

称号及び氏名	博士（理学）松下 武司
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 31 日
論文名	「材料設計のための理論的研究方法の開発」 －有機 EL および液晶材料の場合－
論文審査委員	主査 小関 史朗 副査 田中 富士雄 副査 寺岡 義博 副査 杉本 豊成 副査 麻田 俊雄

論文要旨

1. 遷移金属錯体の発光機構に関する相対論的研究

1-1. 序論

遷移金属錯体の励起状態に関する研究は、近年、様々な分野で注目を集めている。例えば有機 EL (Electroluminescence) の場合、燐光（三重項励起状態からの発光）を利用することができれば、従来の蛍光（一重項励起状態からの発光）素子の約 4 倍の高効率化が可能であるといわれている。しかしながら、一般に燐光はスピン禁制遷移であるため常温では観測することができず、励起エネルギーは無輻射遷移によって失活する。常温で強い燐光を発するためには、電子的励起状態間における強いスピン軌道相互作用(SOC)効果が必要であり、強い SOC を得るための最も一般的な手法は、遷移金属(Ir や Pt)錯体を利用することである。

一方、このような材料の電子状態や発光機構に関する理論的研究は、遷移金属錯体が多様な機能の本質を理解するというに加えて、材料の高機能化や設計といった実用的観点からも興味深い。燐光を理論的に解析するためには多重度の異なる電子状態間における相互作用を考慮する必要があり、相対論的效果が特に重要となる。これまでにもこのような遷移金属錯体に関する理論的研究は幾つか報告されているが、相対論的效果が考慮されていないために燐光の詳細な解析には至っていない。相対論的效果を効果的に考慮する手段として本研究では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した。そして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見出した。そこで次にこの手法をより大きな系、即ち、EL 材料に適用した。

本研究の目的は、遷移金属錯体における電子的励起状態からの失活過程、特に燐光の相対論的研究手法の開発である。そして各状態間における遷移確率を見積もり、燐光の特性を解析・予測する技術へと発展させる。以下の研究は相対論的手法を大きな系に適用した最初の研究例であり、今後の実用化、例えば有機 EL 材料設計等への応用が期待される。

1-2. 計算手法

基底関数には effective core potential (ECP)基底関数である SBKJC を用い、遷移金属原子に対しては f 軌道を、他の重原子に対しては d 軌道を追加した。励起状態の計算は multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法を用いて行い、得られた分子軌道を用いて second-order configuration interaction (SOC)波動関数を構築し、spin-orbit coupling (SOC) matrix を対角化することにより spin-mixed state を求めた。SOC matrix は、有効核電荷近似 (Z_{eff} 近似あるいは一電子近似) を用いて求めた。

1-3. 結果と考察

1) Pt 錯体のスピン軌道相互作用(SOC)効果

bis-[2-(2-thienyl)pyridine] platinum [Pt(thpy)₂]は、常温で強い燐光を示す錯体として知られている。Pt(thpy)₂ の各励起状態間における SOC constant を計算したところ 1200~2500 cm⁻¹と大きく、各三重項状態に一重項成分が混入することによって発光のための遷移モーメントが値を持つことが可能となる (表)。エネルギー的に低い3つの励起状態 (SM1,SM2,SM3) は T₁ の sublevel であり、最も低エネルギー状態である SM1 の遷移モーメントは非常に小さい。

一方、SM2 の遷移モーメントは SM1 より二桁大きい。これは、SM2 が S₃ 成分を有しており S₃-S₀間の遷移モーメントが 1.4 [eÅ]と大きいためである。同様の理由で SM3 も大きな遷移モーメントを有するが、他の2つの sublevel より高エネルギーであることから輻射遷移よりも SM1 や SM2 への無輻射遷移の方が早いと考えられる。

また SOC constant $\left\langle S_0(^1A) | H_{\text{so}} | T_1(^3A) \right\rangle$ が 179 cm⁻¹ と比較的小さいことから、T₁ の sublevel から基底状態への無輻射遷移の速度は遅いと考えられる。

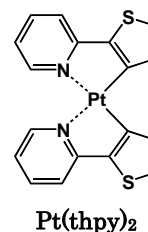


表 各 spin-mixed state 間における相対エネルギー ΔE [cm⁻¹]、遷移モーメント(TDM) [eÅ]および Character

	ΔE	TDM	Character		
SM0	0		S ₀ ¹ A[A] ^a	1.00 ^b	$\alpha\beta-\beta\alpha^c$
SM1	17231	0.0007	T ₁ ³ A[A]	0.61	$\alpha\beta+\beta\alpha$
			T ₂ ³ B[B]	0.25	$\alpha\alpha+\beta\beta$
			T ₃ ³ B[B]	0.13	$\alpha\alpha+\beta\beta$
SM2	17252	0.0940	T ₁ ³ A[B]	0.64	$\alpha\alpha+\beta\beta$
			T ₂ ³ B[A]	0.24	$\alpha\beta+\beta\alpha$
			T ₃ ³ B[A]	0.12	$\alpha\alpha+\beta\beta$
			S ₃ ¹ B[A]	0.01	$\alpha\beta-\beta\alpha$
SM3	17934	0.1335	T ₁ ³ A[B]	0.85	$\alpha\alpha-\beta\beta$
			S ₂ ¹ B[A]	0.14	$\alpha\beta-\beta\alpha$
SM4	18156	0.0853	T ₂ ³ B[B]	0.52	$\alpha\alpha-\beta\beta$
			T ₃ ³ B[B]	0.25	$\alpha\alpha-\beta\beta$
			S ₁ ¹ A[A]	0.22	$\alpha\beta-\beta\alpha$
			T ₂ ³ B[B]	0.42	$\alpha\alpha+\beta\beta$
SM5	19491	0.0039	T ₃ ³ B[B]	0.37	$\alpha\alpha-\beta\beta$
			T ₁ ³ A[A]	0.21	$\alpha\beta+\beta\alpha$
			T ₂ ³ B[A]	0.50	$\alpha\beta+\beta\alpha$
			T ₃ ³ B[A]	0.27	$\alpha\beta+\beta\alpha$
SM6	19948	0.1952	S ₂ ¹ B[A]	0.14	$\alpha\beta-\beta\alpha$

^aAdiabatic components. ^bWeights of adiabatic states. ^cSpin functions.

2) 発光の遷移確率

Fermi's Golden rule に基づくと、異なる状態間における遷移確率は次式で定義される。

$$P_{i0} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \left| \langle \Psi_i^0 | \mu | \Psi_0^m \rangle \right|^2 \rho(\Psi_0^m) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \left(\chi_0^i \langle \Phi_i | \mu | \Phi_0 \rangle \chi_m^0 \right)^2 \rho(\Psi_0^m)$$

\hbar : プランク定数

$|\Psi_i^m\rangle$: 状態波動関数 (i, m はそれぞれ spin-mixed state, 振動状態の index)

$|\Phi_i\rangle |\chi_m^i\rangle$: 電子波動関数と振動波動関数

$\rho(\Psi_0^m)$: 終状態の電子密度

発光の場合、 $\rho(\Psi_0^m)$ は同じであるので、本研究では各 spin-mixed state からの発光の遷移確率を以下の積分値を用いて議論した。

$$I_{0m}^{i0} = \left(\chi_0^i \langle \Phi_i | \mu | \Phi_0 \rangle \chi_m^0 \right)$$

SM1 からの遷移確率 I_{0m}^{10} は 1.0×10^{-4} [eÅ]、SM2 からの遷移確率 I_{0m}^{20} は 3.0×10^{-2} [eÅ] と

見積もられ、両状態のエネルギー差が小さいことから遷移確率の大きい SM2 からの発光が予想される。これは、過去に提案されている発光機構と一致しており、また SM2 を始状態とした場合の発光エネルギー (0-0 遷移: 17533 cm^{-1}) も実験値 ($\lambda_{\text{max}} = 17200 \text{ cm}^{-1}$) と極めて良く一致することが明らかとなった。以上、**Pt(thpy)₂** の励起状態は主に SM2 からの輻射遷移によって失活すること、そして SM2 の主成分が T₁ であることから、この遷移が”燐光”であることを理論的に明らかにした。

一般に有機 EL における励起子生成過程では、1 つの一重項に対して 3 つの三重項が生成すると考えられており、蛍光、燐光を利用した素子の内部量子効率の上限はそれぞれ 25%、75%となる。しかしながら、項間交差によって一重項励起子を素早く三重項励起子に変換し全ての励起子を燐光として発光させることができれば、内部量子効率 100%も可能である。**Pt(thpy)₂** の場合も各励起状態間における SOC constant が大きいことから、素子構造の最適化等によって更に高効率化できると考えられる。

3) Pd 錯体の相対論的解析結果

同様の手法を用いて **Pd(thpy)₂** の解析を行った結果、遷移確率は大きいものでも 2.9×10^{-3} [eÅ]程度であり、常温での燐光発光は困難であると予想した。実験によっても、**Pd(thpy)₂** の燐光は極低温でのみ観測可能であることが明らかにされている。

4) Ir 錯体の相対論的解析結果

tris-(2-phenylpyridine)Iridium [Ir(ppy)₃]を同様の手法を用いて解析し、励起状態からの失活過程を明らかにした。*facial*体の燐光は、T₁の sublevel (SM3 および SM5) からの輻射遷移であることを見いだした。一方、*meridional*体が室温で発光しない原因は、基底状態と三重項励起状態間における SOC constant が大きい (>850 cm⁻¹) ためである。

1-4. 結論

Pt、Pd および Ir 錯体の発光機構に対する相対論的研究を行い、断熱近似を用いた従来法では不可能であった燐光の解析を行った。各励起状態からの遷移確率を見積もることによって、発光の始状態や燐光（または蛍光）の特性を予測するための技術を開発した。今後、新しい材料の設計や合成前の物性予測等に活用されることが期待される。

2. 液晶主骨格の分子間相互作用エネルギーに関する理論的研究

2-1. 序論

分子間の微弱な相互作用に関する研究は様々な分野で興味を持たれている。一方、近年の液晶ディスプレイの高機能化に伴い、液晶化合物に要求される特性は益々高くなりつつある。この様な観点から、新規材料を設計する際に機能・物性を予測する試みも数多く、例えば、分子軌道計算を用いた誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) や屈折率異方性 (Δn) の解析・予測技術は既に実用化されている。 $\Delta\epsilon$ は駆動電圧の低下、 Δn は視野角および液晶セルの厚さに関する光学物性である。一方、液晶の応答速度を改善する上で粘度は特に重要な物性であるが、2分子以上を考慮した分子軌道計算や分子動力学計算を行う必要がありその解析は容易ではない。原理上、分子間の弱い相互作用（特に分散力）を解析するためには、動的電子相関補正と大きな基底関数を考慮した高精度な計算が必要であり、これまでこの様な研究の対象はごく小さい分子に限られてきた。

本研究の目的は、液晶分子間に働く相互作用エネルギーを理論的に解析し液晶の材料設計に応用することである。計算したエネルギーをいくつかのエネルギー項に分割するとともに、実測した粘度と比較しその関係を明らかにした。

2-2. 計算手法

液晶化合物二量体の幾何学的構造および相互作用エネルギーの計算は、MP2法を用いて求めた。基底関数には 6-31G(d)を用い、基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)は counterpoise法を用いて補正した。

2-3. 結果と考察

biphenyl系液晶化合物の場合、二量体が最安定となる配置は、分子間の phenyl 環が互いに平行となる anti-parallel 型配置であり、この時の分子間相互作用エネルギー (ΔE_{MP2})の

引力項の主成分は分散エネルギー(E_{disp})である。一方、phenyl 環を dimethylene でつないだ bibenzyl 二量体の場合、dimethylene 間の立体反発によって分子間距離は増加するが、 ΔE_{MP2} は低下しない。bibenzyl 二量体の引力項の主成分は静電エネルギー(E_{elec})であり、分子間の phenyl 環が互いに T 型配置であることから、大きな ΔE_{MP2} の原因が四極子相互作用であることを見出した。二量体計 8 種の ΔE_{MP2} を計算し粘度の測定値と比較し、良い相関関係を見出すことができた。

2-4. 結論

液晶化合物二量体の分子間相互作用エネルギー(ΔE_{MP2})を解析するとともに、 ΔE_{MP2} と粘度の相関関係を見出した。さらに、液晶主骨格の違いによる粘度への影響を相互作用エネルギーおよび分子配向の観点から考察した。この理論的考察は、すでに実用化されている $\Delta\epsilon$ や Δn 解析技術と共に粘度を解析・予測するための新しい技術として活用されることが期待される。

審査結果の要旨

本論文は、有機 Electroluminescence 素子(OELD)および液晶の材料設計を行う場合に有効な理論的研究手法を提案したものである。この分野における理論的研究の手法はまだ確立しておらず、本研究は有効な研究手法を提案するとともに、今後の材料設計の分野における理論研究の指針に示唆を与えるものである。特に、OELD の燐光過程について相対論的効果のひとつであるスピン軌道相互作用効果を考慮して研究を行い、燐光過程を用いた材料設計に対して重要な知見を与えることができたことは注目に値し、今後の発展が期待される。

1. 有機ELの材料分子の設計

OELD の発光過程を理論的に解析するためには、材料分子の電子的励起状態を適切に記述するとともに発光を促す要因を明らかにする必要がある。従来の OELD では発光過程として蛍光が用いられてきたが、電気的励起によって実際には三重項励起状態が 75%生成するために燐光を用いた方が高い発光効率が期待できる。特に高速な項間交差が起これば、蛍光の場合の約4倍の発光効率が期待できる。従来の理論研究では、断熱近似を用いた手法が用いられており、蛍光過程は説明できるが燐光過程を記述することはできなかった。本研究では、断熱近似を越えてスピン軌道相互作用効果を見積もることにより三重項状態からの燐光過程を詳細に解析した。

最初に、橙色（低エネルギー）の燐光で知られている白金錯体について研究を行い、白金錯体の発光メカニズムを明らかにするとともに、対応するパラジウム錯体が発光しない原因についても明らかにした。次に緑色（高エネルギー）の燐光を発するイリジウム錯体について同様な理論的解析を行い、発光メカニズムを明らかにし、配位子である有機分子の置換による発光効率の向上、青色シフトおよび赤色シフトの可能性についても考察した。また、構造異性体による発光過程の相違の要因について考察している。このような研究は OELD デバイスの実用化を行う上で大きな役割を果たすと考えられ、今後の発展が強く望まれる。さらにこの研究で提案した手法の有用性およびその信頼性を明らかにした点も注目に値する。

2. 液晶の分子設計

液晶の表示性能は分子集合体の外部電場に対する応答速度に強く依存する。分子集合体の理論的研究手法はまだ確立されておらず、いくつかの手法が提案され、その有用性が多数の研究グループによって検討されている段階である。本研究では、分子間の微弱な相互作用に着目した。液晶分子の骨格となる一連の分子について電子相関効果を取り入れた理論手法を用いて分子間に働く相互作用エネルギーを求め、液晶の応答速度を決める重要な物性である粘度との関係性を見出した。また相互作用エネルギーをいくつかのエネルギー項に分割し、それらと液晶ディスプレイの駆動電圧の低下を導く誘電率異方性や視野角および液晶セルの厚さを決定する屈折率異方性とを関連づけることで、高機能な液晶分子の設計に応用した。

以上の成果を鑑み、学位論文審査委員会は、学位論文の審査ならびに最終試験の結果から、申請者に対して博士(理学)の学位を授与することを適当と認める。