有機 EL 燐光材料分子の理論的設計とシミュレーション

大阪府大院理　小関史朗

【序】液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは，価格，寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない．今後の普及のためには，その技術開発には何らかの大きな変革が必要とされている．本研究シリーズでは，燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し，燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し，変革をもたらす何らかの示唆を得ることを試みている．

【計算方法】基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造を密度汎関数(DFT)法により最適化し，適切で実行可能な活性空間を用いた MCSCF 法により分子軌道を求めた．これらの分子軌道を用いて動的相関を考慮した Second-order configuration interaction 法により波動関数を構築し，それらを用いてスピン軌道相互作用行列を構築・対角化し，電子状態（Spin-mixed (SM) states）を求めた．なお，relativistic electron core potentials (RECP)およびそれらに付随する基底関数を用いたため，スピン軌道相互作用の見積もりには Breit-Pauli Hamiltonian の一電子近似を用いた．これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより，燐光スペクトルの波長と強度を予測した．

【結果と考察】イリジウム錯体：親分子として $Ir(ppy)_3$ を用い，配位子の置換，配位子への置換基の導入に伴う燐光スペクトルの波長および強度の変化を見積もった．塗布型プロセスによるデバイス作製を念頭におき，O^O 配位子導入の影響を考察した．イリジウム錯体では，より鮮明な青色燐光を発する錯体の提案・合成が期待されており，多々研究が進められている．現在までに最も有用であるとされているのは，フッ化物を導入した $Ir(dfppy)_2(pic)$，いわゆる FIrpic であり，この材料相当あるいはそれ以上に有用な錯体の提案が強く望まれている．本研究では，$Ir(ppy)_3$→ $Ir(ppy)_2(dfppy)$→ $Ir(ppy)(dfppy)_2$→ $Ir(dfppy)_3$→ $Ir(dfppy)_2(pic)$//$Ir(dfppy)_2(acac)$のシリーズについて理論計算を行い，次の項目が燐光波長に与える影響について解析し，実験結果の解釈を試みた：1) フッ素基の効果, 2) フッ素基位置, 3) pic 配位子の効果, 4) acac 配位子の効果．なお，$Ir(C^N)_2(C'^N')$ あるいは $Ir(C^N)_2(N^O)$では４つの構造異性体，$Ir(C^N)_2(O^O)$では３つの構造異性体が存在する．さらに光学異性体も存在するが，孤立系の分子軌道計算では相違が得られないので光学異性体は考察から除き，5) 構造異性体による燐光波長の変化も検討した．また，6) 他の置換基(CN, NO_2, NH_2, etc.)の効果についても検証中である．これらの結果をもとに適切な青色燐光材料分子の提案を行う．

白金錯体：親分子として $Pt(thpy)_2$ および $Pt(ppy)_2$ を用い，次の項目が燐光波長に与える影響について解析した：1) acac 配位子の効果, 2) acac 配位子への MeO 基導入の効果, 3) MeO 基の位置, 4) thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果, 5) thpy 配位子と ppy 配位子の相違. これらの結果については論文報告の準備を進めている．

【文献】[1] 分子科学討論会要旨（1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011)）. 理論化学討論会要旨（2P24(2012)）. [2] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 13295. [3] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 6897. [4] S. Koseki, N. Kamata, T. Asada, S. Yagi, H. Nakazumi, T. Matsushita, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 5314. [5] Koseki, S.; Asada, T.; Matsushita, T. *J. Comput. Theoret. Nanoscience* **2009**, *6*, 1352−1360 など.