

2P109

塗布型有機 EL 素子のための青色燐光材料の理論設計

(阪府大院理¹, RIMED², JNC Co.³) ○吉長 晴信¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

Theoretical analyses of the blue phosphorescent materials for organic light-emitting diodes fabricated by wet processes

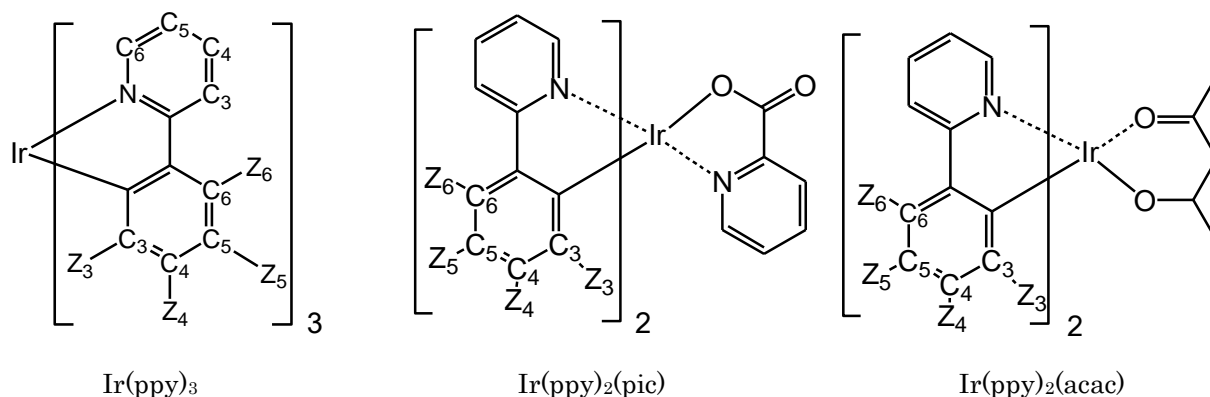
(OPU¹, RIMED², JNC Co.³)

○Harunobu Yoshinaga¹, Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}, Takeshi Matsushita^{2,3}

[序論]

Organic Light-Emitting Diode (OLED)として、主に蛍光素子が用いられている。しかし、電氣的励起により生成する一重項励起子と三重項励起子の生成比は統計的に 1:3 と考えられ、燐光を用いることでより高い発光収率が得られる。励起一重項状態からの高速な項間交差が起こり、短時間にすべて最低三重項状態に遷移すれば、燐光に対して 100%の内部量子収率も実際得られている。励起状態間で速い項間交差が起こり、輻射遷移が起こるためには、強いスピン軌道相互作用効果が生じることが必要であり、重金属錯体が好ましい。

本研究では、Ir(ppy)₃の研究により得られた知見^{1,2,3,4}を基に Ir(ppy)₂(pic)および Ir(ppy)₂(acac)に対して、ppy 配位子の環を構成する炭素原子の窒素原子による置換、さらにそれらの配位子への置換基導入に伴う燐光波長の変化とその要因について理論的に解析し、青色純度の高い新規燐光材料を設計・提案する。



[計算方法]

基底状態および最低三重項状態の幾何学的最適化構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p)により求めた。それらの構造において、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起一重項状態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)法により、分子軌道を最適化した。その活性空間には Ir の 3 つの d 軌道および配位子の 3 つの π*軌道を主成分とする軌道を含めた。そして、最適化された分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)法により電子相関効果を考慮した波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それらを対角化することで spin-mixed (SM)状態を求め、それらの間の電子遷移確率を見積もった。全ての計算に GAMESS プログラムを用いた。

[結果と考察]

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pic})$ では4つの構造異性体[homo-N-*trans* (HNT), homo-C-*trans* (HCT), homo-*cis*, hetero-N-*cis* (HC), homo-*cis*,hetero-N-*trans* (HT)]およびそれらの光学異性体が存在し, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ では3つ[homo-N-*trans* (HNT), homo-C-*trans* (HCT), homo-*cis* (HC)]が存在する(図1). これら2つの親分子においては, HNT体が最も安定であり, フェニル環に置換基を導入しても同様であった. それゆえ, 両錯体について HNT 体の結果について報告する.

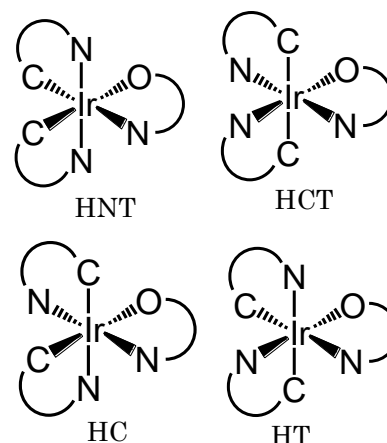


図 1. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pic})$ の構造異性体

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に対して, ppy 配位子の炭素原子を窒素原子に選択的に置き換えることによって燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることを以前報告した⁴.

また, 上図に示した Z_4 および Z_6 に F, OH, NH_2 基を, Z_5 に CN, CF_3 , NO_2 基を導入することで, 燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることは既に報告した⁴が, ppy 配位子の構成原子を置き換えた $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 誘導体においても類似した置換基効果が得られた. 全ての錯体で SOC 定数 $\langle S_0 | H_{SO} | T_1 \rangle$ が増大することからも, OLED の燐光材料としてより適した化合物であるといえる.

補助配位子(pic, acac)を導入しても, Ir 錯体の $d \leftarrow \pi^*$ 遷移における π^* 軌道は ppy 配位子上に係数を有し, 燐光波長に直接関与しないことは以前の一連の研究²により明

表 2. 種々の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 骨格の錯体の燐光波長と遷移双極子モーメント

Complex	Wavelength [nm]	TDM [e · bohr]	Initial State
$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	501	0.299	SM3
	491	0.890	SM4
$\text{Ir}(3\text{-Nppy})_3$	475	0.802	SM4
$\text{Ir}(5\text{-Nppy})_3$	448	0.857	SM4
$\text{Ir}(3,5\text{-Nppy})_3$	440	0.117	SM3
	436	0.847	SM4
$\text{Ir}(4,5\text{-Nppy})_3$	434	0.239	SM3
	430	0.922	SM4
$\text{Ir}(5,6\text{-Nppy})_3$	447	0.867	SM4
$\text{Ir}(3,5,6\text{-Nppy})_3$	434	0.139	SM3
	430	0.759	SM4
$\text{Ir}(3,4,5\text{-Nppy})_3$	445	0.293	SM3
	437	0.816	SM4

らかになっているため, 今回は ppy 配位子が三配位した $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 骨格での配位子効果および置換基効果における成果^{3,4}をもとに $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pic})$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ における置換基効果の影響を調べた. 詳細な解析結果は当日に報告する.

[参考文献]

- [1] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.
- [2] S. Koseki, N. Kamata, T. Asada et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314.
- [3] S.Koseki, H. Yoshinaga, T. Asada, T. Matsushita, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 35760-35772
- [4] 吉長晴信, 麻田俊雄, 小関史朗, 松下武司, 理論化学討論会要旨 1P01(2015)