

2P110

燐光 EL 発光特性を示す(C<sup>^</sup>N)Pt(O<sup>^</sup>O)型錯体の電子状態解析  
(お茶の水女子大院・人間文化創成科学) ○田中美恵, 森寛敏

Electronic structure calculation of (C<sup>^</sup>N)Pt(O<sup>^</sup>O) type complexes for OLED  
(Ochanomizu Univ.) ○Mie Tanaka, Hirotohi Mori

【序論】 燐光 EL 錯体は、ディスプレイ・照明材料への応用が期待される分子材料である。2010年に大阪府立大学の中澄・八木らにより、配位子を変えることで発光色・発光寿命を調節できる燐光 EL、(C<sup>^</sup>N)Pt(O<sup>^</sup>O)錯体(図1)が報告された[1]。しかし、なぜ配位子を変えることで電子状態の調整が出来るのかは不明である。電子状態調整のメカニズムを解明するためには、励起状態ダイナミクスに関わる電子構造を理解することが必要である。電子構造を理解する手段の一つに吸収スペクトルがある。紫外可視吸収スペクトルの観測は行われているが、理論的帰属はされていない。本研究では、(C<sup>^</sup>N)Pt(O<sup>^</sup>O)錯体のスペクトル帰属を量子化学計算により行い、光化学に関わる電子状態を解析した。

【計算方法】 密度汎関数法及び時間依存密度汎関数法により、実験[1]で用いられたものと同じ(C<sup>^</sup>N)Pt(O<sup>^</sup>O)(C<sup>^</sup>N=a~fの6種を用いた。錯体および、C<sup>^</sup>N配位子の構造は図1参照。)錯体のS<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>、T<sub>1</sub>について、構造最適化、振動数解析、NBO解析、励起スペクトル解析を行った。汎関数を数種用いて計算し、得られた結果をMP2法と比較して最適だと判断したLC-BLYPを汎関数に用いて議論した。基底関数はPtにSDD/MCP-tzp,その他に6-31G\*を用いた。溶媒効果はPCM(溶媒はCHCl<sub>3</sub>)で考慮した。

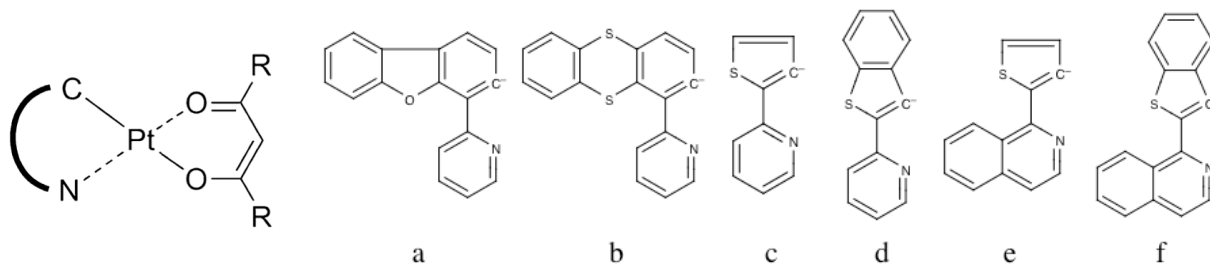


図1: (C<sup>^</sup>N)Pt(O<sup>^</sup>O)錯体の構造式(左)と今回用いた6種のC<sup>^</sup>N配位子(a~f)の構造(右)\*R= dibutoxyphenyl

【結果と考察】 実験[1]で観測された吸収スペクトルと励起スペクトル解析により理論的に求めた吸収スペクトルの結果を表1にまとめた。ピークが現れる相対的位置、および370nm以下に現れる遷移のキャラクターも実験結果とよい一致を見せた。また、C<sup>^</sup>N配位子がe,fの場合には、480-510nmの領域に<sup>1</sup>MLCT遷移による吸収が現れると実験者らは述べている。しかし、励起スペクトル解析の結果、370nmより長波長側にピークは見られておらず実験結果と矛盾する結果となった。そこで、基底状態から三重項励起状態への遷移が起こりうるかと仮定して励起スペクトル解析を行ったところ、450nm付近に吸収が起こりえる励起状態があることがわかった(図2)。したがって実験で<sup>1</sup>MLCTと帰属された吸収は<sup>3</sup>MLCTである可能性が考えられた。この推測を確かめるため、現在スピン軌道相互作用を考慮した計算を実施中である。

表 1: (C<sup>N</sup>)Pt(O<sup>^</sup>O)(C<sup>N</sup>=a~f)錯体の吸収スペクトルの吸収波長、吸収係数、振動子強度、遷移帰属

C <sup>N</sup>	実験値*1	計算値*2
	吸収波長 $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]/遷移帰属*3)	吸収波長 $\lambda_{max}$ [nm] (f/遷移帰属*3)
a	238(4.39/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),294(4.42/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 363(4.28/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))	194(0.21/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> ))239(0.48/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 300(0.60/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))
b	236(4.38/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),257(4.37/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 361(4.25/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))	189(0.19/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),240(0.42/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 300(0.40/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))
c	236(4.13/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),300(4.06/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 363(4.25/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))	184(0.24/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),247(0.55/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 299(0.61/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))
d	237(4.36/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),322(4.36/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 371(4.30/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))	175(0.23/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),259(0.40/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 300(0.76/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))
e	237(4.33/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),332(4.24/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 363(4.30/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O)),386(4.26/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O)),478(3.51 <sup>1</sup> MLCT)	185(0.14/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),277(0.40/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 300(0.77/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))
f	238(4.59/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )),337(4.50/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 374(4.52/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O)),482(3.90 <sup>1</sup> MLCT),507(3.92 <sup>1</sup> MLCT)	193(0.7313/ILCT)270(0.27/ $\pi$ - $\pi^*$ (C <sup>N</sup> )), 300(0.72/ $\pi$ - $\pi^*$ (O <sup>^</sup> O))

\*1 紫外可視吸収スペクトル (CHCl<sub>3</sub> 溶媒中、298K で測定)

\*2 TDDFT(LC-BLYP) (PCM で CHCl<sub>3</sub> の溶媒効果を考慮)

実験ではストークスシフトが観測されている。観測された吸収/発光波長の差をエネルギー差に直して実験値と計算値を比較すると (表 2)、実験値よりも計算値ではエネルギー差を 0.10~0.25eV 程度過小評価したものの、実験と計算で良い対応を得ることができた。唯一 C<sup>N</sup>=f の場合だけ、実験値より計算値が 0.5 eV 以上過小評価された結果が得られているが、この原因として、C<sup>N</sup>=f の場合スピン軌道相互作用の影響が大きい可能性を考え、現在検討中である。詳細は当日報告する。

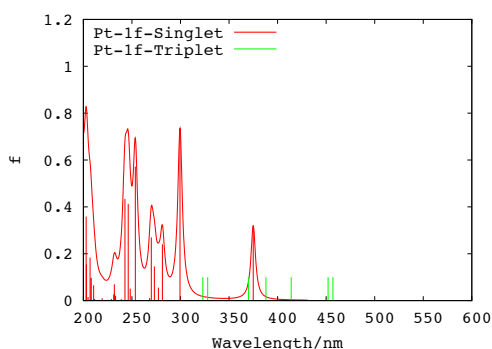


図 4 : (C<sup>N</sup>)Pt(O<sup>^</sup>O)錯体(C<sup>N</sup>=f)の理論的スペクトル (TDDFT(LC-BLYP/SDD,6-31G\*,PCM (溶媒は CHCl<sub>3</sub>) 法により取り込んだ)計算により求めた)

表 2 : (C<sup>N</sup>)Pt(O<sup>^</sup>O)錯体 (C<sup>N</sup>=a~f) のストークスシフト

C <sup>N</sup> 配位子の種類	ストークスシフト (eV)	
	計算値	実験値
a	0.92	1.02
b	0.88~1.21*	1.04
c	1.06	1.20
d	1.07	1.32
e	1.06	1.33
f	1.01	1.56

\*大振幅振動を考慮

[1] *J.Lumin* 130 (2010)217-221 Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi et al