



ADF：遷移金属錯体の項間交差とリン光

ADF(Amsterdam Density Functional software)は、密度汎関数法(DFT)に基づく量子化学計算ソフトウェアで、均一系・不均一系触媒から無機化学、重元素化学、生化学、各種分光学まで幅広い分野の研究に利用されています。ADFの特徴の一つとして、各種スペクトル(NMR、ESR、UV/Visなど)の計算において相対論的效果を考慮できることが挙げられます。特に、励起状態計算においてはスピン軌道相互作用(SOC)の効果を摂動論的に含めることが可能で、項間交差やリン光などのスピン禁制遷移の評価に用いることができます。本稿では、遷移金属錯体を対象にしたスピン禁制遷移の計算事例^{1,2)}を紹介します。

はじめに

有機ELや色素増感太陽電池などの有機電子デバイスに用いられる色素材料として、オスmiumやイリジウムなどの重金属原子を含む錯体を用いるアプローチが有効です。通常の軽元素だけからなる有機化合物と異なり、5d遷移金属を有する錯体はその大きなスピン軌道相互作用(SOC)のため、本来禁制であるはずのスピン量子数の変化を伴う遷移が可能になります。例えば、有機EL素子では、正孔と電子の再結合により統計的に1:3の割合で一重項と三重項の励起子が生成されることとなりますが、効率の良い遷移金属錯体を用いることで生成されるすべての励起子を発光に寄与させることが原理上可能です。これは、SOCの効果により、一重項励起状態から三重項励起状態への無輻射遷移(項間交差)と最低三重項励起状態からの発光(リン光)が有効になるためです。

遷移金属錯体の項間交差の評価

ADFでは、Dirac方程式の近似理論であるZORA法に基づく相対論的ハミルトニアン \hat{H}_{SO} を採用することで、励起状態間のSOCの行列要素を計算することができます。項間交差は一重項励起状態 S_n と三重項励起状態 T_m の間の無輻射遷移として定義され、Fermiの黄金律により、 $k_{ISC}^{nm} = (2\pi/\hbar) \langle S_n | \hat{H}_{SO} | T_m \rangle^2 \times \text{FCWD}$ (1)と表されます。ここで、FCWDはFranck-Condonの重み付き状態密度です。

Liら¹⁾は、OsやAuなどを中心金属として有する遷移金属錯体を対象に、項間交差の速度定数を評価するために一重項と三重項の励起状態間のSOCの行列要素を計算しました。図1に、Os(fipz)(tfa)(CO)₃(tfa = trifluoroacetate, fipz = 3-trifluoromethyl-5-(1-isoquinoliny)-1,2-pyrazole)

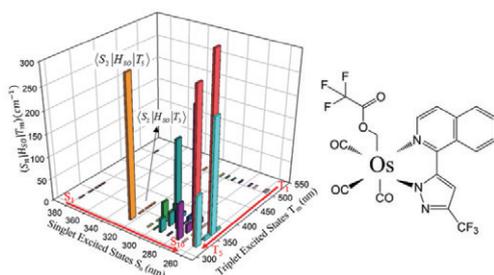


図1 Os(fipz)(tfa)(CO)₃の一重項と三重項励起状態間のスピン軌道相互作用の行列要素

の励起状態間のSOCの行列要素を示します。項間交差は最低励起状態間(例えば、 S_1 から T_1)で起こるものと形式的に説明されることもありますが、図に示すとおり、 S_1 と T_m (または S_n と T_1)の間のSOCの大きさはほとんど無視できることがわかります。一方、SOCはより高いエネルギー領域(< 340 nm)の励起状態間で大きな値を持ち(例えば、 S_2 と T_3)、短波長領域での項間交差が効率的に起こっていることが示唆されます。

イリジウム錯体のリン光寿命の予測

Forrestらによる有機EL素子の発光材料にIr(ppy)₃を用いた報告以降、中心金属としてイリジウムを有するリン材料の開発が盛んに行われてきました。

YunkerとDobbsは²⁾、Irを中心金属に持つ9種類の錯体を対象に、ADFの摂動論に基づく励起状態計算法の予測精度を検証しました。対象としたIr錯体は、発光波長: 450~630 nm、量子効率: 0.1~0.9、輻射速度: 0.5~6.1 × 10⁵ s⁻¹と広範囲の値を示すものから成り、ベンチマーク分子として適当です。彼らは、計算に用いられるさまざまな条件を検証した結果、TD-B3LYP/TZP/DZP//BP86/TZ2P/TZPの計算レベルを最適なものとして発見し、 T_1 の構造ではなく基底状態 S_0 の構造を用いたときに実測の輻射速度が±40%以内の精度で予測できることを示しました(図2)。

- 1) E. Y.-T. Li *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 26184.
- 2) J. M. Yunker and K. D. Dobbs, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 25714.

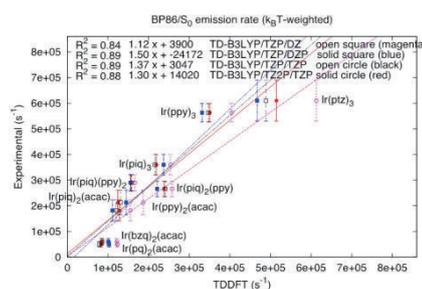


図2 9種類のIr錯体の輻射速度の計算値と実験値