

ZORA-TDDFT 法による燐光物性の予測：零磁場分裂と輻射速度定数

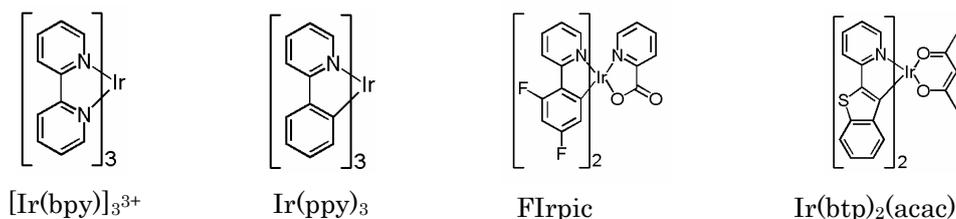
○森 健人、池田博隆、千葉貢治

(株) 菱化システム

(〒104-0033 東京都中央区新川 1-28-38 東京ダイヤビル 3 号館 3 階)

【緒言】

有機 EL デバイスに使用される燐光性遷移金属錯体の材料開発においては、色純度と発光効率が重要なプロパティであり、計算化学的手法による予測が期待されている。本研究では、最近 Wang らにより提唱された、スピン-軌道相互作用を含む Zeroth-Order Regular Approximation (ZORA)¹ ハミルトニアンに基づく TDDFT 法^{2,3}を用い、この手法が燐光物性の予測に有用であるかを検証した。検証では、発光効率に深く関係するプロパティである、零磁場分裂 (ZFS) と輻射速度定数 (その逆数として、発光寿命) の計算を行い、実測値との比較を行った。対象とした金属錯体は、最低 3 重項励起状態からの発光を示す、次の 4 種類のイリジウム (III) 錯体である。



【方法】

DFT/TDDFT 計算には Amsterdam Density Functional software (ADF)⁴ を用いた。基底関数は Slater 型の基底を使用し、中心金属 (Ir) には TZP、配位子 (H, C, N, O, F, S) には DZ 規模の基底を採用した。最低 3 重項励起状態 T_1 の分子構造は UB3LYP レベルで得た。 T_1 の副準位 ($T_1^i, i=1, 2, 3$) の励起エネルギー ΔE^i と振動子強度 f^i (または遷移双極子モーメント \mathbf{M}^i) の計算には ZORA ハミルトニアンを用い、スピン-軌道相互作用を考慮した TDDFT 計算を行った。GGA 汎関数として BP、モデル汎関数として SAOP、ハイブリッド汎関数として B3LYP を採用した。輻射速度定数 k_r^i (その逆数として、発光寿命 τ_i) は式 (1) と (2) より算出した。

$$k_r^i \equiv \frac{1}{\tau_i} = \frac{4}{3t_0} \alpha_0^3 (\Delta E^i)^3 \sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} |M_\alpha^i|^2 \quad (1)$$

$$f^i = \frac{2}{3} \Delta E^i \sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} |M_\alpha^i|^2 \quad (2)$$

ここで、 $t_0 = (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 / m_e e^4$, α_0 は微細構造定数である。

【結果と考察】

表 1 に、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の零磁場分裂 (ZFS) と発光寿命を示す。計算値は実測値と比較して、ZFS は大きく、発光寿命は長く算出されるが、発光効率に大きな差のある $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の違

いが明確に再現されている。また、 Ir(ppy)_3 において、 T_1 の副準位の発光寿命の序列 ($\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$) も再現されている。計算は T_1^1 の発光寿命を非常に長く見積もっているが、これは Herzberg–Teller (HT) 効果による発光強度の増大を考慮していないことに起因するものと考えられる。

表 1 Ir(ppy)_3 と $[\text{Ir(bpy)}_3]^{3+}$ の最低 3 重項励起状態 (T_1) の零磁場分裂 (ZFS) と発光寿命

Method	ΔE_{1-2}	ΔE_{1-3}	τ_1	τ_2	τ_3	τ^{mean}
	cm^{-1}		μs			
Ir(ppy)_3						
B3LYP ZORA	24.8	288.7	4935.9	130.5	1.2	3.7
Exp. ^a	13.5	83.5	145	11	0.75	2.1
$[\text{Ir(bpy)}_3]^{3+}$						
B3LYP ZORA	0.4	5.2	20404.6	6072.1	41.1	122.2
Exp. ^a	0.1~1		—	—	—	54

^a 発光寿命の実測値の代用として、励起状態の寿命を使用。

次に、より発光効率の近い金属錯体同士の比較として、RGB3 色の典型的な燐光材料である $\text{Ir(btp)}_2(\text{acac})$ 、 Ir(ppy)_3 、 Flrpic の計算を行った。それらの金属錯体の ZFS と輻射速度定数 (すなわち、発光寿命の逆数) を図 1 と表 2 にそれぞれ示す。ZFS は 3~4 倍の過大評価が見られるが、実験値の傾向をよく再現している。また、輻射速度定数は小さく見積もられるものの、こちらも実験の傾向を再現している。

今回の計算結果により、ZORA-TDDFT 法が金属錯体の燐光物性を定性的に予測できることが確かめられた。実験との比較において留意すべきは、本計算では周辺環境の効果を無視した真空中のモデルを使用したことである。より定量的な計算結果は、周辺環境を考慮した計算により実現されるものと考えられる。

当日の発表では、計算の汎関数依存性や HOMO-LOUMO 解析の結果についても報告する。

参考文献

1. E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 99, 4597 (1993).
2. F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, S. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 122, 204103 (2005).
3. F. Wang and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 123, 194102 (2005).
4. ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

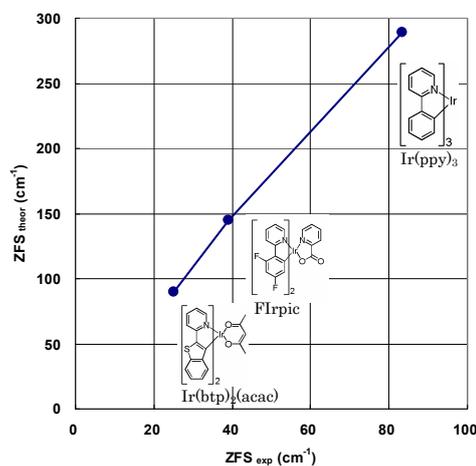


図 1 RGB3 色の Ir 錯体の零磁場分裂

表 2 RGB3 色の Ir 錯体の輻射速度定数

	k_r B3LYP (10^5 s^{-1})	k_r exp. (10^5 s^{-1})
$\text{Ir(btp)}_2(\text{acac})$	0.6	0.6
Flrpic	1.2	5.2
Ir(ppy)_3	2.7	6.4