

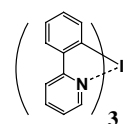
イリジウム錯体の燐光に関する理論的研究

(阪府大院理¹、チッソ(株)²) 松下 武司^{1,2}、麻田 俊雄¹、小関 史朗¹

【序論】

近年、有機 EL(Electroluminescence)の高効率化を実現するための手段として燐光性金属錯体が注目を集めている。例えば、tris(2-phenylpyridine) iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)をドープメントとした有機 EL 素子の発光効率は、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、内部量子効率ではほぼ 100%に達すると言われている。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、今後、様々な用途への展開が期待される。一方、理論的に分子の輻射過程を解析し、発光の有無、波長、遷移確率等を予測することは、材料設計という観点からも興味深い。燐光を記述するためには多重度の異なる電子状態間の相互作用(スピン禁制遷移)を考慮する必要があり、相対論的效果が重要となる。

我々は、長年にわたりスピン軌道相互作用効果を見積もるためのプログラムを開発・検証してきた。この方法を用いて、水素化遷移金属分子におけるスペクトルパラメータを高い精度で再現できることを報告済みである。今回我々は、有機 EL の燐光材料として知られるいくつかのイリジウム錯体の燐光過程を同様の方法で解析したので、その結果を報告する。

 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

【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。基底関数として SBKJC (effective core potential)を用い、基底状態の構造最適化は RHF、励起状態は ROHF(or GVB)法により求めた。なお、重原子である金属に対しては分極関数として f 軌道を加えた。最適化 MCSCF 分子軌道を用いて second-order configuration interaction(SOCI)波動関数を構築し、スピン軌道相互作用行列を対角化することにより spin-mixed states を求めた。燐光および蛍光の遷移確率は Fermi's golden rule を用いて見積もった。

【結果と考察】

MCSCF active 空間にはイリジウム上の 3 つの d 軌道および配位子上の 3 つの π^* 軌道を含めた。MCSCF + SOCI 法により求めた断熱近似内における各励起状態の相対エネルギーおよび主電子配置を表 1 に、相対論的效果を含むスピン軌道分裂後の各 spin-mixed state 間の相対エネルギーおよび遷移モーメントを表 2 に記す。各励起状態は金属 - 配位子間電荷移動 (MLCT) 構造であり、強いスピン軌道相互作用によって一重項励起状態が各 spin-mixed

state に混入し、1st spin-mixed state との遷移が許容となる。特に、10th および 11th spin-mixed state と 1st spin-mixed state 間における遷移モーメントは約 2.5 Debye と最も大きく且つその主成分は三重項第一励起状態であり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の高い燐光性を示唆している。

表 1 断熱近似における各電子的励起状態における相対エネルギーおよび主電子配置

	Relative Energy [cm ⁻¹]	Occupancy
S ₀ (¹ A)	0	core(e) ² (e) ² (a) ² (a) ⁰ (e) ⁰ (e) ⁰
S ₁ (¹ A)	23237	core(e) ² (e) ² (a) ¹ (a) ¹ (e) ⁰ (e) ⁰
S ₂ (¹ E)	23325	core(e) ² (e) ² (a) ² (a) ⁰ (e) ¹ (e) ⁰
S ₃ (¹ E)	23325	core(e) ² (e) ² (a) ² (a) ⁰ (e) ⁰ (e) ¹
T ₁ (³ A)	22882	core(e) ² (e) ² (a) ¹ (a) ¹ (e) ⁰ (e) ⁰
T ₂ (³ E)	22899	core(e) ² (e) ² (a) ¹ (a) ⁰ (e) ¹ (e) ⁰
T ₃ (³ E)	22899	core(e) ² (e) ² (a) ¹ (a) ⁰ (e) ⁰ (e) ¹

表2 各 spin-mixed state 間における相対エネルギーおよび遷移モーメント

No.	Relative energy [cm ⁻¹]	Transition moment [Debye]	Weights of CI states for each spin-mixed states
1	0	—	S ₀ (¹ A) 0.99
2	22097	0.14984	T ₂ (³ E) 0.50, T ₄ (³ A) 0.15, T ₅ (³ E) 0.10, T ₆ (³ E) 0.10
3	22097	0.14986	T ₃ (³ E) 0.50, T ₄ (³ A) 0.15, T ₅ (³ E) 0.10, T ₆ (³ E) 0.10
4	22159	0.08238	T ₄ (³ A) 0.30, T ₂ (³ E) 0.26, T ₃ (³ E) 0.26, S ₅ (¹ E) 0.18
5	22267	0.94212	S ₂ (¹ E) 0.23, T ₅ (³ E) 0.17, T ₂ (³ E) 0.15, T ₃ (³ E) 0.15
6	22267	0.94350	S ₃ (¹ E) 0.23, T ₆ (³ E) 0.17, T ₂ (³ E) 0.15, T ₃ (³ E) 0.15
7	22399	1.38927	S ₂ (¹ E) 0.23, T ₅ (³ E) 0.19, T ₂ (³ E) 0.11, T ₃ (³ E) 0.10
8	22399	1.38973	S ₃ (¹ E) 0.24, T ₆ (³ E) 0.19, T ₂ (³ E) 0.10, T ₃ (³ E) 0.11
9	22589	0.02262	T ₁ (³ A) 0.53, T ₈ (³ E) 0.18, T ₉ (³ E) 0.18
10	22714	2.54548	T ₁ (³ A) 0.51, T ₈ (³ E) 0.21, S ₆ (¹ E) 0.13
11	22715	2.54625	T ₁ (³ A) 0.51, T ₉ (³ E) 0.21, S ₅ (¹ E) 0.13
12	22766	0.48840	S ₃ (¹ E) 0.49, T ₈ (³ E) 0.19, T ₉ (³ E) 0.19

輻射過程における遷移確率は、Fermi ' s golden rule に基づいて以下の通り表すことができる。

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_i^n | \mu | \Psi_f^m \rangle \right|^2 \rho(\Psi_f^m) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\chi_n^i \langle \Phi_i | \mu | \Phi_f \rangle \chi_m^f \right)^2 \rho(\Psi_f^m)$$

ここで、 \hbar はプランク定数、 $\rho(\Psi_f^m)$ は終状態の状態密度、 $|\Phi_i\rangle$ は i 番目の電子波動関数、 $|\chi_n^i\rangle$ は n 番目の振動波動関数であり、各 spin-mixed state における波動関数を $|\Psi_i^n\rangle = |\Phi_i\rangle |\chi_n^i\rangle$ とする。本研究では S_0 - T_1 、 S_0 - S_1 または S_1 - T_1 構造変位に関与する 1 つの振動モードだけを考慮し、他の振動は変化しないものと仮定した。即ち、各状態における最適化構造を結ぶ linear synchronous transit (LST) に沿ってエネルギー的に低いいくつかの relativistic potential curve を求め、振動波動関数を discrete variable representation(DVR)により得た。燐光では終状態は同じ(1st spin-mixed state)と考えられるので $\rho(\Psi_f^m)$ は一定とし、各 spin-mixed state からの遷移確率として $I_{nm}^{if} = \left(\chi_n^i \langle \Phi_i | \mu | \Phi_f \rangle \chi_m^f \right)$ を見積もった (図 1)。

以上の解析により、Ir(ppy)₃ は燐光 ($\lambda_{\max} = 466\text{nm}$) を発し、その主成分は T_1 であることを確認することができた。この解析結果は、実験結果 ($\lambda_{\max} = 510\text{nm}$) とも良く対応づけることができる。また、図 1 の短波長領域 (350nm ~ 400nm) における強いピークは、その主成分が一重項励起状態であることから蛍光と帰属した。

各過程 (蛍光、項間交差、燐光) の比較による発光機構のより詳細な考察については、当日発表する。

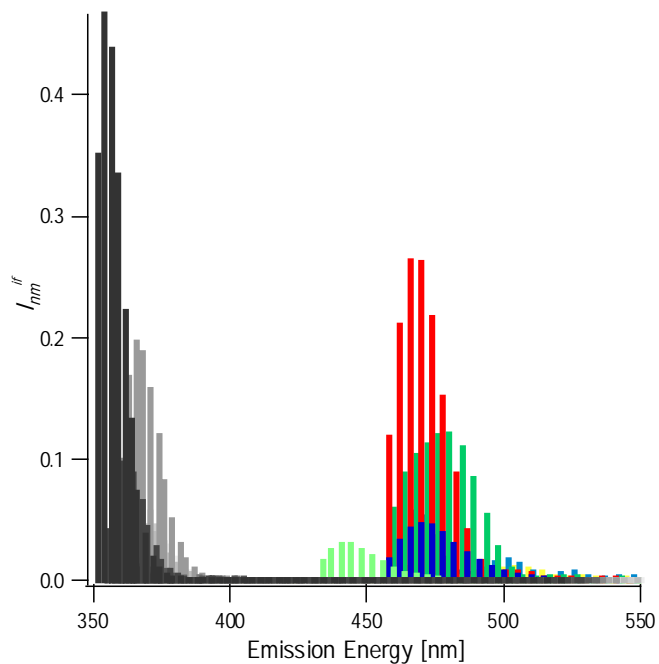


図 1 発光エネルギーと遷移確率