

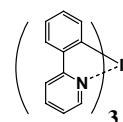
イリジウム錯体の発光機構に関する相対論的研究

(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高く、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、理論的に発光機構を詳細に解明し、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特に興味深い。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、相対論的効果が重要となる。

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[1,2]。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。

Ir(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 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】

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ には facial (C_3 対称) および meridional (C_1 対称) 2 種類の異性体が存在し、facial 体の方が熱力学的に安定であり発光の量子収率も高いことが知られている[3]。MCSCF + SOCI 法により求めた facial 体に対する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 1 に記す。ここで、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。本研究では発光に着目しているため、ここでは最低励起三重項状態 (3A) に対して最適化した構造を用いている。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、基底状態 (SM0) との遷移が許容となる。特に、SM5 および SM7 と基底状態との間における遷移モーメントは約 2 Debye と大きく且つその主成分は三重項励起状態であり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の高い燐光性を示唆している。

表 1 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

	ΔE [cm^{-1}]	TDMs [Debye]	Character
SM0	0		$S_0(^1A)$ 0.99
SM1	20650	0.136	$T_2(^3E)$ 0.57, $T_3(^3A)$ 0.15, $T_4(^3E)$ 0.10, $S_2(^1E)$ 0.01
SM2	20702	0.001	$T_3(^3A)$ 0.20, $T_2(^3E)$ 0.38, $T_3(^3E)$ 0.16, $S_4(^1A)$ 0.10
SM3	20712	0.172	$T_1(^3A)$ 0.31, $T_2(^3E)$ 0.26, $T_4(^3E)$ 0.20, $S_3(^1E)$ 0.10
SM4	20713	0.025	$T_1(^3A)$ 0.31, $T_2(^3E)$ 0.26, $T_4(^3E)$ 0.20, $S_3(^1E)$ 0.10
SM5	20866	2.057	$T_1(^3A)$ 0.40, $T_2(^3E)$ 0.11, $S_4(^1A)$ 0.05
SM6	20918	0.484	$T_1(^3A)$ 0.25, $T_3(^3E)$ 0.11, $S_2(^1E)$ 0.22, $S_3(^1E)$ 0.05
SM7	20933	2.069	$T_1(^3A)$ 0.25, $T_3(^3E)$ 0.11, $S_2(^1E)$ 0.22, $S_3(^1E)$ 0.05
			$T_3(^3E)$ 0.24, $S_1(^1A)$ 0.55
			$T_2(^3E)$ 0.24, $S_2(^1E)$ 0.28, $S_3(^1E)$ 0.07
			$T_2(^3E)$ 0.24, $S_2(^1E)$ 0.28, $S_3(^1E)$ 0.07

次に、発光の遷移確率を見積もり、発光波長および発光の有無について検討した。一般に、輻射遷移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 構造変位に關与する 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 (図 1) 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 (SM_0 即ち基底状態) 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 2)。

以上の解析から、 $Ir(ppy)_3$ の発光 ($\lambda_{max} = 466, 480\text{nm}$) は、主に SM_5 および SM_7 から SM_0 への輻射遷移であり、これら spin-mixed states の主成分が励起三重項状態であることから、燐光と理解することができる。この結果は、実験結果 ($\lambda_{max} = 505, 535\text{nm}$) とよく対応している。

meridional 体の解析も同様に行った結果、輻射遷移に関しては facial 体と類似の結果が得られた。しかしながら断熱近似内における基底状態と最低励起三重項状態との間のスピン軌道カップリング定数は、 849cm^{-1} であり、facial 体の 21cm^{-1} よりも明らかに大きい。以上の結果は、meridional 体の無輻射遷移速度が facial 体よりも速いことを示唆しており、過去の報告例とも一致する [3]。当日は、facial-meridional 間での異性化反応機構の考察等も交えて発表する予定である。

【参考文献】

- [1] S. Koseki, Y. Ishihara, H. Umeda, D. G. Fedorov, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 785 (2002).
- [2] S. Koseki, T. Matsushita, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2560 (2006).
- [3] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7377 (2003).

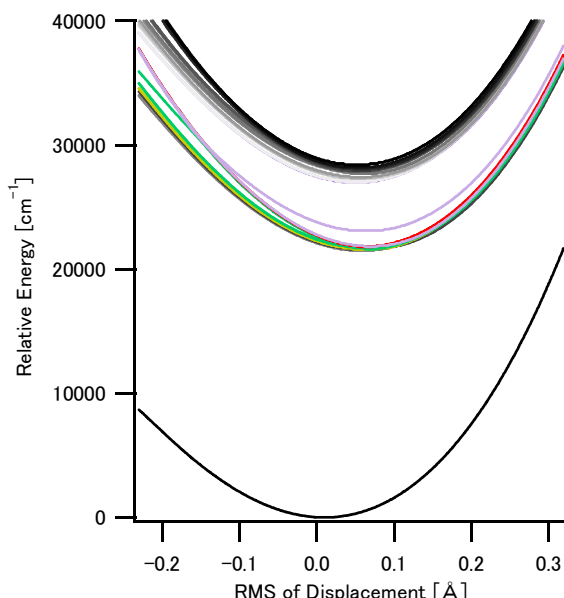


図 1 S_0-T_1 核変位に沿った各 spin-mixed states のポテンシャル曲線

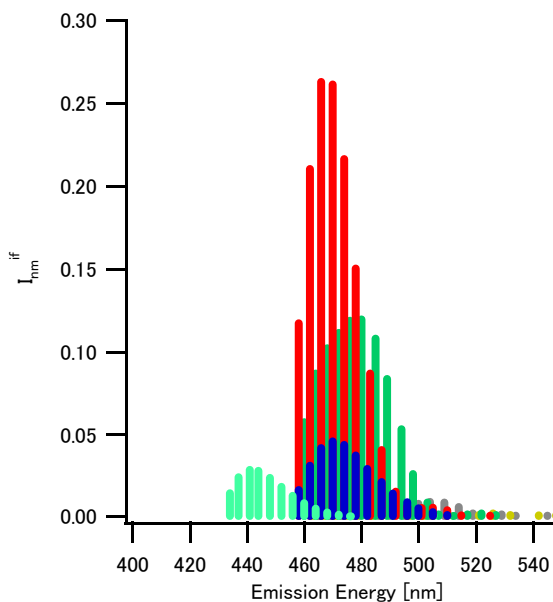


図 2 $fac-Ir(ppy)_3$ の発光エネルギーと遷移確率