

## 2P071 金属錯体における励起状態の失活過程に関する理論的研究

(大阪府立大院理)○松下 武司、麻田 俊雄、小関 史朗

### 1. 緒言

近年、有機半導体材料や導電性高分子に対する高い関心から、有機電界発光素子 (Electroluminescent : EL) や高分子 LED (Light Emitting Diode) の実用化を目指した研究が加速している。なかでも金属錯体の重原子効果を利用した燐光は、発光の高効率化の点から特に興味深い。例えば、燐光性発光材料として知られる tris(2-phenylpyridine)iridium ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) をドープメントとした有機 EL 素子の発光効率、従来の蛍光材料を利用した素子と比べ非常に効率がよく<sup>1)</sup>、内部量子効率ではほぼ 100% に達すると報告されている<sup>2)</sup>。錯体の金属、配位子のチューニングによって色、効率等を改善する試みも多数報告されており<sup>3),4)</sup>、今後、様々な用途への展開が期待される。

しかしながら、このような実用面での進展と比較してその発光機構に関する理論的研究は少なく、特に燐光に至るまでの励起状態の失活過程をスピン軌道相互作用効果を考慮して詳細に検討した報告例は無い。今回我々は、金属錯体の発光メカニズムに関する基礎研究の一環として、Pt, Ir 等の遷移金属錯体をモデル化した化合物におけるスピン軌道相互作用効果について検討したので、その結果について報告する。

### 2. 計算方法

全ての計算は量子計算プログラム GAMESS を用いて行った。基底状態の構造最適化は RHF により行い、基底関数として金属の f 軌道を含む effective core potential 法 (SBKJ) を用いた。励起状態のエネルギー計算には MCSCF 法を、スピン軌道相互作用は一電子近似した Breit-Pauli 型ハミルトニアンを用いて検討した。

### 3. 結果と考察

Pt または Ir を中心金属とする錯体 (図 1) は室温で燐光を示す<sup>1),2),3)</sup>。まず、Pt 錯体の失活過程に関するスピン軌道相互作用効果について検討した。ここで、active 空間には Pt の 2 つの d 軌道および配子上の 2 つの  $\pi^*$  軌道を含め、一電子励起に相当する一重項、三重項各 4 つの励起状態および基底状態を含む 9 つの状態を平均化して MCSCF 計算を行った。その結果、Pt 錯体の最低一重項励起状態 ( $S_1$ ) は  $20526\text{cm}^{-1}$ 、最低三重項励起状態 ( $T_1$ ) は  $16842\text{cm}^{-1}$  であり (表 1)、各励起状態は金属-配位子間電荷移動 (MLCT) 構造であることが示された。

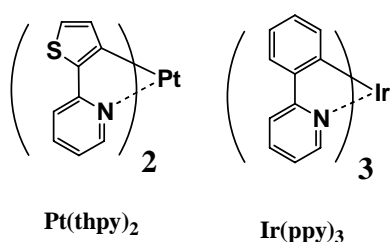


図 1 代表的な燐光材料

表 1 Pt 錯体の各励起状態のエネルギー /  $\text{cm}^{-1}$

Singlet Excited States		Triplet Excited States	
$^1\text{B} (S_1)$	20526	$^3\text{B} (T_1)$	16842
$^1\text{A} (S_2)$	21682	$^3\text{A} (T_2)$	20032
$^1\text{A} (S_3)$	26690	$^3\text{A} (T_3)$	26388
$^1\text{B} (S_4)$	28921	$^3\text{B} (T_4)$	27638

一重項および三重項各励起状態のスピン軌道相互作用のカップリング定数と、スピン軌道分裂した状態のエネルギーを計算した結果を図 2 に示す。

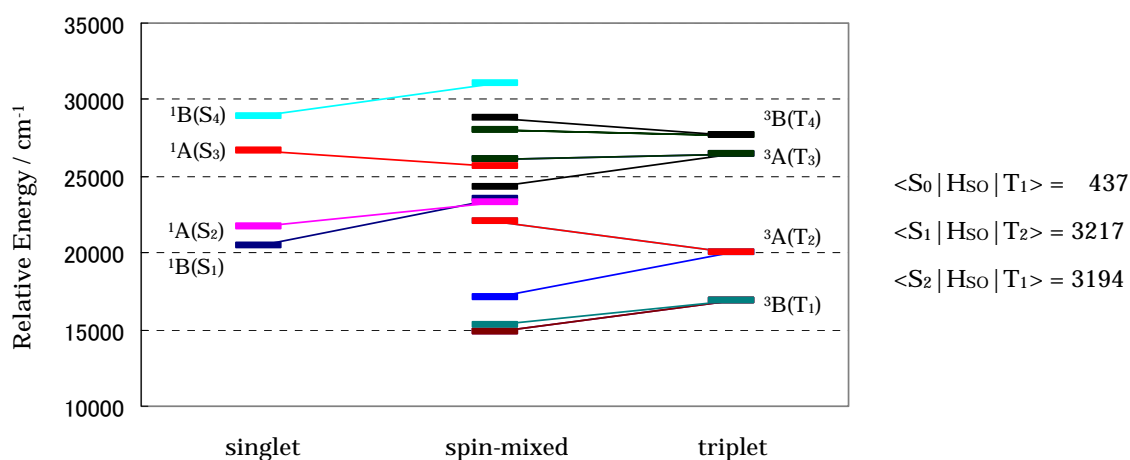


図 2 一重項、三重項およびスピン軌道分裂した各励起状態の相対エネルギーおよびカップリング定数 /  $\text{cm}^{-1}$

$S_1$ - $T_2$  間におけるカップリング定数は  $3217\text{cm}^{-1}$ 、スピン軌道分裂によって生じるエネルギー的に低い状態の一重項と三重項の混成は約 50%であり、 $S_1$ - $S_0$  間の蛍光よりも項間交差による無輻射遷移の方が起こりやすいと考えられる。また、 $T_1$  のスピン軌道分裂によって生じる状態には一重項成分が約 20%混成おり、更に  $S_0$ - $T_1$  間のカップリング定数は  $437\text{cm}^{-1}$  と比較的小さい。以上の事柄は、Pt 錯体の  $T_1$  から  $S_0$  への失活過程が無輻射ではなく燐光であることを示唆しており、定性的には実験事実をうまく説明することが可能である。

一方、中心金属の Pt を Pd に置き換えた化合物の場合では、このようなスピン軌道相互作用による分裂は殆ど無く、励起状態は  $S_1$  からの蛍光或いは  $T_1$  からの無輻射遷移によって失活すると考えられる。

Ir 系錯体については分子が大きく、MCSCF による分子軌道の最適化は困難である為、まず配位子を単純化したモデル化合物について検討中である。発表ではこれらに加えて、現在検討中である燐光の遷移速度を解析する試みについても簡単に触れる予定である。

#### 4.参考文献

- 1) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 904 (2000).
- 2) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
- 3) M. E. Thompson, et. al., *10<sup>th</sup> int. Workshop on Inorg. and Organic Electroluminescence, Proceedings*, P353
- 4) C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2082 (2000).