

1E08

分子動力学シミュレーションによる π 共役系高分子 PPV の

励起移動ダイナミクス

(名大院・工¹, テキサス大学²) ○山田 篤志¹, Peter J. Rossky²

【序】 電界発光や半導体の性質を持つ π 共役系ポリマーは有機デバイス材料として注目されており、その中の代表的な分子の PPV (poly-p-phenylenevinylene) (図 1) は多くの研究・開発が行われてきた。このポリマーは光の吸収によりエキシトン(励起電子とホールペア)を生成し、 π 共役鎖上を移動する。この励起エネルギー移動のメカニズムの

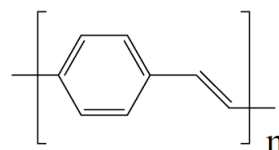


図 1 PPV

解明は学術的な分野においても興味深い。従来研究されてきた励起エネルギー移動反応は、光合成の光捕集系 LH2 のような発色団が空間的に明確に分離された系で議論されてきた。一方、PPV ではポリマー鎖のコンフォメーションが熟揺らぎし、特にベンゼン環同士をつなぐ一重結合に大きなねじれを生じる。このねじれにより π 共役が切断され、長いポリマー鎖が”subunit”と呼ばれるいくつかのブロックに分離される。この subunit が一つの発色団として機能しポリマー鎖上の subunit 間で励起エネルギーの incoherent なホッピング移動が起こるといふメカニズムが提案されている。これは従来の系とは異なる新しいタイプの励起エネルギー移動と考えられている。しかしながら、この”subunit”は曖昧な概念である上に、分子構造の特にダイナミクスを考慮した描像は明らかにされていない。本研究では、PPV の電子励起状態の分子動力学シミュレーションを実行することにより、励起エネルギー移動の描像および π 共役ポリマーの分子運動との相関を解析する。

【計算】 PI/QCFF 法を用いて第一励起状態のシミュレーションを行った。この方法では、 π 電子に対しては半経験的な分子軌道計算を行い、 σ 電子には経験的ポテンシャル関数を適用する。励起状態の計算には CIS 法を用いた。真空中の 20 unit(20 個のベンゼン環)の PPV (原子数 278)を用意し、電子基底状態による常温での平衡化を 20 本の軌跡に対して行った後、第一励起状態の計算を NVE アンサンブルでそれぞれ 500 fs 行った。

【結果】 PPV の励起状態の軌跡から 4 種類の典型的なエキシトンの振る舞いが得られた。図 2 にその典型例を示す。

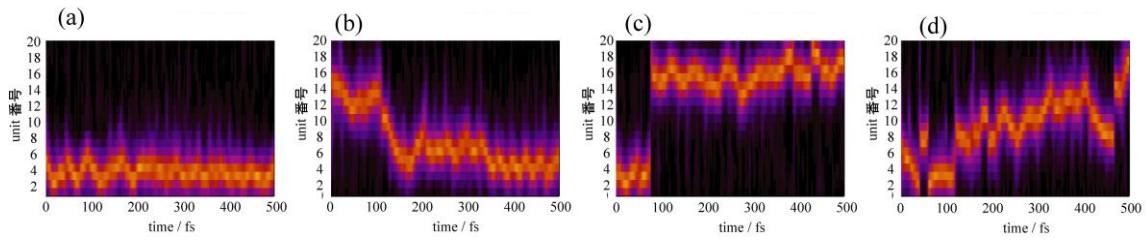


図 2 励起後 500 fs のエキシトン(赤・紫色部分)の時間発展の例。横軸は時間(fs)、縦軸はポリマーの unit 番号。

(a)の例ではエキシトンが同じ位置に留まっているが、(c)ではある位置から別の位置へ突然エキシトンがジャンプした。これまでモデルとして考えられてきた subunit 間のエキシトンの遷移が、分子シミュレーションにより同様な振舞が再現された。(b)ではエキシトンが連続的にポリマー上を移動した。(d)では、エキシトンの連続的な移動と不連続なジャンプの組み合わせによる振る舞いが見られた。このように、ポリマー上のエキシトンのダイナミクスは、subunit 間のホップ機構に加えて、subunit そのものが時間依存してポリマー上を移動する機構の2つのメカニズムがあることが得られた。特に後者の subunit、すなわち発色団そのものの領域が時間依存するという励起エネルギー移動のメカニズムは、従来のように発色団をある分子に固定した描像とは異なる。

エキシトンの領域とポリマーのコンフォメーションとの相関を調べるため、図 3(a)に縦軸をポリマーのユニット番号としてエキシトンの領域(ピンク色)とベンゼン環の間の一重結合のねじれ角(白色：平面に近い状態($\cos\phi \geq 0.92$)、青色：ねじれた状態($\cos\phi < 0.92$))を示す。エキシトン領域は概ねポリマーの平面部分にあることが得られた。

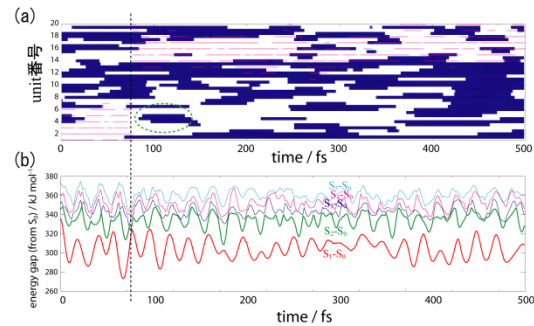


図 3

これより、subunit はポリマー上の平面領域に相当することが確認でき、さらにその領域に生成されたエキシトンが熱揺らぎによる平面領域の変化とともに移動する描像が得られた。また、約 80 fs での不連続なエキシトンのジャンプ前後において、ジャンプ前のエキシトン領域に生じた捻じれたコンフォメーション(点線の緑色の丸で囲まれた青色部分)により、他の平面領域へエキシトンがジャンプしていることが得られた。図 3(b)に各励起状態と基底状態とのエネルギーギャップの時間発展が示されている。ジャンプの起きた 80 fs では、 S_2 と S_1 が接近しポテンシャル交差が起きていることがわかる。この時に電子状態の性質が変わりエキシトンの領域が変化していることが得られた。