

## 2P049 Bis[2-(*o*-hydroxyphenyl)benzoxazole] Zinc(II)の電子構造 (3)

～イオン化ポテンシャル・電子親和力の検討～

(九大院・総理工) ○近藤真之、森 寛敏、執行大輔、三好永作

### § 1. 序

電圧を印加すると発光を生じる有機 EL 分子は、高変換効率を示す電気—光変換デバイスとして注目されている。しかし、未だ高輝度かつ安定な材料が少なく、解明すべき問題点が多い。

近年、平山らは 2-(*o*-hydroxyphenyl)benzoxazole (PBO) およびそのメチル誘導体を配位子にもつ亜鉛 (Zn) キレート錯体を合成し、それらが安定で良い青色発光材料となることを示した [1]。一方、我々は、PBO 錯体の電子構造を理論的に解析することで、更なる高輝度発光や発光波長の制御を達成できると考え、密度汎関数法による研究を行っている。昨年の本討論会において、我々は PBO 配位子にメチル置換基を導入すると、1Me 体の場合のみ EL 錯体の幾何構造が、ダイマーからモノマーへと変化することを報告した [2]。このような置換基導入の効果は、他の有機 EL 関連分子において報告例が無く、その幾何構造・電子状態の決定のためには、理論と実験のインタープレイによる更なる検討が望まれる。そこで我々は、実験により PBO ダイマーと PBO モノマーを検出・区別するための指標として、実験的に観測が可能なイオン化ポテンシャル・電子親和力に着目し、理論研究を行ったので報告する。

### § 2. 計算方法

図 1 に示した PBO 誘導体を配位子にもつ Zn 錯体の中性・カチオン・アニオン状態について構造最適化を密度汎関数法 (B3LYP/6-31G\*\*) を用いて行った。振動数解析を続けて行い、得られた錯体構造が安定なものであることを確認し、イオン化ポテンシャル・電子親和力を得た。

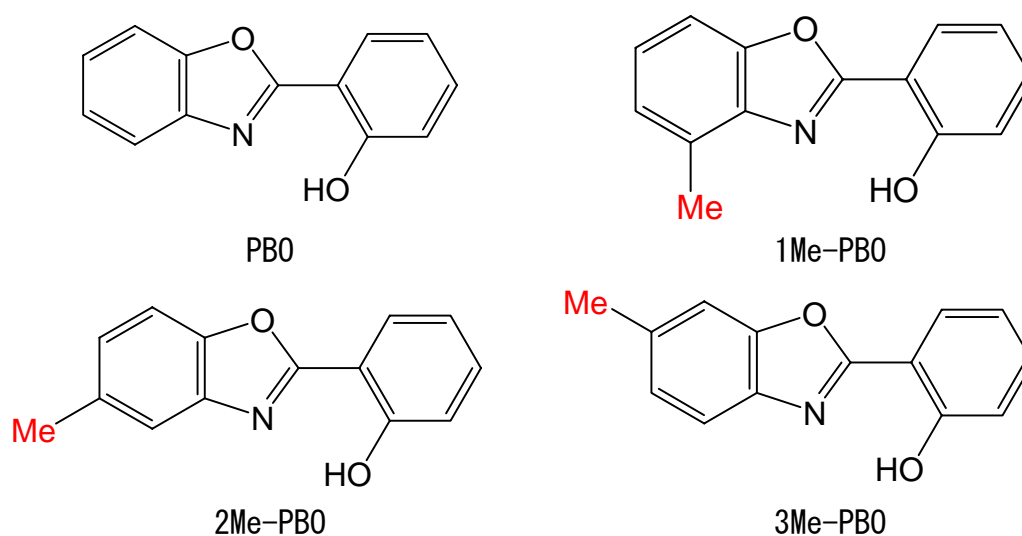


図 1 2-(*o*-hydroxyphenyl)benzoxazole (PBO) とそのメチル誘導体

§ 3. 結果と考察 表 1 に今回我々が計算した、Zn-PBO (誘導体) 錯体の単量体、二量体のイオン化ポテンシャルと電子親和力を示す。単量体のイオン化ポテンシャルは平均で 6.59 eV、二量体は 6.18 eV であり、その差 0.41 eV は単量体と二量体を区別するのに十分であるといえる。一方、電子親和力については、単量体と二量体のエネルギー差はイオン化ポテンシャルに比べて 0.12 eV と小さく、単量体と二量体を区別するまでには至らない。

表 1 [Zn(PBO)<sub>2</sub>]と [Zn(PBO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のイオン化ポテンシャル・電子親和力

		Ionization Potentials (eV)	Electron Affinities(eV)
単量体	Zn(1Me-PBO) <sub>2</sub>	6.64	0.40
	Zn(2Me-PBO) <sub>2</sub>	6.59	0.37
	Zn(3Me-PBO) <sub>2</sub>	6.55	0.35
二量体	[Zn(1Me-PBO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6.26	0.52
	[Zn(2Me-PBO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6.17	0.50
	[Zn(3Me-PBO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6.11	0.45

この差は、図 2 に示した分子軌道ダイアグラムから説明できる。単量体の HOMO のエネルギーと二量体の HOMO のエネルギーを比較すると二量体の HOMO のエネルギーが単量体のものより 0.23 eV 高く、イオン化ポテンシャルが低くなる。一方、単量体の LUMO のエネルギーと二量体の LUMO のエネルギーの差は 0.11 eV と小さく、単量体と二量体の電子親和力に大きな差は現れない。残りの結果については当日報告する。

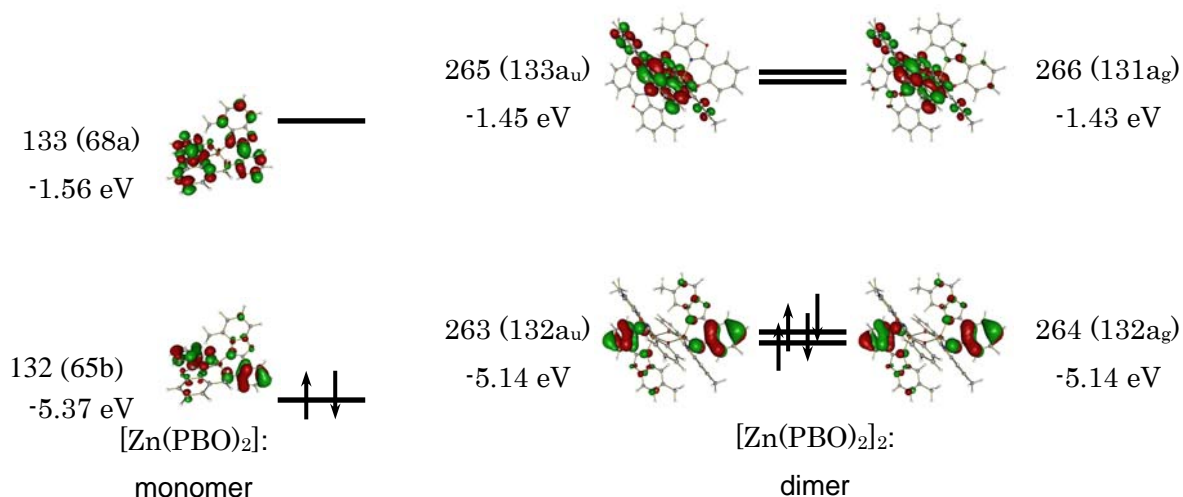


図 2 ZnPBO モノマーとダイマーの電子構造

【参考文献】

- [1] 平山 泰子、九大院総理工、修士論文 (2001).
  - [2] 森 寛敏、樗木久之、山本典史、三好永作、分子構造総合討論会 (広島、2004).
- <http://www.nabit.hiroshima-u.ac.jp/bk/4P/4P109.pdf>