

## 4P130 Pt(ppy)<sub>2</sub> およびその誘導体における燐光過程の理論的解析

(<sup>1</sup> 阪府大院理・<sup>2</sup>RIMED・<sup>3</sup>JNC Co.) ○小関 史朗<sup>1,2</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 松下 武司<sup>2,3</sup>

### Theoretical Analyses on phosphorescent processes in Pt(ppy)<sub>2</sub> and its derivatives

(OPU, RIMED, JNC) Shiro Koseki, Toshio Asada, Takeshi Matsushita

#### 【序】

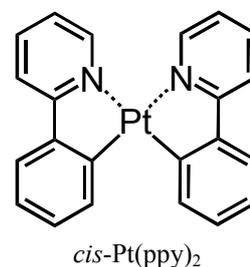
液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディ스플레이は、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発に何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす新規発光材料のアイデアを探索する。最もポピュラーな白金錯体である Pt(thpy)<sub>2</sub> に関する一連の計算結果は既に報告した (文献 1)。本報告では、Pt(ppy)<sub>2</sub> を親分子としたいくつかの白金錯体に関する考察の結果を報告する。

#### 【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) により最適化したものを用いた。発光スペクトルの予測には、平均化 MCSCF 法により得られた分子軌道から構築した second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を用いた。本研究で扱う白金錯体は近似的に分子面を有するため、 $\pi$  空間と  $\sigma$  空間のバランスを取ることが難しく、MCSCF 活性空間の選択が大きな影響を及ぼす。最終的には、2つの  $d\pi$  軌道と 2つの配位子のそれぞれに広がる  $\pi^*$  軌道を MCSCF 活性空間に含めることとしたが、現在、二重占有されている  $dz^2$  軌道の影響について検討中である。今までのところ、このような小さな活性空間ではあるが、 $\pi$  空間と  $\sigma$  空間のバランスを崩すことなく、発光スペクトルのピーク波長について合理的な予測を行うことが可能であることが判明した。このような小さな活性空間を用いたので、十分な数の external 軌道を SOC 計算に含めることにより、電子相関効果を効率的に考慮し、スピン軌道相互作用の計算を行った。なお、白金元素には RECP 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。すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS (文献 2) を用いて実行した。

#### 【結果と考察】

親分子 Pt(thpy)<sub>2</sub> およびその同族体 Pd(thpy)<sub>2</sub> に関する燐光過程の理論研究については既に報告した (文献 3)。また、Pt(thpy)<sub>2</sub> における①acac 配位子の効果、②acac 配位子への MeO 基導入の効果および③thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果については、合理的な計算結果が得られたので既に報告した (文献 4)。本報告では、親分子として Pt(ppy)<sub>2</sub> を取り上げ、イリジウム錯体 (文献 5) にはよく用いられる ppy 配位子が白金錯体にはあまり用いられない原因を追求する。



●親分子: *cis*-Pt(ppy)<sub>2</sub> における発光ピーク波長は、C<sub>2</sub> 対称構造を保持した場合、396 nm と予測された。対応する遷移は、よく知られているように配位子の  $\pi^*$  軌道から白金元

素の d 軌道への MLCT であり，燐光過程である．このときの初期状態（三重項状態）は  $^3A$  状態であり，この状態は擬 Jahn-Teller 効果により対称性を失い 4~8 kcal/mol 安定化する点は *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> と同じ結果である．それに伴って，発光ピーク波長も 443 nm に予測され，実験結果(490 nm)に近づいた．*cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> に比べて短波長にピークを有する点は実験値と一致し，thpy 配位子の  $\pi^*$  軌道よりも ppy 配位子の  $\pi^*$  軌道がエネルギー的に高いことから妥当な結果であると言える．ただし，thpy 配位子を用いた場合よりも本計算の過小評価の度合いが大きい点には注意を払うべきであろう．

一方，*trans*-Pt(ppy)<sub>2</sub> における最低三重項状態が  $^3B$  と予測された点は *trans*-Pt(thpy)<sub>2</sub> の結果と同じであり，この状態は *trans*-Pt(thpy)<sub>2</sub> の場合と同様に対称性の低下を起こさない．この状態からの発光ピーク波長は 998 nm 程度と予測され，OLED としては不適切である点も *trans*-Pt(thpy)<sub>2</sub> と同様であった．

ここで注意すべき点は，基底状態と最低三重項状態の安定構造の間の変位が Pt(thpy)<sub>2</sub> と比べて大きい点である．質量中心を原点に置き，励起による構造変位に伴い角運動量が生じないように配置したとき，*cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> での変位は 0.0439 Å/atom であったのに対し，*cis*-Pt(ppy)<sub>2</sub> での変位は 0.0927 Å/atom と得られた．従って，*cis*-Pt(ppy)<sub>2</sub> における無輻射遷移は *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> におけるそれよりも有効に起こることを示唆しており，OLED としての発光効率が劣ると予測された．実際，Pt(ppy)<sub>2</sub> を用いた OLED の報告は少ない．それゆえ，構造変位が起こらない構造を検討することとした．

●ppy 配位子の固定: Vezzu ら (*Inorg. Chem.* 2010, 49, 5107-5119) が示唆しているように，2つの ppy 配位子を窒素原子で架橋することにより構造の柔軟性を取り除く方法である．これらの計算結果の詳細は当日報告する．

●acac 配位子の効果: 塗布に適した材料を開発するために，ひとつの ppy 配位子を acac 配位子で置き換えた *ppyPt(acac)*，そして，*ppyPt(bpp)* および *ppyPt(bdmp)* における発光波長の計算を行い，発光波長の変化を検証した．thpy 配位子の代わりに ppy 配位子を用いた場合に発光のピーク波長に与える影響について検証した結果の詳細は当日報告する．

●ppy 配位子へのベンゼン環導入: 白金錯体は主に赤色系の材料に用いられる．発光を赤色シフトさせる手段としては ppy 配位子にベンゼン環を導入することにより， $\pi^*$  軌道をエネルギー的に低下させる．本研究では，ベンゼン環を導入するのに最も効果的な位置を特定した．詳細は当日報告する．

#### 【参考文献】

1. (a) T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (b) S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314-5327.
2. GAMESS program codes. M. W. Schmidt, et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
3. T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.
4. S. Koseki, et al, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, in press.