイス作製を念頭におき, $\text{O}^{\wedge}\text{O}$ 配位子導入の影響を考察した. イリジウム錯体では, 特により鮮明な青色発光を発する錯体の提案・合成が期待されており, 多々研究が進められている. 現在までに最も有用であるとされているのは, フッ化物を導入した



$\text{Ir(dfppy)}_2(\text{pic})$, いわゆる Flrpic であり, これ以上に有用な錯体の提案が強く望まれている. 本研究では, $\text{Ir(ppy)}_3 \rightarrow \text{Ir(ppy)}_2(\text{dfppy}) \rightarrow \text{Ir(ppy)}(\text{dfppy})_2 \rightarrow \text{Ir(dfppy)}_3 \rightarrow \text{Ir(dfppy)}_2(\text{pic}) \rightarrow \text{Ir(dfppy)}_2(\text{acac})$ のシリーズについて理論計算を行い, 下記の項目が発光波長に与える影響について解析した:

1. ppy 配位子へのフッ素基導入の効果,
2. ppy 配位子へのフッ素基導入位置の効果,
3. pic 配位子導入の効果,
4. acac 配位子導入の効果.

なお, $\text{Ir(ppy)}_2(\text{dfppy})$ や $\text{Ir(dfppy)}_2(\text{pic})$ のような $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{C}'^{\wedge}\text{N}')$ あるいは $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})$ では4つの構造異性体 (HNT, HCT, HC および HT), $\text{Ir(dfppy)}_2(\text{acac})$ のような $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ では3つの構造異性体 (HNT, HCT および HC) が存在する. 光学異性体も存在するが, 本研究で用いる分子軌道計算では相違が得られないので考察から除いた. 我々の計算によれば, どの構造異性体を用いるかによって発光波長が大きく変化する. それゆえ, これらの構造異性体の異性化反応が発光波長に与える可能性についてもモデル錯体を用いて考察したので報告する. これらの結果をもとに適切な青色発光材料分子の提案を行っていく. これまでの結果に関して, 現在, 論文発表の準備中である.

【参考文献】

分子科学討論会要旨 (1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011)) .

理論化学討論会要旨 (2P24(2012)) .

T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.

T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.